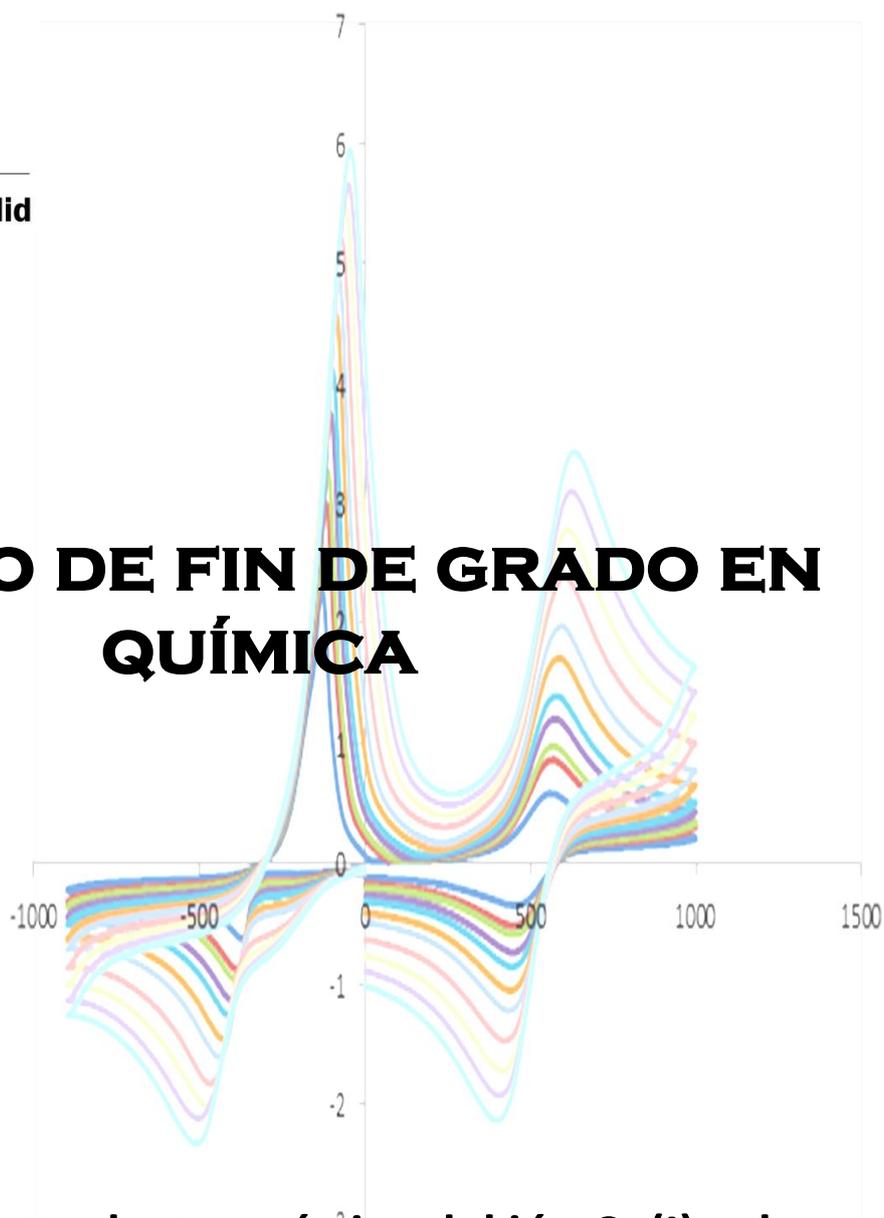




**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

# **TRABAJO DE FIN DE GRADO EN QUÍMICA**



**Comportamiento electroquímico del ión Cu(I) sobre electrodo de Platino en el DES (“Deep Eutectic Solvent”) Cloruro de colina- Urea 1:2**

**Autora: Ana Casado Pascual**

**Tutores: Enrique Barrado  
Yolanda Castrillejo**



**ÍNDICE**

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
<b>2.</b>	<b>EQUIPOS Y REACTIVOS</b>	<b>11</b>
<b>2.1.</b>	Equipos	11
<b>2.2.</b>	Electrodos	12
<b>2.3.</b>	Circuito de gases	12
<b>2.4.</b>	Densidad	12
<b>2.5.</b>	Contenido en H <sub>2</sub> O	13
<b>2.6.</b>	Reactivos	14
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>15</b>
<b>4.</b>	<b>PROCEDIMIENTOS</b>	<b>16</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>17</b>
<b>5.1.</b>	Propiedades físico-químicas del disolvente	17
<b>5.2.</b>	Campo de electroactividad del electrodo de Pt en el DES ChCl-Urea	18
<b>5.3.</b>	Estudio cualitativo de los sistemas del Cu	20
<b>5.4.</b>	Estudio cuantitativo de los sistemas del Cu	22
<b>5.4.1.</b>	Voltamperometría de onda cuadrada (Square Wave Voltammetry, SWV)	22
<b>5.4.2.</b>	Voltamperometría cíclica	25
<b>5.4.3.</b>	Simulación de voltamperogramas	31
<b>5.4.4.</b>	Semiintegral de convolución. CPSV	34
<b>5.4.5.</b>	Cronoamperometría	41
<b>5.4.6.</b>	Cronopotenciometría	44
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>47</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>50</b>
<b>8.</b>	<b>ANEXO</b>	<b>51</b>





---

## Comportamiento electroquímico sobre electrodo de Platino del ión Cu(I) en el DES (“Deep Eutectic Solvent”) Cloruro de colina- Urea 1:2

---

Ana Casado Pascual

**Tutores:** E. Barrado, Y. Castrillejo.

**Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Paseo de Belén 7. 47011. Valladolid. ebarrado@qa.uva.es**

---

### Resumen

Se estudia el comportamiento electroquímico del Cu(I) sobre electrodo de Pt en el DES (Deep Eutectic Solvent) Cloruro de colina-Urea 1:2 a 333,15 K mediante voltamperometría de onda cuadrada (SWV), voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría convolutiva de potencial (CPSV), cronoamperometría (CA) y cronopotenciometría (CP).

La oxidación del Cu(I) a Cu(II) tiene lugar mediante un proceso reversible o cuasi-reversible (dependiendo de las condiciones de trabajo), produciéndose el intercambio electrónico entre especies en disolución, sin que existan reacciones químicas acopladas a la etapa de transferencia de carga, ni fenómenos de adsorción, siendo los coeficientes de difusión de las especies Cu (I) y Cu (II) comparables.

Se han determinado, por primera vez en este medio, los valores de la constante de velocidad intrínseca de transferencia de carga  $k^0$ , del coeficiente de transferencia de carga  $\alpha$  y la energía de activación mediante simulación de los voltamperogramas cíclicos, análisis logarítmico de las curvas convolucionadas y aplicación del método de Gauss-Newton. Asimismo se ha determinado el coeficiente de difusión (D) mediante CV, CP y CA.

**Keywords** Cooper, DES, Electrochemical behavior, Diffusion Coefficient, Kinetic parameter

### Abstract

Electrochemical oxidation of Cu(I) at platinum electrodes in the DES (Deep Eutectic Solvent) Choline chloride- Urea 1:2 at 333,15 K, has been studied by square wave voltammetry (SWV), cyclic voltammetry (CV), convolutive sweep voltammetry (CPSV), chronoamperometry (CA), and chronopotentiometry (CP).

The electro-oxidation of Cu (I) to Cu (II) takes place in a reversible or quasi-reversible electrochemical mode, depending on the work conditions. Interchange of the electron were between solutions species, there are not chemical reactions coupling to the charge transfer step, neither adsorption process, being similar the diffusion coefficients of the Cu (I) and Cu (II).

The intrinsic rate constant of charge transfer,  $k_0$ , the charge transfer coefficient, and the activation energy have been calculated for the first time in the mentioned ionic liquid, by simulation of the cyclic voltammograms, logarithmic analysis of the convoluted curves and from the steady-state current potential curves by applying the Gauss-Newton non-linear square method. The diffusion coefficient (D) has been also calculated by CV, CP and CA.



## 1.-INTRODUCCIÓN

El término DES (Deep Eutectic Solvents) fue introducido por primera vez en 2003 por Abott et al. [1] y hace referencia a una mezcla de dos o más componentes que forman un eutéctico caracterizado por un punto de fusión mucho menor que el de cada uno de sus elementos por separado [2].

Normalmente estos disolventes están constituidos por una sal de un haluro, generalmente cloruro de colina (ChCl), y un donador de enlaces de hidrógeno que en gran parte de los casos es la urea (Fig. 1).

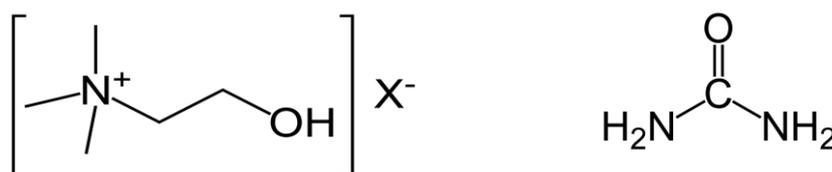


Figura 1: Haluro de N,N,N, trimetiletanolamonio ( $X = \text{Cl}$ ) y Urea

El creciente desarrollo de los DES en las últimas décadas ha permitido aumentar su campo de aplicación y desplazar a los disolventes orgánicos tradicionales debido a la necesidad de crear alternativas ecológicas y respetuosas con el medio ambiente, minimizando así los efectos contaminantes y perjudiciales para la salud que conllevan determinados procesos químicos [3].

### 1.1.-Historia de los DES

El fenómeno de los DES fue iniciado, como ya se ha indicado, por Abbot et al [1] con el estudio de una mezcla de cloruro de colina (ChCl) y urea, cuyos puntos de fusión son  $302^\circ\text{C}$  y  $133^\circ\text{C}$ , respectivamente, comprobando que, para una proporción 1:2 de los mismos, se obtenía el eutéctico correspondiente cuyo punto de fusión es  $12^\circ\text{C}$ . (Fig.2).

La formación de este líquido homogéneo se debe a la capacidad de la urea para formar enlaces de hidrógeno con los aniones cloruro de la colina, produciendo un enorme descenso del punto de fusión (Fig. 3).

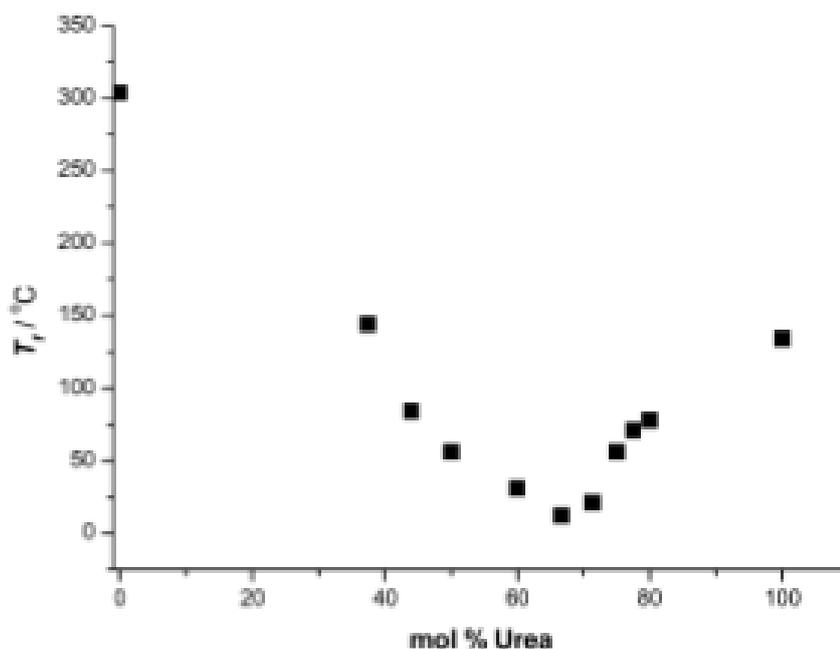


Figura 2. Puntos de fusión para una mezcla de cloruro de colina/urea en función de la composición.

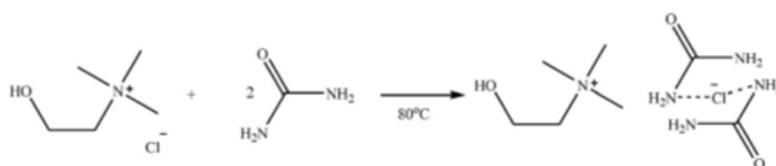


Figura 3. Deep Eutectic Solvents mediante interacción con enlaces de hidrógeno.

Las propiedades que presentan estos disolventes se asemejan a las de los líquidos iónicos (ILs), pues del mismo modo suponen una alternativa eficaz a los disolventes convencionales debido su baja presión de vapor y no inflamabilidad, entre otras, lo que les sitúa dentro del ámbito de la llamada “Química verde” [3].

Sin embargo, los Deep Eutectic Solvents suponen una opción mucho más barata, segura y presentan notables ventajas entre las que destacan un menor punto de fusión, mayores posibilidades de combinación y composición [2] y una menor toxicidad, especialmente aquellos DES derivados del ChCl [3], lo que les sitúa además dentro del novedoso concepto de NADES (Natural Deep Eutectic Solvents), introducido por Choi et. al y que hace referencia a aquellos eutécticos sintetizados a partir de sustancias tales como aminoácidos, azúcares, componentes celulares, ácidos orgánicos y derivados de colina, principalmente [4].

Debido a los enlaces de hidrógeno presentes, estos fluidos poseen unas propiedades disolventes inusuales e interesantes, comparado con los con disolventes orgánicos comunes o incluso con los líquidos iónicos [1], pues son capaces de disolver un gran número de óxidos metálicos, presentando una alta solubilidad de los mismos.

Todo esto, sumado a su alta conductividad, viscosidad y tensión superficial, hace posible su uso en numerosas aplicaciones dentro del ámbito de la electroquímica y reacciones en las que está implicada la transferencia de electrones [2].

**Conductividad iónica:** La conductividad de los disolventes se ve ampliamente influida por la viscosidad [2] y la temperatura [1]. Los DES son disolventes altamente viscosos en comparación con los ILs, lo que dificulta la movilidad de las especies iónicas disociadas en el seno del líquido haciéndolos, por tanto, mucho menos conductores. Sin embargo, si se compara con un disolvente orgánico tradicional o con disoluciones acuosas (Tabla 1)[2], los Deep Eutectic Solvents pueden considerarse unos excelentes conductores, sobre todo al ir aumentando la temperatura[1] (Fig. 4).

*Tabla 1.- Conductividad de algunos DES*

Conductivity of some DESs, ILs and organic solvents.

Solvent system	Conductivity (mS cm <sup>-1</sup> )
ChCl:Urea (1:2 M ratio)	0.75 (25 °C)
ChCl:Ethylene glycol (1:2)	7.61 (25 °C)
ChCl:Glycerol (1:2)	1.05 (25 °C)
ChCl:Malonic acid (1:1)	0.55 (25 °C)
ChCl:CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (1:3)	0.55 (30 °C)
ChCl:ZnCl <sub>2</sub> (1:2)	0.06 (42 °C)
ZnCl <sub>2</sub> :Urea (1:3.5)	0.18 (42 °C)
Ethylammonium chloride:Acetamide (1:1.5)	0.688 (40 °C)
EMC:Ethylene glycol (1:3)	5.429 (25 °C)
EMC:Glycerol (1:3)	0.602 (25 °C)
MPB:Ethylene glycol (1:3)	1.092 (25 °C)
MPB:Glycerol (1:3)	0.062 (25 °C)
[EMIM][N(Tf) <sub>2</sub> ]	8.4 (25 °C)
[BMIM][N(Tf) <sub>2</sub> ]	3.9 (25 °C)
[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	13.0 (25 °C)
[EMIM][PF <sub>6</sub> ]	5.2 (25 °C)
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	1.5 (25 °C)
Acetone	0.02 (20 °C)*
Ethanol	1.345 × 10 <sup>-6</sup> (25 °C)*

EMC: N,N-diethyl ethanol ammonium chloride, MPB: methyl triphenyl phosphonium bromide, [EMIM]: 1-ethyl-3-methylimidazolium, [BMIM]: 1-butyl-3-methylimidazolium, [N(Tf)<sub>2</sub>]: bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, BF<sub>4</sub>: tetrafluoroborate, PF<sub>6</sub>: hexafluorophosphate.

**Puntos de fusión:** Los DES se caracterizan por tener puntos de fusión mucho menores que los de sus componentes por separado.

El punto de fusión depende del grado de interacción que se produzca entre la pareja anión-donador de hidrógeno y los cambios entrópicos que suponga la formación de una fase líquida.

**Densidad:** La mayoría de estos disolventes poseen una densidad superior a la del agua, generalmente superiores a  $1,3 \text{ g/cm}^3$ .

**Viscosidad:** Como se aprecia en la Fig. 4, la viscosidad de los DES es altamente elevada a temperatura ambiente y decrece cuando esta aumenta.

Para la mayoría de sus aplicaciones como disolventes, es preferible una baja viscosidad de los mismos, lo que supone fijar unas condiciones térmicas por encima de los  $50^\circ\text{C}$ .

La viscosidad viene determinada por los enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas además de la naturaleza de sus componentes y proporciones en las que estos se encuentren [3].

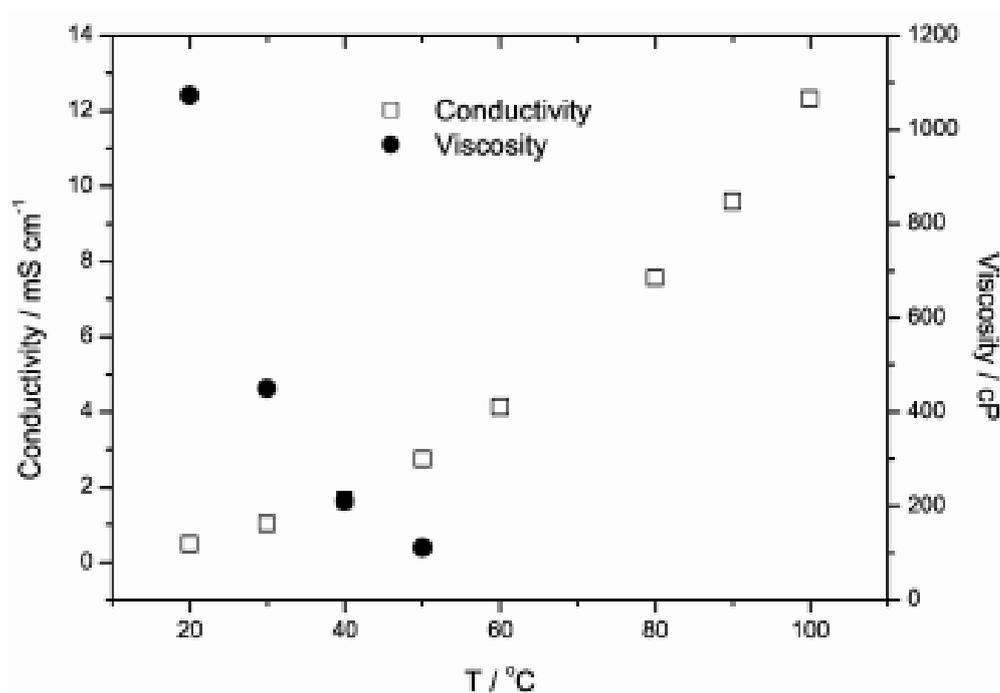


Figura 4. Conductividad y viscosidad para una mezcla 1:2 de ChCl:Urea en función de la temperatura.

## EQUIPAMIENTO Y REACTIVOS

### 2.1 Equipos

En la Figura 5 se observa el puesto de trabajo electroquímico, que consta de:

**-Medidas electroquímicas:** El equipo usado para la adquisición de datos fue un potencióstato EG&G Par Model 273 A, controlado por un software PAR EG&G M270 4,6.



Ordenador conectado mediante tarjeta GPIB que permite el control del potencióstato y el tratamiento de los datos mediante los siguientes programas :

- ✓ Echem software PAR EG&G M270 4,6. Model 271
- ✓ Cool Kinetics Analysis software 1.00.
- ✓ Condecom 2000 CV System version 1.20 EG&G Instrument.
- ✓ Excel 2010.

Figura 5.-Equipamiento electroquímico

El sistema se completa con un termostato Tamson TC3, un agitador magnético Agimatic selecta y sistema para burbujeo de nitrógeno

### Celda de trabajo:



La celda electroquímica utilizada ha sido una celda Metrohm 6.1415.150 de vidrio Pirex. Su capacidad es de 25,0 ml y consta de dos partes bien diferenciadas:

*Cuerpo inferior:* de vidrio y doble pared. La parte interior es la sección que alojará la disolución de estudio, mientras en la parte exterior se produce la circulación del líquido refrigerante o calefactor.

Figura 6.-Celda de trabajo

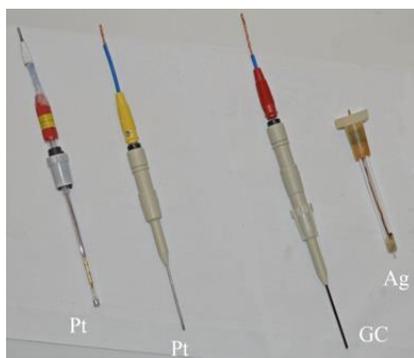
*Cuerpo superior o tapa de celda Metrohm:* consta de varios orificios, donde se colocan los tres electrodos necesarios (electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contra-electrodo) y el tubo de entrada para nitrógeno, que proporciona la atmósfera inerte.

La Figura 6 muestra la parte inferior de la celda, con disolución de Cu(I) en el DES.

## 2.2 Electroodos

*Electrodo de referencia:* Como electrodo de referencia se usó un hilo de Plata. Frente a él están referidos todos los potenciales de este trabajo. La elección del mismo se basa en su estabilidad con el tiempo, pues hay una evolución mínima del potencial incluso después de varias horas de utilización.

*Contra-electrodo:* Se utilizó un electrodo cilíndrico de Platino Amel Type 10 805 3019, con una superficie en forma de corona, de  $0.64 \text{ cm}^2$ .



*Electrodo de trabajo:* Se trata de un electrodo de Platino, de 2 milímetros de diámetro, del que se sumergen 3-7mm en la disolución.

También se empleó como electrodo de trabajo para determinadas experimentaciones carbono vitrificado, igualmente de 1 mm de diámetro (Fig. 7).

Figura 7.- Electroodos

## 2.3 Circuito de gases

Durante los experimentos se mantuvo atmósfera inerte de nitrógeno en la celda.

El circuito empleado consistió en un tubo que conectaba la bombona con el interior de la celda, controlando el flujo de entrada a la celda mediante un manómetro.

## 2.4.-Densidad

Para la medida de la densidad y la viscosidad se empleó el viscosímetro de rotación "Stabinger SVM 3000 de Anton Paar" (Fig. 8).

La densidad se determina en una celda equipada según el principio de medición de tubo en "U".

La celda de medida de la viscosidad contiene un tubo en rotación con velocidad constante, el cual se basa en el principio de Couette.



En la muestra, que se encuentra llenando ese tubo, flota el rotor de medición con un imán integrado. Debido a la baja densidad del rotor, este se mantiene centrado mediante la fuerza centrífuga. El rotor flotando libremente no requiere ningún rodamiento, y por tanto, no hay fricción.

Figura 8.- Viscosímetro "Stabinger SVM 3000 de Anton Paar"

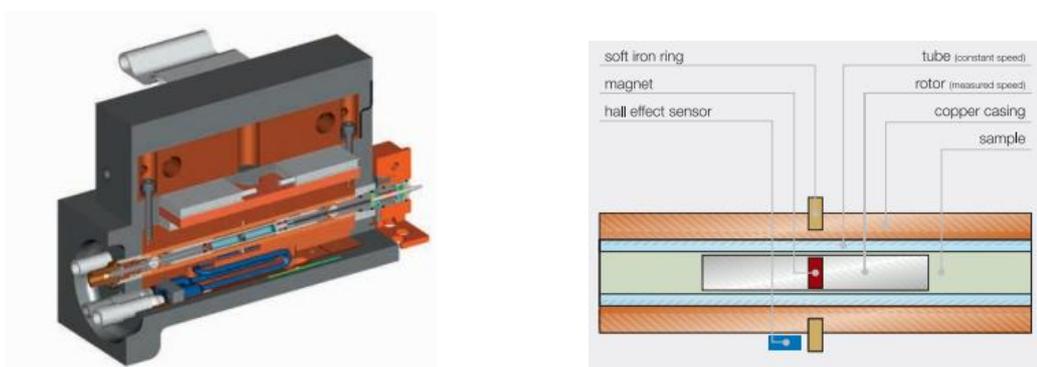


Figura 9.- Interior y funcionamiento del viscosímetro Stabinger SVM 3000 de Anton Paar

El rotor estabiliza su velocidad poco después de que la medición haya comenzado, lo que viene determinado por el equilibrio entre el efecto de frenado de la corriente inducida y las fuerzas propulsoras de cizallamiento de la muestra, dando el valor de la viscosidad dinámica (Fig. 9).

## 2.5.-Contenido en agua

Para determinar la cantidad de humedad presente en nuestro DES se empleó el método de Karl Fischer usando para ello el equipo "C20 Coulometric KF Triator de Mettler Toledo" que se muestra en la Figura 10.



Figura 10.- C20 Coulometric KF Triator de Mettler Toledo

## 2.6 Reactivos

*CuCl*: Carlo Erba Rf 99%, Cas: 47605.

*Cloruro de colina*: Sigma- Aldrich,  $\geq 98\%$ , C7527.

*Urea*: Sigma-Aldrich, U5378.

**Disolvente:** Atendiendo al diagrama de la Figura 2 en el que se establecen los diferentes puntos de fusión para una mezcla cloruro de colina/urea en función de la composición, se prepara una mezcla en proporciones 1:2. Para ello se toman 9.7986 g cloruro de colina y 19.5982 g de urea (masa total 29.3958 g, cuyo punto de fusión se encuentra en 12°C según Abbott). Se mezclan y homogeneizan adecuadamente los dos sólidos en un recipiente de ámbar (por su resistencia a la fotosensibilidad) y posteriormente se mantiene durante unas horas en una estufa cuya temperatura es de 70°C, hasta que se forma el líquido completamente homogéneo.

### Disolución de trabajo:

A la disolución del disolvente se le añaden 0,1606 gramos de CuCl, consiguiendo una disolución de concentración 0,055186 mol/Kg en cobre (I).

### 3. OBJETIVOS

#### Objetivos de aprendizaje

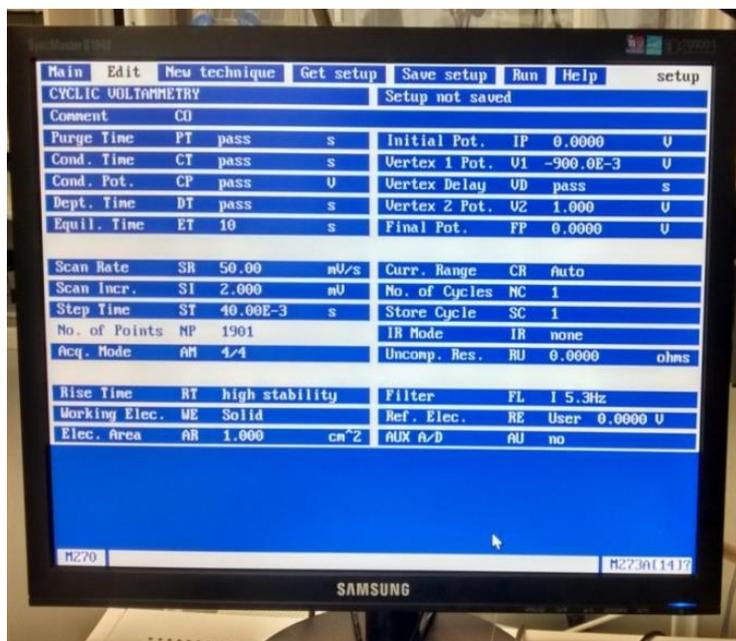
1. Inferir el comportamiento de los DESs (Deep Eutectic Solvents):
  - 1.1. Examinar las propiedades físico-químicas de la mezcla ChCl-Urea 1:2
  - 1.2. Preparar disoluciones de iones en el DES en atmósfera inerte.
  - 1.3. Adquirir datos mediante Técnicas Electroquímicas: voltamperometría cíclica (CV), convolución de los voltamperogramas (CPSV), voltamperometría de onda cuadrada (SWV), cronopotenciometría (CP), cronoamperometría (CA).
  - 1.4. Analizar e interpretar los datos.

#### Objetivos científicos

1. Determinar la ventana electroquímica del DES sobre electrodos de Pt.
2. Estudiar el comportamiento electroquímico de los sistemas del Cu en el DES cloruro de colina-urea:
  - 2.1. Determinar el coeficiente de difusión del Cu (I) en el DES, estudiando el efecto de la temperatura.
  - 2.2. Determinar el coeficiente de transferencia de carga, la constante de velocidad de intercambio de electrones y la energía de activación del sistema
  - 2.3. Con los datos electroquímicos determinar la reversibilidad del sistema.

#### 4. PROCEDIMIENTOS

Se introducen en la celda entre 3 y 4 gramos de la disolución de trabajo, el agitador magnético y se pone la tapa. Se colocan los electrodos que se conectan al potenciostato y el tubo para el paso de nitrógeno y se establece la temperatura de trabajo mediante el



termostato. Se hace pasar nitrógeno durante media hora y se mantiene agitación antes de comenzar a trabajar, con el objeto de conseguir eliminar la mayor parte de oxígeno que pueda contener la disolución, y trabajar en atmósfera inerte, importante para evitar reacciones secundarias. Una vez que la celda alcanza las condiciones fijadas, se puede comenzar a trabajar.

Figura 11.- Menú del "Echem PAR EG&G M270"

El software empleado para la obtención de datos fue el "Echem PAR EG&G M270", como se ha indicado previamente. El programa permite el desarrollo de diferentes técnicas electroquímicas, así como la variación de los diferentes parámetros implicados en cada una de ellas como se ve en la Figura 11 para el caso de la CV. Un menú de fácil manejo permite fijar las variables deseadas para la obtención de las correspondientes gráficas según la técnica empleada.

Se dispone también de software de tratamiento de datos:

COOL KINETCS que permite seleccionar el modelo (reversible, cuasi-reversible, EQ, QEQ, etc.) al que se supone se ajustan los voltamperogramas cíclicos experimentales. Mediante las ecuaciones apropiadas intenta ajustar el modelo teórico al experimental mediante sucesivas iteraciones para finalmente generar diferentes parámetros cinéticos:  $k^0$ ,  $\alpha$ , etc.

CONDECON 2000 CV System version 1.20. Este programa realiza la convolución de los voltamperogramas generando los correspondientes neopolarogramas, a partir de los cuales calculamos también parámetros cinéticos mediante hojas de cálculo desarrolladas al efecto.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Propiedades físico-químicas del disolvente

#### a.-Densidad:

Se realizó la medida a diferentes temperaturas y por duplicado, en un rango comprendido entre los 40 y los 80 °C determinando que la variación existente entre la temperatura y el valor de la densidad del DES era de forma lineal, como se puede ver en la Figura 12 y en la Tabla 2.

Tabla 2.- Datos de la densidad a diferentes temperaturas para cloruro de colina/urea 1:2

T/C	T/K	$\rho$ / g.cm <sup>-3</sup>
40	313	1,1965
40	313	1,1965
50	323	1,1911
50	323	1,1911
60	333	1,1859
60	333	1,1858
65	338	1,1833
65	338	1,1834
70	343	1,1806
70	343	1,1806
80	353	1,1754
80	353	1,1754

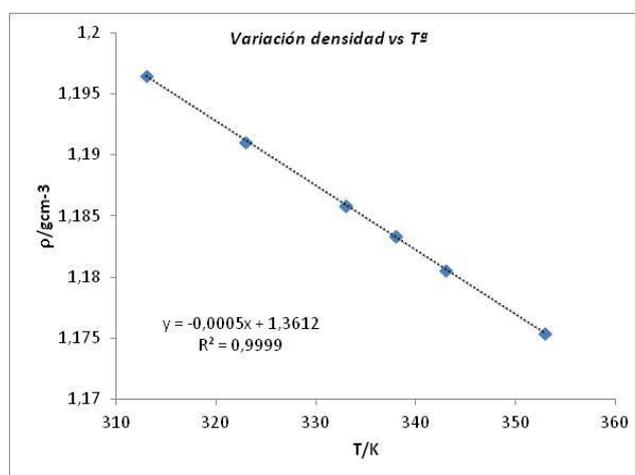


Figura 12.- Variación lineal de la densidad frente a la temperatura para el DES cloruro de colina/urea 1:2

#### b.-Viscosidad:

Como en el caso de la densidad, se tomaron los datos, por duplicado y en un rango entre 40-80°C. Los resultados se reflejan en la Figura 13 y la Tabla 3.

Como se puede observar en la gráfica, la variación sigue una tendencia prácticamente exponencial

Tabla 3.-Valores de la viscosidad a diferentes temperaturas del cloruro de colina/urea 1:2

T/C	T/K	v/ mPa.s
40	313	307,29
40	313	307,23
50	323	144,92
50	323	144,75
60	333	79,142
60	333	79,284
65	338	61,623
65	338	61,781
70	343	48,173
70	343	48,369
80	353	31,218
80	353	31,474

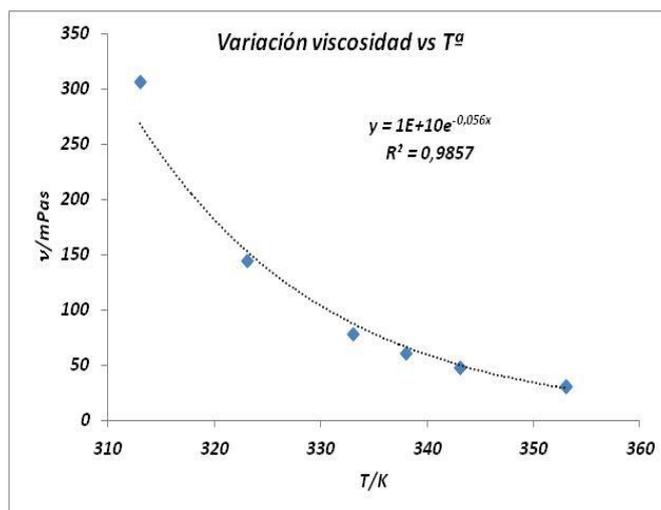


Figura 13.- Variación de la viscosidad frente a la temperatura

c.- Contenido en agua.

El método de Karl Fischer está basado en la reacción química:



Se trata de un proceso de oxidación del dióxido de azufre con yodo en una solución de hidróxido metílico. La cantidad de yodo convertido se determina a partir del volumen en bureta de la solución Karl Fischer con contenido en yodo.

Así se tomaron los datos en el laboratorio y se determinó que:

Tabla 4.- Valores asociados al contenido en agua para el DES cloruro de colina/ urea 1:2

Peso total de la disolución DES (g)	Cantidad de H <sub>2</sub> O muestra analizada (ppm)	Cantidad de H <sub>2</sub> O muestra analizada (Kg.Kg <sup>-1</sup> )	Cantidad de H <sub>2</sub> O en la disolución (%)
29,3958	2559,86	2,56.10 <sup>-3</sup>	0,256 %

## 5.2. Campo de electroactividad del electrodo de Pt en el DES ChCl-Urea.

Se dispone del eutéctico ChCl-Urea, previamente preparado, contenido en la celda de trabajo y se establece una temperatura de 60°C. Se conoce que la densidad a esta temperatura es de 1,186 g. cm<sup>-3</sup>.

Con esta disolución se llevan a cabo diversas voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 100mV/s, utilizando Pt como electrodo de trabajo, para observar cómo se comporta el medio.

Partiendo del potencial de circuito abierto (0,15 V), se barre hacia potenciales negativos, pudiendo observarse la barrera correspondiente a la reducción del DES a un potencial de -1,1 V, cuyo sistema asociado no hemos estudiado en este trabajo.

Posteriormente, se barre hacia potenciales positivos, observando la barrera correspondiente a la oxidación del medio a partir de los 1,6 V y que se puede relacionar con el proceso



De esta manera, y como se puede apreciar en la Figura 14, la ventana de electroactividad que presenta el electrodo de platino para la disolución cloruro de colina-urea 1:2 es de aproximadamente 2,6 V.

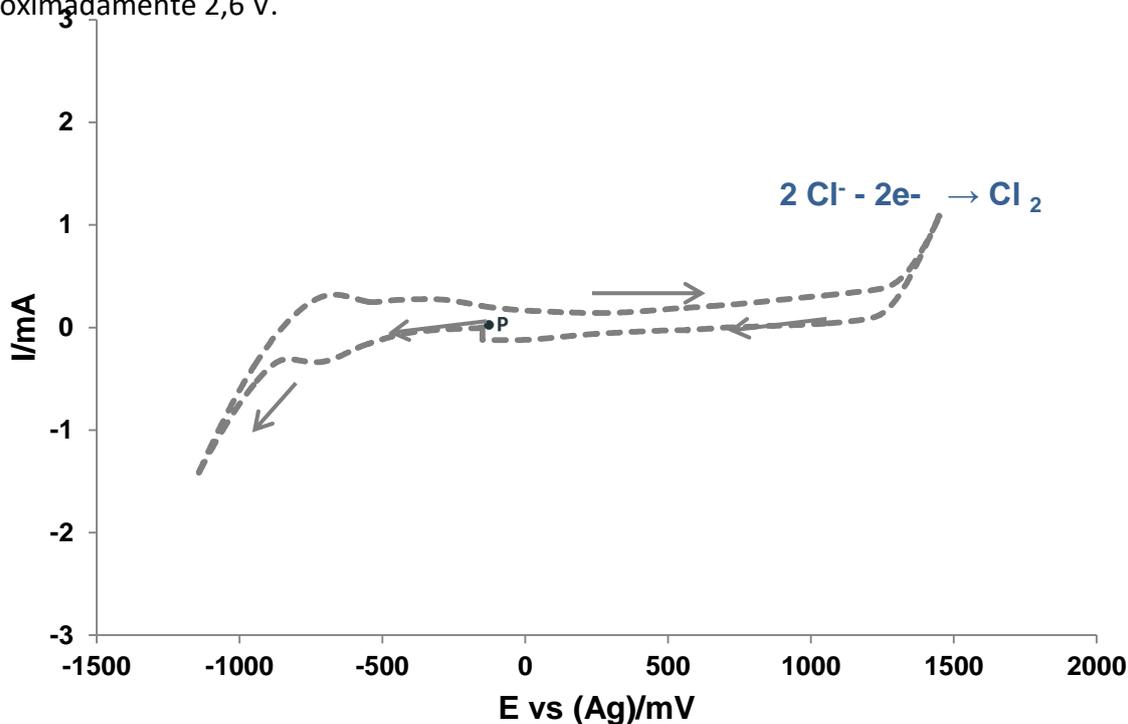


Figura 14.- Ventana de electroactividad del electrodo de Pt en el DES

### 5.3 Estudio cualitativo de los sistemas del Cu

Se transfieren a la celda electroquímica 4,0875 g de una disolución Cu(I),  $C_0 = 5,5186 \cdot 10^{-2} \text{ mol Kg}^{-1}$ , previamente preparada disolviendo 0,1606 g de CuCl en 29,3958 g de la mezcla eutéctica cloruro de colina urea, DES. Se selecciona la temperatura de trabajo, manteniendo agitación y flujo de nitrógeno hasta que se alcanzan las condiciones de trabajo requeridas (temperatura y mínimo contenido en  $O_2$  y  $H_2O$ ), y se registran los voltamperogramas cíclicos sobre un electrodo de Pt, en el sentido anódico-catódico-anódico (Figura 15) y catódico-anódico-catódico (Figura 16), a diferentes potenciales de inversión, y se compararon con los obtenidos en el eutéctico ChCl-Urea en ausencia de Cu(I).

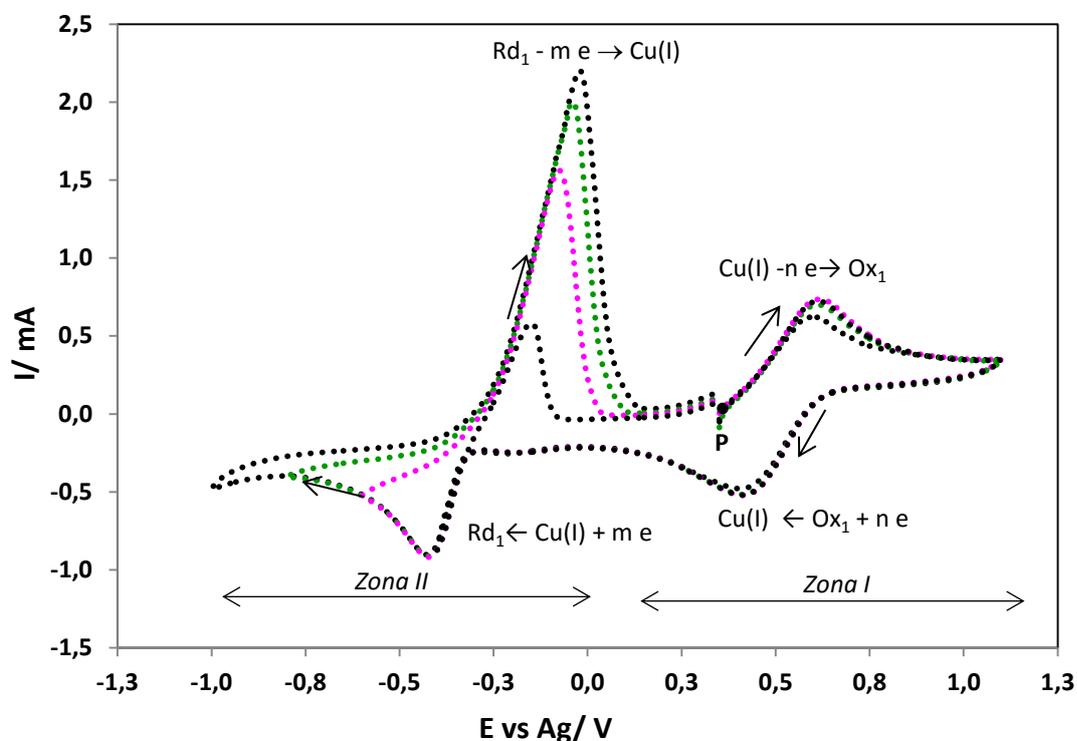


Figura 15.-Señales correspondientes al sistema Cu(I)/Ox<sub>1</sub> y Cu(I)/Rd<sub>1</sub> sobre electrodo de Pt. WE barra de Pt, CE: Corona de Pt, QRE: Ag,  $T = 60^{\circ}C$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

El protocolo seguido para registrar los voltamperogramas fue similar en ambos casos, en esta memoria describimos el seguido para el caso de la figura 15:

- i) Partiendo del potencial a circuito abierto ( $i = 0 \text{ mA}$ ), se realiza un barrido anódico hasta alcanzar un valor de 1,1 V.
- ii) Seguidamente se invierte el sentido del barrido de potencial hacia potenciales negativos, hasta alcanzar potenciales de inversión variables como se observa en la

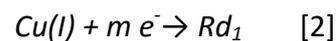
Figura 15, y sin sobrepasar en ningún caso el límite de -1,1 V, con objeto de evitar la reducción masiva del medio.

- iii) Tras alcanzar los potenciales de inversión seleccionados, el proceso continúa hasta regresar al potencial de inicio.

Pueden observarse dos zonas, I y II, que cubren distintos intervalos de potencial, en las que se desarrollan dos sistemas electroquímicos con morfologías diferentes.

Las señales que aparecen en la Zona I, presentan la morfología esperada para un sistema electroquímico en el cual están implicadas especies que pueden existir en disolución, por lo que se denomina sistema “soluble-soluble”. Las señales anódica y catódica se caracterizan por un aumento paulatino de la corriente hasta alcanzar un valor máximo, el denominado  $I_p$ , seguido de una disminución paulatina de la corriente al variar el potencial. A este sistema se le asigna inicialmente el proceso electroquímico:  $Cu(I) - n e^- \leftrightarrow Ox_2$  [1]

En la zona II aparece un sistema con características morfológicas diferentes al anterior, y que se puede identificar como:



Como venimos observando, las morfologías de las señales anódica y catódica en la zona II son diferentes, y tienen el aspecto esperado para procesos en los cuales el producto de la reacción catódica permanece adherido al electrodo de trabajo, y se catalogan como un sistema “soluble-insoluble”.

Si los analizamos detalladamente, observamos en el barrido catódico un aumento brusco de la corriente catódica al variar el potencial hasta alcanzar un valor máximo,  $I_{pc}$ , tras el cual se produce una disminución paulatina de la corriente.

Al invertir el sentido del potencial, y modificar el valor del mismo hacia potenciales anódicos, se observa un incremento paulatino de la corriente hasta alcanzar un máximo,  $I_{pa}$ , momento en el que desaparece la especie sólida adherida al electrodo y se produce un descenso brusco de la misma.

En la Figura 16, aparecen los espectros electroquímicos obtenidos con una disolución de Cu(I) realizando los barridos de potencial en el sentido catódico-anódico-catódico, así como la ventana electroquímica de la mezcla eutéctica cloruro de colina urea sobre Pt, obteniéndose el mismo tipo de información comentado anteriormente.

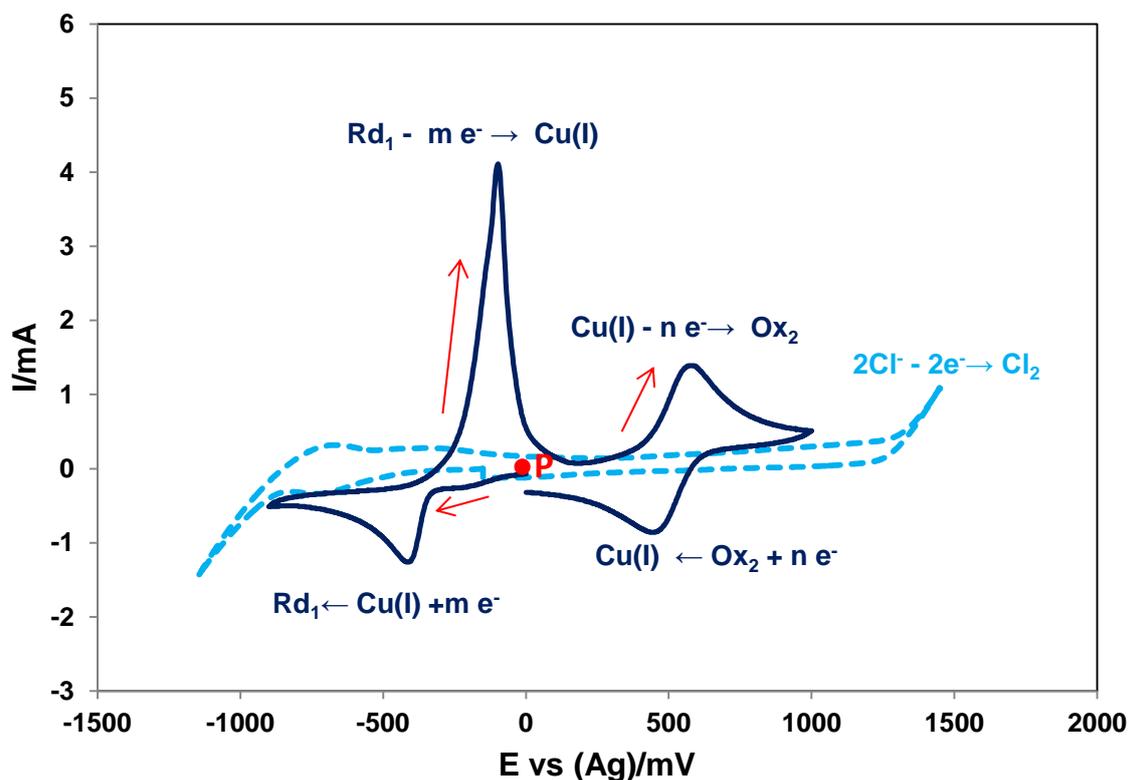


Figura 16.-Espectros electroquímicos obtenidos sobre Pt a 333K con: (---) el eutéctico ChCl-Urea en ausencia de Cu(I), (—). Una disolución de Cu(I) en el eutéctico ChCl-Urea .  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 5.4. Estudio cuantitativo de los sistemas del Cu.

Con el objeto de comprobar la asignación de los picos y el comportamiento del sistema, se han utilizado diversas técnicas.

##### 5.4.1. Voltamperometría de onda cuadrada (Square wave voltammetry, SWV)

En esta técnica, la variación del potencial en función del tiempo consiste en una progresión por escalones de potencial, sincronizada en cada escalón con dos impulsos cuadrados de la misma amplitud y duración, pero de signos opuestos (Figura 17.a). La corriente diferencial resultante se obtiene restando dos corrientes sucesivas medidas al final de cada impulso (Fig. 17.b). De esta manera, las corrientes capacitivas y la residual se minimizan, confiriéndole una gran sensibilidad a la técnica

Mediante SWV se obtienen, para sistemas reversibles, curvas intensidad- potencial (I-E) en forma de campana de Gauss, simétricas con respecto al potencial de pico (potencial de onda media) y en las que la altura de pico es proporcional a la concentración de la especie electroactiva presente en la disolución, en este caso el Cu (I) (Fig. 17.b).

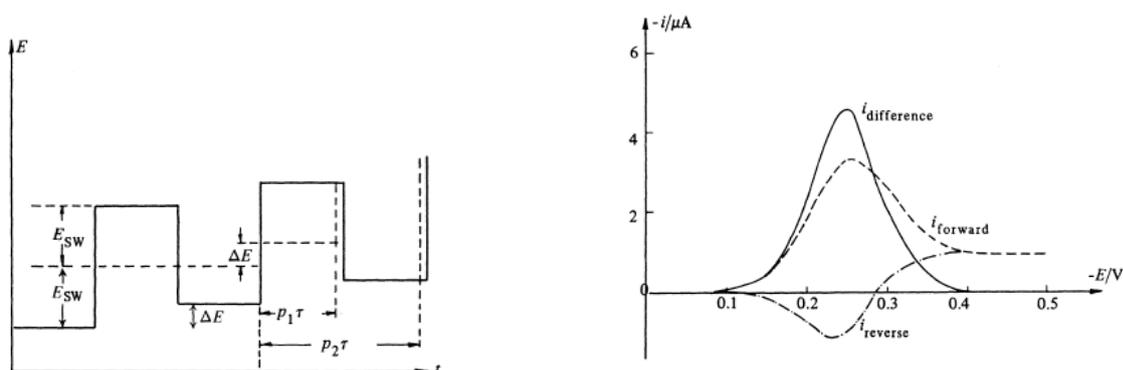


Fig. 17.- a.-Variación del potencial con el tiempo y b) corriente directa, inversa y resultante en la SWV.

En esas condiciones, la “anchura de pico medio”,  $W_{1/2}$  (anchura del pico a la mitad del valor de la  $I_p$ ) está relacionada con el número de electrones intercambiados en el proceso según la expresión:

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad [3]$$

Cuando se trata de procesos cuasi-reversibles, esta ecuación sigue siendo válida, pues si se representa la corriente de pico frente a la raíz cuadrada de la frecuencia, se puede observar que entre ambas existe relación lineal. Además, las curvas obtenidas también presentan forma gaussiana, lo que se ha comprobado superponiendo los voltamperogramas obtenidos mediante SWV para ambos sistemas, con una curva generada mediante una función gaussiana.

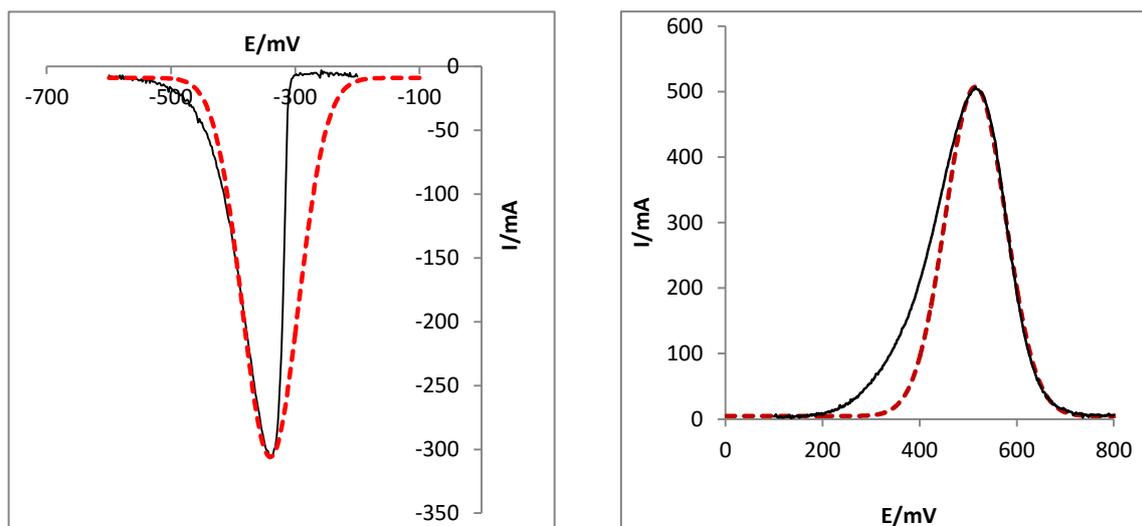


Figura 18.- a) SWV del sistema Cu(I)/Cu(0) en ChCl/Urea a 1 Hz (negro). b) SWV del sistema Cu(I)/Cu(II) en ChCl/Urea a 1Hz (negro) y en rojo, las curvas simuladas con una ecuación gaussiana.

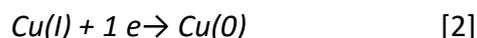
De esta manera se observa, Figura 18.a, que para el caso del sistema Cu(I)/Rd<sub>1</sub>, la curva sigmoidea ideal se ajusta perfectamente a la correspondiente al proceso de reducción en la parte izquierda de la misma, presentando asimetría en el lado derecho debido a un descenso brusco de la intensidad. Debido a esto, se puede calcular la anchura de pico medio midiendo únicamente hasta la mitad en la zona que mejor se ajusta y multiplicando ese valor por dos.

Para el caso del sistema Cu(I)/Ox<sub>1</sub>, ocurre lo mismo, pero esta vez en la zona de la derecha, con lo que se opera de igual manera (Fig.18.b)

Como nuestro objetivo es determinar el número de electrones intercambiados en cada proceso electroquímico, se han realizado varias voltamperometrías de onda cuadrada a diferentes frecuencias para ambos sistemas y aplicado la ecuación (3). Los datos aparecen en la Tabla 5, resultando que para el sistema de la Figura 15.a:

$$n = 0.97 \pm 0.08 \text{ electrones}$$

Una vez comprobado que se trata de un intercambio en el que está implicando un electrón, podemos afirmar que las curvas obtenidas corresponden al proceso:



Además, si se realiza un barrido hacia potenciales negativos y se detiene el proceso (sin retorno al origen) el electrodo de trabajo se recubre de una capa de cobre metálico, como puede observarse en la Figura 19. Esto, confirma sin lugar a dudas el mecanismo propuesto.



Figura 19.- Electrodo de Pt recubierto de cobre

Para el caso del sistema asociado a la Figura 18.b, se obtiene que:

$$n = 0.85 \pm 0.17 \text{ electrones}$$

De igual modo este resultado indica que se trata de un intercambio de un electrón por lo que este sistema está asociado al proceso:



La superposición de los voltamperogramas obtenidos a diferentes frecuencias, muestra claramente una evolución en la forma, anchura y simetría del pico (Fig. 20).

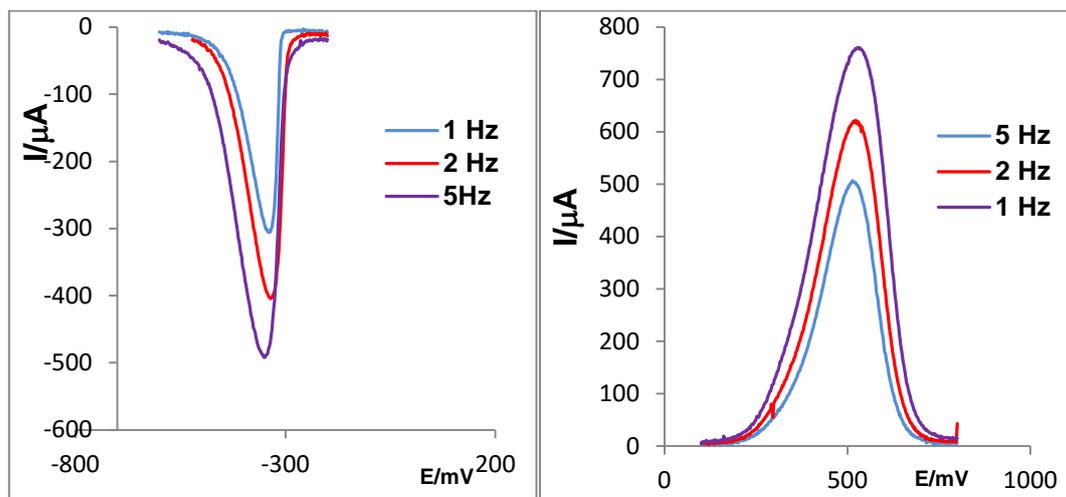


Figura 20.- a) Evolución del sistema Cu(I)/Cu(0) a diferentes intensidades. b) SWV para el sistema Cu(I)/Cu(II) a diferentes intensidades.

Tabla 5.- Valores de  $n$  obtenidos para los sistemas Cu(I)/Cu(0) y Cu(I)/Cu(II).

Sistema Cu(I)/Cu(0)			Sistema Cu(I)/Cu(II)		
Frecuencia/Hz	$W_{1/2}/V$	$n e^-$	Frecuencia/Hz	$W_{1/2}/V$	$n e^-$
1	0,10	1,04	1	0,10	1,04
2	0,11	0,98	2	0,13	0,78
5	0,12	0,89	5	0,15	0,71
<b>Promedio</b>		<b>0,97</b>	<b>Promedio</b>		<b>0,85</b>

#### 5.4.2. Voltamperometría cíclica (CV)

Con el objeto de determinar el coeficiente de difusión ( $D$ ), la constante de velocidad estándar de intercambio de electrones ( $K^\circ$ ) y el coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha$ ), y con ello determinar la reversibilidad de nuestro sistema electroquímico, se realizan voltamperometrías cíclicas trabajando a diferentes temperaturas en un rango comprendido entre los 50 y 90 °C.

Como ya se ha explicado en el apartado 4.3, esta técnica consiste en aplicar un potencial que varía a una velocidad constante establecida previamente.

Partiendo del potencial de abandono (Open Circuit Potential, OCP) al cual no se producen procesos electródicos, se barre hacia potenciales positivos o negativos, dependiendo de los

procesos que nos interese observar (Figura 21), lo que da lugar a las correspondientes curvas intensidad-potencial, de las cuales se extraen los datos de interés según se muestra en la Figura 22.

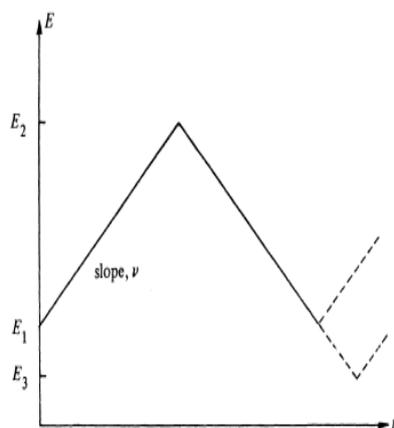


Figura 21.-Perfiles de potencial en CV

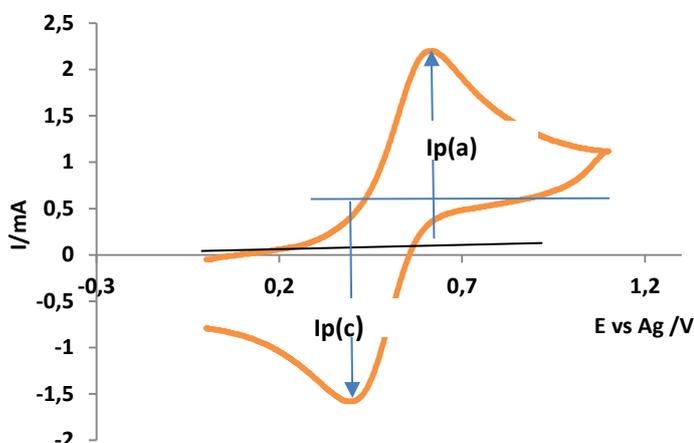


Figura 22.- Ejemplo de voltamperometría cíclica donde se muestra el modo de obtener los parámetros experimentales

La intensidad de pico puede relacionarse con el coeficiente de difusión según la ecuación de Randles-Sevcik

$$I_{p_a} = 0,4463 (nF)^{3/2} SC^0 D^{1/2} v^{1/2} (RT)^{-1/2} \quad [4]$$

Por lo que puede obtenerse el coeficiente de difusión (D) a partir de la representación gráfica de  $I_{p(a)}$  frente a  $v^{1/2}$ . Para determinar la reversibilidad del sistema, se utilizan el resto de los criterios de diagnóstico que aparecen en la Tabla 6.

Tabla 6.-Criterios de diagnóstico para procesos reversibles (Potenciales en mV)

Criterio/Temperatura(K)	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15
$\Delta E_p = E_{p(a)} - E_{p(c)} = 2,303 \frac{RT}{nF}$	64,1	66,1	68,1	70,1	72,1
$ E_p - E_{p/2}  = 2,303 \frac{RT}{nF}$	64,1	66,1	68,1	70,1	72,1
$I_{p(a)} / I_{p(c)}$	1				
$I_p$	Proporcional a $v^{1/2}$				
$E_p$	Independiente de $v$				

El trabajo experimental consiste en realizar voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, partiendo de 10 mV/s. Dependiendo del rango de potenciales en el

que vaya a hacerse el barrido, obtendremos las curvas asociadas al proceso de reducción o de oxidación del Cu(I), siendo este último el más adecuado para extraer los parámetros necesarios y determinar el coeficiente de difusión y la reversibilidad del sistema.

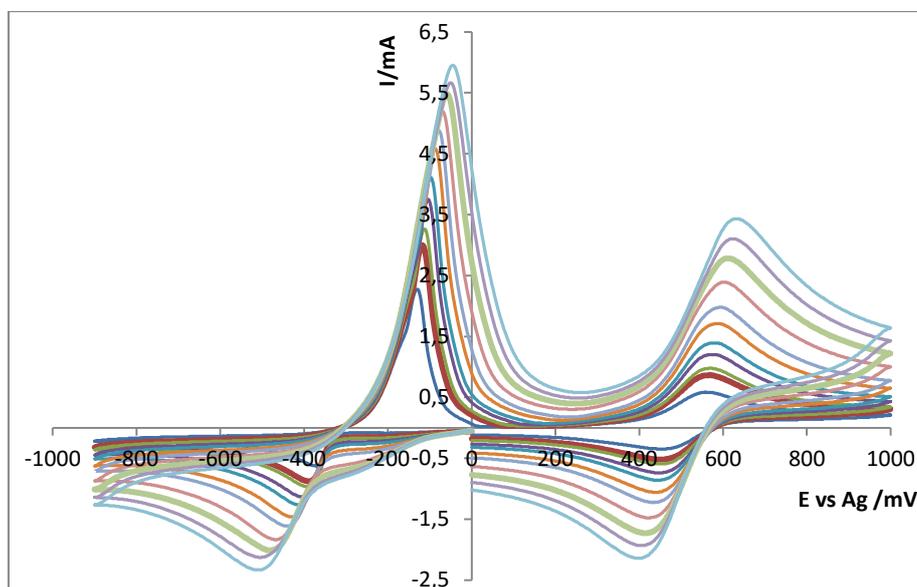


Figura 23.- CV de los sistemas del Cu sobre electrodo de Pt

Una vez se obtienen los voltamperogramas asociados al proceso de oxidación-reducción  $\text{Cu(I)} - 1e^- \leftrightarrow \text{Cu(II)}$ , podemos medir las intensidades de pico catódicas ( $I_{p_c}$ ) y anódicas ( $I_{p_a}$ ) para cada velocidad de barrido (Tabla 7).

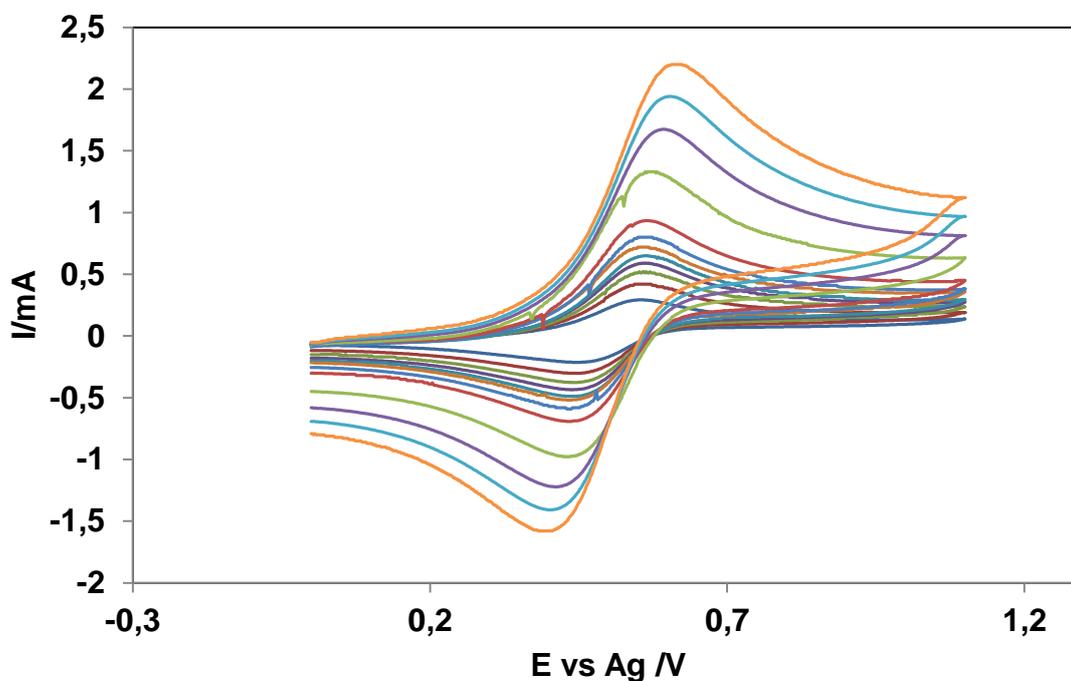


Figura 24.- CV obtenidos a 60°C para el sistema Cu(I)/Cu(II) a diferentes velocidades de barrido (10-800mV/s) sobre el electrodo de Pt.

De esta manera se puede representar la  $I_{pa}$  frente a  $v^{1/2}$ , observándose una tendencia lineal, como puede verse en la Figura 25, lo que demostraría la proporcionalidad de la intensidad frente a la raíz de la velocidad de barrido:

Tabla 7.- Valores proporcionados por la CV para  $I_{pa}(a)$

$v / V.s^{-1}$	$v^{1/2} / (V.s^{-1})^{1/2}$	$I_{pa}/A$
0,010	0,100	$3,157.10^{-4}$
0,020	0,141	$4,559.10^{-4}$
0,030	0,173	$5,665.10^{-4}$
0,040	0,200	$6,351.10^{-4}$
0,050	0,224	$7,001.10^{-4}$
0,060	0,245	$7,609.10^{-4}$
0,075	0,274	$8,576.10^{-4}$
0,100	0,316	$9,816.10^{-4}$
0,200	0,447	$1,369.10^{-4}$
0,300	0,548	$1,688.10^{-4}$
0,400	0,632	$1,939.10^{-4}$
0,500	0,707	$2,177.10^{-4}$
0,600	0,775	$2,290.10^{-4}$
0,800	0,894	$2,635.10^{-4}$

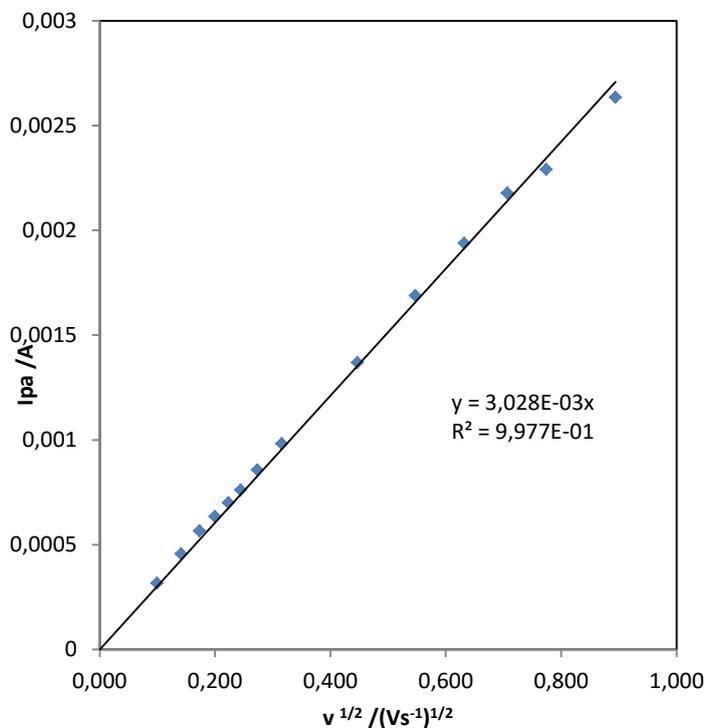


Figura 25.- Representación de la  $I_{pa}(a)$  vs  $v^{1/2}$

De esta manera, la ecuación lineal de la recta obtenida se corresponde con la expresión asociada al cálculo de D, la cual podemos simplificar como:

$$\frac{I_{pa}}{v^{1/2}} = D^{1/2} \cdot m \tag{5}$$

Siendo  $m = 0,4463 (nF)^{3/2} SC^0 (RT)^{-1/2}$  y  $I_{pa} / v^{1/2}$  la pendiente de la recta obtenida, con lo que podemos extraer directamente el valor de D, que en este caso será:

$$0,02943 = D^{1/2} \cdot 5,22 \tag{6}$$

$$D = 3,18 \cdot 10^{-7} (cm^2 \cdot s^{-1}) \tag{7}$$

Los diferentes parámetros necesarios para el cálculo y sus valores aparecen en la Tabla 8.

A continuación, a partir de las intensidades y los potenciales de los picos anódicos y catódicos se ha determinado si nuestro sistema se ajusta al resto de criterios de reversibilidad.

Si medimos para cada voltamperograma obtenido a diferentes velocidades, los potenciales de pico catódicos y anódicos, así como el potencial de pico medio para el caso de este último, se observa que tanto  $\Delta E_p$  como  $|E_p - E_{p1/2}|$  no se ajustan al valor preestablecido para una temperatura de 333,15K (Tabla 6), pero se mantienen en torno a valores aproximadamente constantes hasta los 100 mV/s, a partir de las cuales, estos valores comienzan a aumentar de manera brusca.

Tabla 8.- Valores necesarios para el cálculo de D por CV

Parámetros	Valores
$n/e^- \text{ mol}^{-1}$	1
$F / A \text{ s mol}^{-1}$	96485,399
$S / \text{cm}^2$	0,314
$C_0 / \text{mol cm}^{-3}$	$6,54 \cdot 10^{-5}$
$R / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	8,314472
$T / K$	333,15
$m$	5,222149667
$Ip_a / v^{1/2}$	0,02943

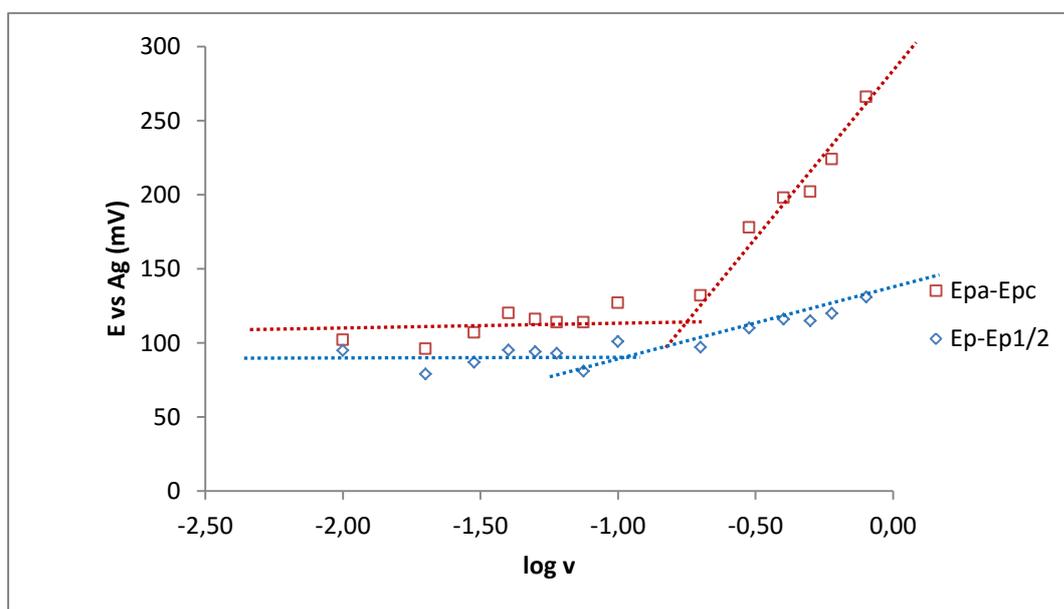


Figura 26.-  $\Delta E_p$  y  $|E_p - E_{p1/2}|$  del sistema Cu(I)/Cu(II) a diferentes velocidades y a 333,15K

De igual forma se obtienen los valores correspondientes a  $Ip_a$  e  $Ip_c$  y se comprueba que en este caso sí se cumple el criterio de reversibilidad, y la relación entre ambos se aproxima a la unidad.

Finalmente, se analiza la dependencia del potencial con la velocidad. En el caso de sistemas reversibles, este debería mantenerse constante, independientemente del valor de  $v$ .

Si representamos  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$  (Fig. 27) frente a  $\log$  de  $v$ , se aprecia una tendencia constante para velocidades de barrido inferiores a 100 mV/s, rompiéndose la tendencia para valores superiores.

En la Tabla 9 se representan los valores empleados para el diagnóstico de la reversibilidad.

Tabla 9.- Valores asociados al estudio de la reversibilidad del sistema Cu (I)/Cu(II) a 333,15K

$v/mV.s^{-1}$	$E_{pa}/mV$	$E_{pc}/mV$	$E_{pa}-E_{pc}$	$E_p-E_{p_{1/2}}$	$I_{pa}/I_{pc}$
10	555	453	102	95	1,1
20	545	449	96	79	1,1
30	552	445	107	87	1,1
40	560	440	120	95	1,1
50	561	445	116	94	1,1
60	551	437	114	93	1,1
75	551	437	114	81	1,1
100	564	437	127	101	1,0
200	562	430	132	97	1,0
300	591	413	178	110	1,0
400	603	405	198	116	1,0
500	607	405	202	115	1,0
600	615	391	224	120	1,0
800	639	373	266	131	1,0

Una vez analizados todos los criterios necesarios para la evaluación de la reversibilidad del sistema se pueden establecer una serie de conclusiones:

- La linealidad entre la  $I_{pa}$  y la  $v^{1/2}$  se cumple, lo que nos permite aplicar la ecuación de Radles-Sevcik obteniendo el coeficiente de difusión,  $D$ , para el Cu(I).
- Tanto  $\Delta E_p = E_p(a)-E_p(c)$  como  $|E_p-E_{p_{1/2}}|$  no se ajustan a los valores deducidos en la Tabla 6, como se observa en la Tabla 9, sino que su valor va aumentando a medida que lo hace la velocidad de barrido.
- La relación entre las intensidades de pico se ajusta a la unidad (Tabla 9).

- La independencia del potencial con la velocidad solo se cumple para valores pequeños de ésta.

No se trata, por tanto de un sistema reversible, pues como puede verse, no se ajusta perfectamente a los criterios de análisis establecidos, sino que su comportamiento depende de las condiciones experimentales.

Para velocidades de barrido inferiores a 100 mV/s, el comportamiento del sistema se corresponde con el esperado en el caso de un proceso controlado por difusión, pero si se aumenta la velocidad, ocurre que la transferencia de masa es más rápida que la de carga, hecho que se traduce en el desplazamiento de las intensidades de pico, obteniendo valores cada vez más elevados de  $I_{p_a}$  y menores de  $I_{p_c}$ .

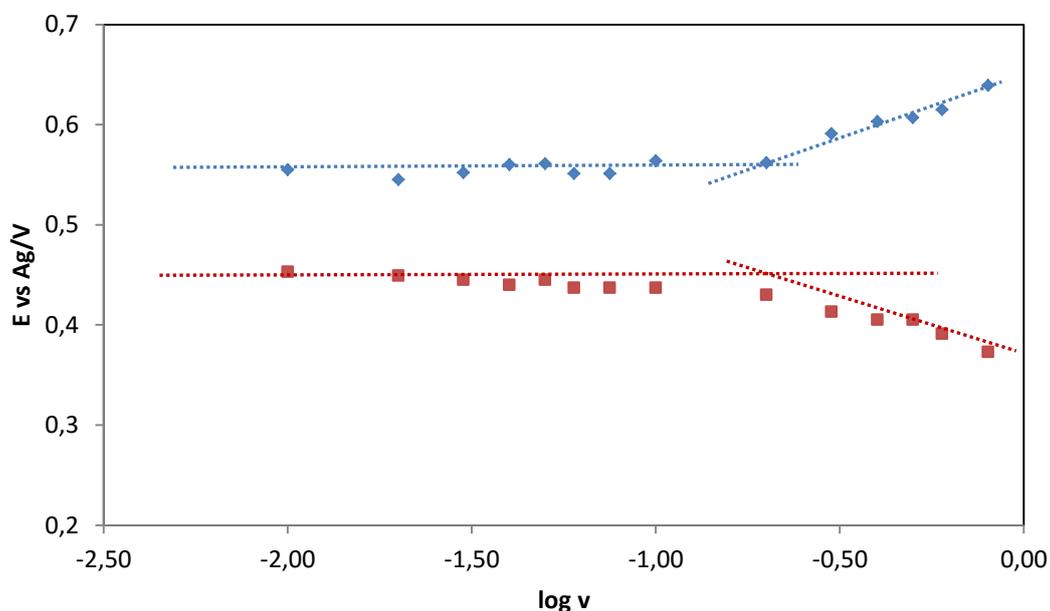


Figura 27.-Dependencia con la velocidad de barrido de los potenciales de pico anódicos y catódicos para el sistema Cu(I)/Cu(II) a 333,15K.

#### 5.4.3. Simulación de los voltamperogramas

A continuación se calcula el resto de parámetros que describen el comportamiento electroquímico del Cu(I) en el eutéctico de cloruro de colina- urea 1:2.

Para la obtención de tales coeficientes se trabaja con el programa *Cool Kinetics Analysis software 1.00* en el que se lleva a cabo la simulación de los voltamperogramas tomados a 60°C para el sistema Cu(I)/Cu(II).

De esta manera, representando el original junto con los correspondientes al modelo ideal para sistemas reversibles y cuasi-reversibles (Fig. 28), se puede observar que el ajuste no es perfecto para ninguno de ellos, pero se acerca en gran medida al obtenido para un proceso cuasi-reversible, sobretodo en la zona asociada al proceso de oxidación, siendo más notable la diferencia entre ambas representaciones para el caso de la reducción y lo que indicaría una menor reversibilidad para el caso de este.

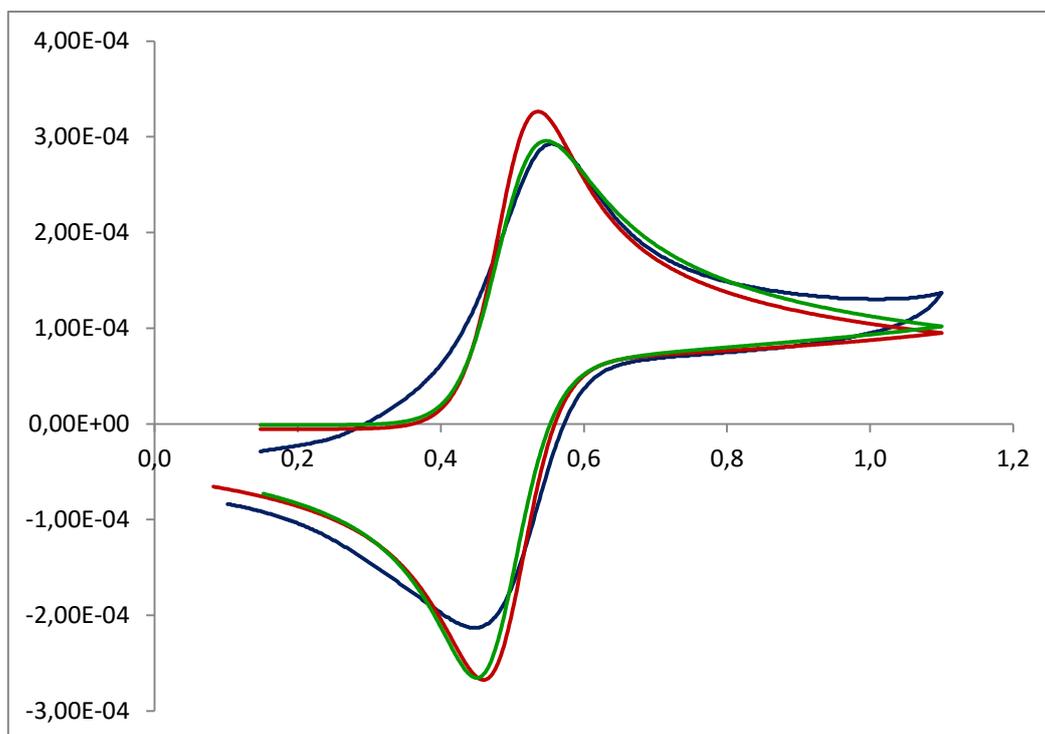


Figura 28.-Representación del CV experimental (azul) y los obtenidos con el COOL KINETICS utilizando los modelos reversible (rojo) y cuasirreversible (verde)

A partir de los voltamperogramas tomados a diferentes velocidades, y simulados con el programa, se obtienen los parámetros de análisis que figuran en la Tabla 10, donde:

- ✓  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga. Este coeficiente nos indica la simetría de los procesos de oxidación/reducción. Cuando la reversibilidad de ambos procesos es la misma el valor tiende a 0,5. Cuanto mayor es su valor más reversible es el proceso de reducción con respecto al de oxidación y viceversa (Figura 29).

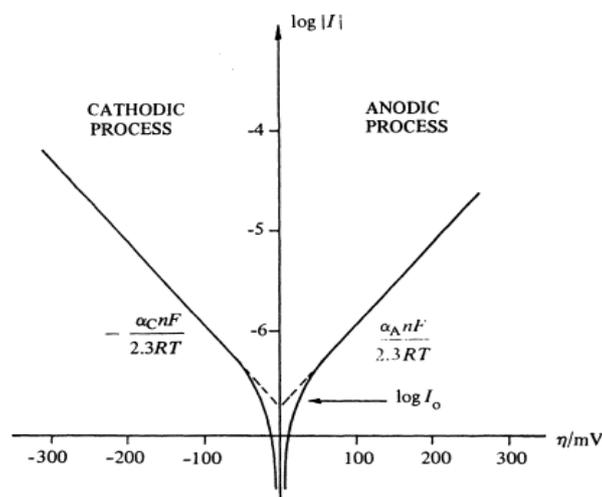


Figura 29.- Representación de  $\log i$  vs la sobretensión, donde puede observarse el concepto de  $\alpha$

Como ya se ha mencionado anteriormente, el proceso oxidativo presenta mayor reversibilidad que el de reducción, con lo que el  $\alpha$  obtenido experimentalmente deberá ser inferior de 0,5

✓  $\kappa$  es un coeficiente que genera el COOL Kinetic y que nos permite el cálculo de  $k^0$  que es la velocidad estándar de intercambio de electrones. Como ya se ha expuesto previamente, la reversibilidad de los procesos electroquímicos depende de la relación entre este valor y el coeficiente de difusión de las sustancias electroactivas en las condiciones de trabajo.

Tabla 10.- Valores de diferentes parámetros cinéticos del sistema Cu(II)/Cu(I) obtenidos con el programa de simulación COOL

$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{1/2} / \text{V}$	$\alpha$	$\kappa$	$K^0$	$\log K^0$
30	0,50	0,60	0,81	$4,56 \cdot 10^{-4}$	-3,34
40	0,49	0,52	0,90	$5,07 \cdot 10^{-4}$	-3,30
50	0,50	0,50	0,98	$5,51 \cdot 10^{-4}$	-3,26
75	0,49	0,40	1,11	$6,26 \cdot 10^{-4}$	-3,20
100	0,49	0,55	1,06	$5,96 \cdot 10^{-4}$	-3,22
150	0,49	0,42	1,28	$7,24 \cdot 10^{-4}$	-3,14
200	0,49	0,42	1,47	$8,27 \cdot 10^{-4}$	-3,08
300	0,49	0,43	1,04	$5,84 \cdot 10^{-4}$	-3,23
400	0,49	0,42	0,97	$5,45 \cdot 10^{-4}$	-3,26
500	0,49	0,41	0,91	$5,12 \cdot 10^{-4}$	-3,29
<b>Promedios</b>	0,49	0,47	1,05	$5,90 \cdot 10^{-4}$	-3,23
<b>s</b>	0,002	0,07	0,2	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,08

Como se puede observar, el  $\alpha$  promedio del sistema es 0,47. Debe tenerse en cuenta que el software COOL utiliza el proceso de oxidación y reducción para la obtención del valor. En todo caso que  $\alpha$  vaya disminuyendo con la velocidad nos indica que el proceso se va comportando de forma menos reversible siendo el proceso de reducción el que más contribuye a este efecto.

Por otro lado, analizando los valores obtenidos para  $K^\circ$ , se puede ver que su valor es superior al del coeficiente de difusión  $D$  obtenido en el apartado 4.4.2, lo que significa que el proceso de intercambio de electrones es más rápido que el de transferencia de masa, hecho que ocurre para sistemas de carácter reversible.

Es por ello, que analizando, por una parte los criterios de diagnóstico necesarios para la caracterización de un sistema reversible, y por otra parte los parámetros descriptivos del comportamiento electroquímico de un sistema, se puede deducir que se trata de un proceso cuasi-reversible, sujeto a condiciones experimentales y dependiente de la velocidad a la que ocurra el proceso, perdiendo reversibilidad a medida que ésta aumenta.

#### 5.4.4. Semiintegral de convolución (CPSV)

La técnica de convolución de los voltamperogramas “convolutive potencial sweep voltammetry (CPSV)”, también denominada “semiintegral de convolución” transforma los voltamperogramas experimentales en neopolarogramas independientes de la velocidad de barrido, con un aspecto similar en todos ellos y a su vez idénticos a ondas polarográficas y que consecuentemente, se analizan como estas.

Esta técnica nos permite obtener información sobre el mecanismo electródico analizando la totalidad de señal y no únicamente una zona restringida como la intensidad de pico y potencial de pico, sin necesidad de suponer ningún tipo de mecanismo previo, esto es proceso reversible, cuasi-reversible o irreversible.

Las curvas convolucionadas (neopolarogramas) se obtienen directamente de los datos intensidad/tiempo de los voltamperogramas cíclicos, mediante una integración del tipo:

$$m(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(v)}{(t-v)^{1/2}} dv \quad [8]$$

utilizando el programa WSC (CONDECOM) de la PAR.

La Figura 30 muestra un ejemplo de un voltamperograma cíclico y su correspondiente curva de convolución. En dicha figura observamos que las curvas de convolución no se superponen en los barridos de ida y vuelta, como ha de ocurrir para sistemas soluble-soluble con comportamiento Nernstiano, siendo esta separación cada vez mayor al aumentar la velocidad de barrido de potencial como se observa en las Figura 31, lo que pone de manifiesto una desviación de la reversibilidad del sistema al aumentan la velocidad de barrido, que corrobora lo obtenido previamente por voltamperometría cíclica.

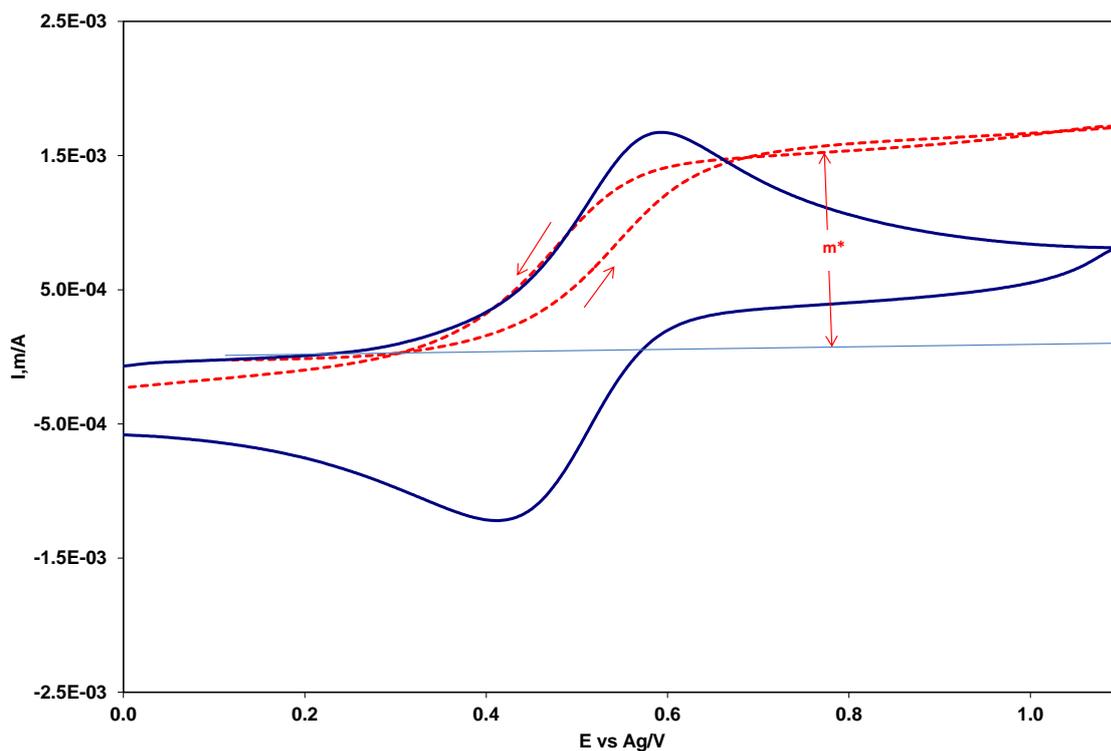


Figura 30.- CV y su neopolarogramas a  $300 \text{ mV s}^{-1}$  en el eutéctico cloruro de colina-urea a  $333\text{K}$ .

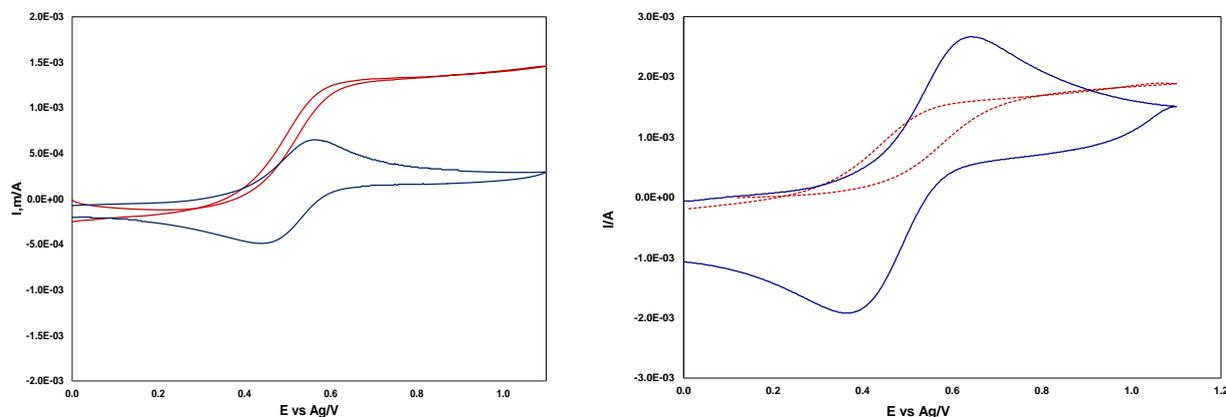


Figura 31.- CVs y sus correspondientes neopolarogramas a  $50$  y  $800 \text{ mV s}^{-1}$   $T=33\text{K}$

Con objeto de confirmar la no reversibilidad del sistema Cu(I)/Cu(II), se llevó a cabo un análisis de las curvas de convolución según un modelo reversible (Fig. 32). La ecuación que liga el potencial con los valores de la corriente de convolución viene dada por la ecuación:

$$E = E_{1/2} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left( \frac{m}{m^* - m} \right) \quad (9)$$

Donde  $E_{1/2}$  es el potencial de onda media y  $m^*$  el valor límite de la semi-integral.

La variación experimental del potencial E en función del  $\log[(m^*-m)/m]$  resultó ser lineal en el intervalo comprendido entre 0,25 y 0,75  $m^*$ , pero el valor de la pendiente de la recta resultante es diferente del esperado para el caso de un sistema reversible con intercambio de un electrón (0.066), y tanto más alejada cuanto mayor es la velocidad de barrido.

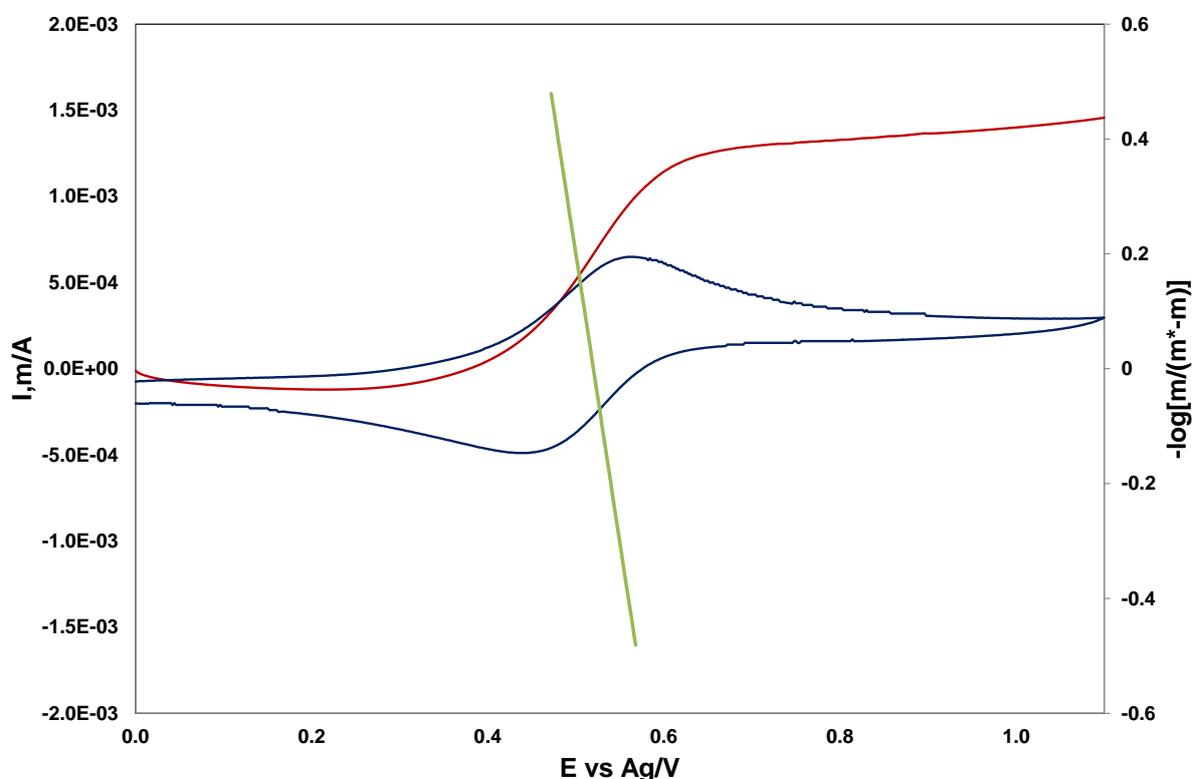


Figura 32.- Voltamperograma, neopolarograma y análisis según un modelo reversible

#### ✓ Cálculo del coeficiente de difusión

A potenciales suficientemente catódicos, donde  $[Cu(I)]_{el} = 0$ , las curvas de convolución alcanzan su valor máximo o valor límite,  $m^*$ . Este valor máximo presenta la ventaja de ser independientemente de la velocidad de barrido de potencial con la que se registran los voltamperogramas y de la reversibilidad del sistema electroquímico y viene dado por la siguiente expresión:

$$m^* = n \cdot F \cdot S_0 \cdot C_0 \cdot D_0^{1/2} \quad (10)$$

siendo  $n$  el número de electrones,  $F$  la constante de Faraday,  $S_0$  la superficie activa del electrodo.

Se midieron las corrientes límite de convolución ( $m^*$ ) a diferentes velocidades y temperaturas y se obtuvo el coeficiente de difusión correspondiente (Tabla 11). En la Fig. 33 se observa el efecto de la temperatura.

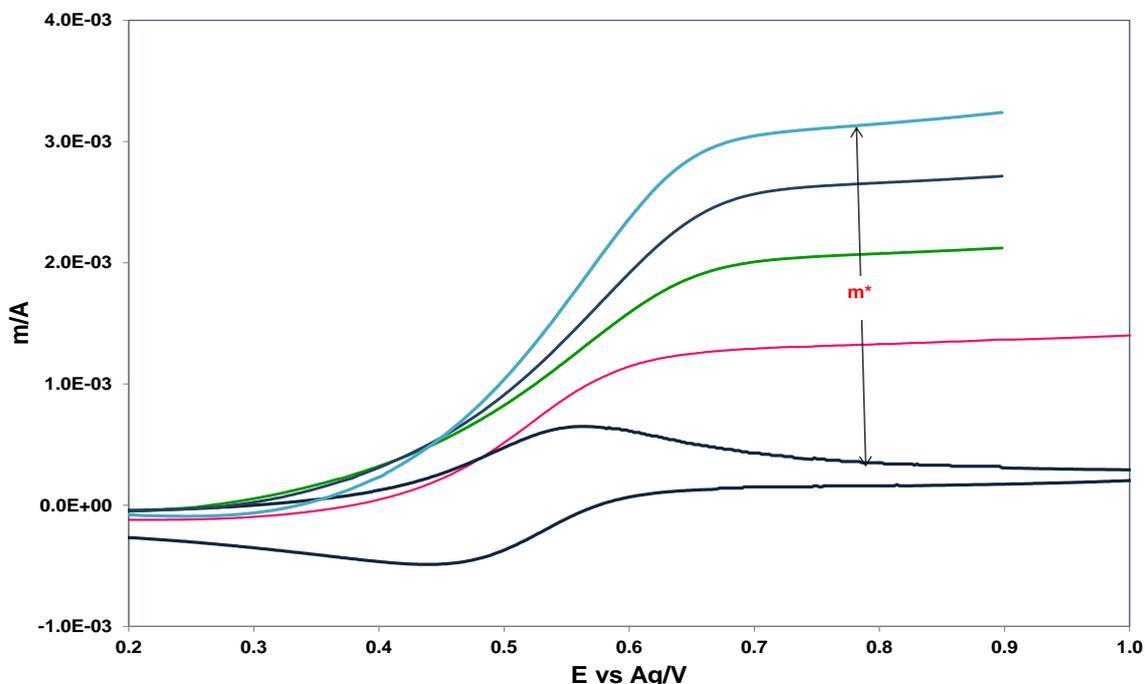


Figura 33.- Voltamperograma cíclico a 333K a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  y “neopolarogramas convolucionados”. a diferentes temperaturas.

Tabla 11.- Valores del coeficiente de difusión obtenido de la CPSV

T/°C	T/K	$m^*_{\text{medio}}/\text{A}$	$D^{1/2}_{\text{medio}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$	$D_{\text{medio}}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
50	323,15	$7,72 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-7}$
60	333,15	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$6,36 \cdot 10^{-4}$	$4,04 \cdot 10^{-7}$
70	343,15	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$
80	353,15	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-6}$
90	363,15	$3,23 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \cdot 10^{-6}$

$n = 5$

✓ **Cálculo de la energía de activación**

A partir de los coeficientes de difusión obtenidos para diferentes temperaturas mediante CPSV, podemos obtener la energía de activación del proceso ( $E_a$ ) demostrando que se cumple la Ley de Arrhenius.

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad [11]$$

Si se linealiza esta expresión, se puede representar  $\ln D$  frente a  $1000/T$  obteniendo el valor de  $E_a$  a partir de la pendiente de la línea:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad [12]$$

$$E_a = \text{pdte.} \cdot R \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \quad [13]$$

En la Tabla 12 los valores necesarios para el cálculo obteniendo una  $E_a=80,8$  kJ/mol.

Tabla 12.- Valores necesarios para el cálculo de la energía de activación

T/°C	T/K	1000.T <sup>-1</sup> /K <sup>-1</sup>	D/cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	ln D
50	323,15	3,09	8,36.10 <sup>-8</sup>	-7,08
60	333,15	3,00	3,18.10 <sup>-7</sup>	-6,50
70	343,15	2,91	1,16.10 <sup>-6</sup>	-5,94
80	353,15	2,83	2,17.10 <sup>-6</sup>	-5,66
90	363,15	2,75	3,72.10 <sup>-6</sup>	-5,43

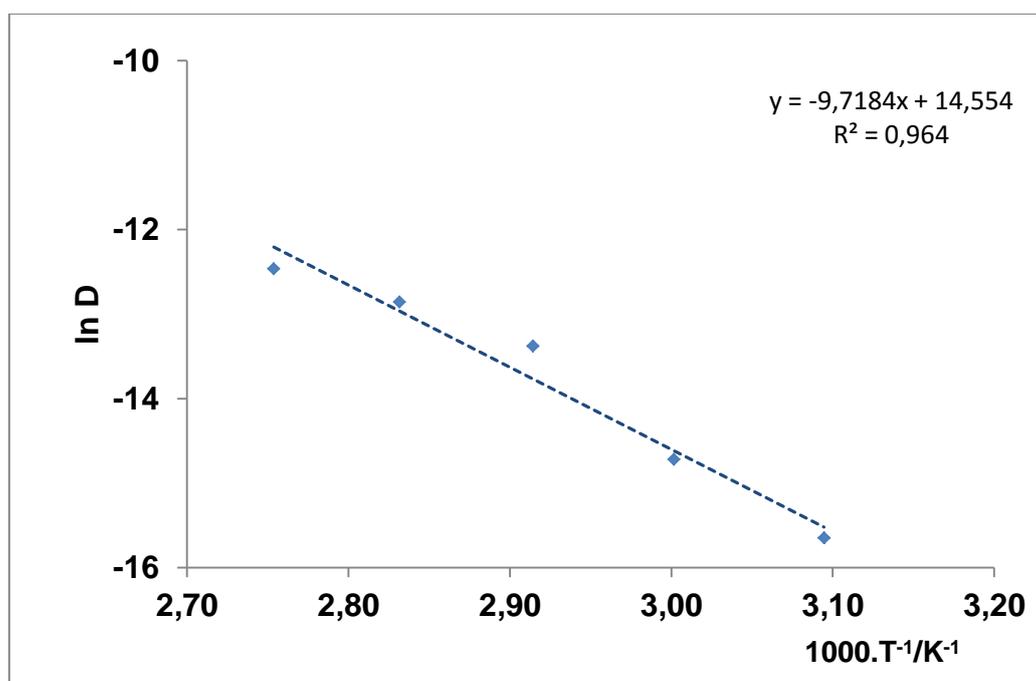


Figura 34.- Representación de  $\ln D$  frente a  $1000/T$ . Verificación de la ley de Arrhenius.

✓ **Cálculo de otros parámetros cinéticos**

A partir de la curva semi-integral o convolucionada pueden determinarse también los parámetros cinéticos del proceso. Efectivamente, Myland and Oldhan [16] han obtenido gráficos lineales al representar E frente al Log B para un proceso cuasi-reversible, donde

$$E = E_{1/2}^r + \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \log \frac{D^{1/2}}{k^0} + \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \log B \tag{14}$$

siendo B

$$B = \left[ \frac{I}{m^* - m - m \exp \left\{ \frac{nF}{RT} (E_{1/2}^r - E) \right\}} \right] \tag{15}$$

en esta expresión m es la corriente convolucionada, m\* es su valor límite e I es la intensidad puntual del voltamperograma cíclico. Un ejemplo de este análisis logarítmico se muestra en la Figura 35.

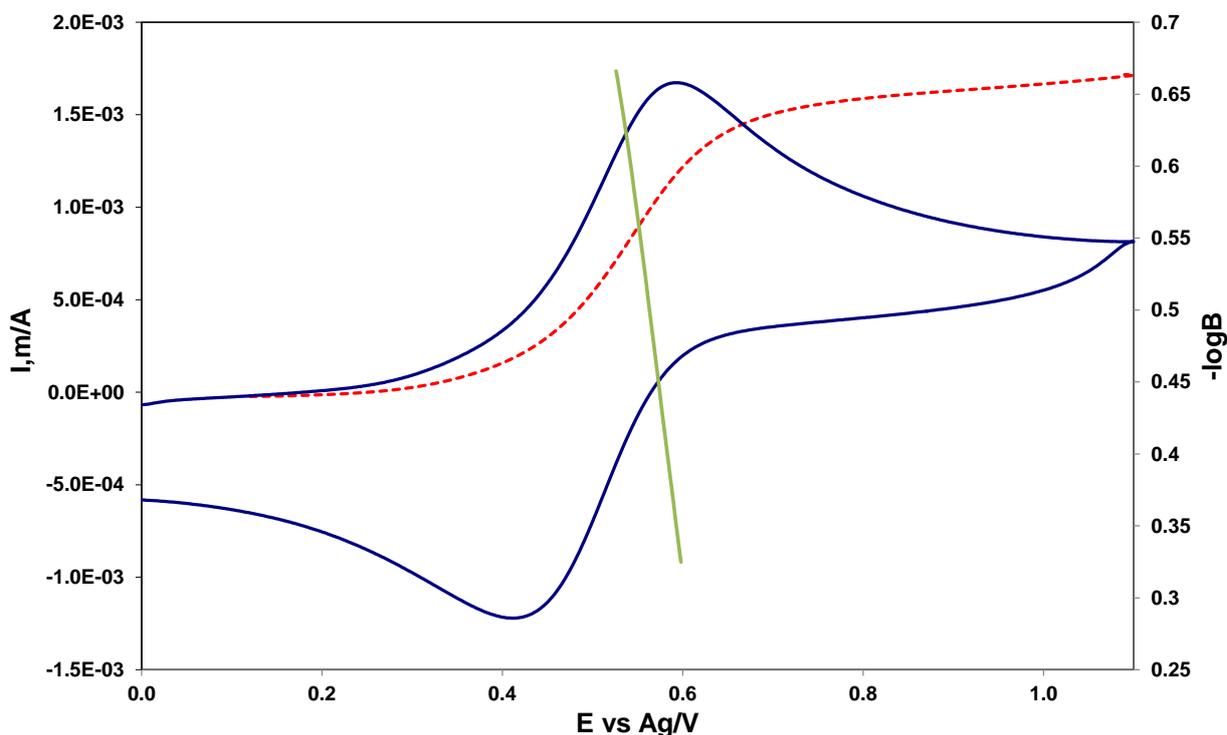


Fig. 35.-Voltamperograma, curva de convolución y análisis según un modelo cuasi-reversible, T = 333K, v= 300 mVs<sup>-1</sup>

La Tabla 13 muestra los valores obtenidos para k<sup>0</sup> and α a partir del gráfico de E versus la función logarítmica de la curva convolucionada.

Tabla 13.- Valores cinéticos obtenidos de las curvas de convolución a 333K

$v/Vs^{-1}$	$1-\alpha$	$\alpha$	$10^4 \cdot K^0$	$\text{Log } K^0$
<b>0,010</b>	0,71	0,29	6,10	-3,21
<b>0,050</b>	0,69	0,31	6,67	-3,18
<b>0,100</b>	0,64	0,36	6,38	-3,19
<b>0,200</b>	0,65	0,35	7,11	-3,15
<b>0,500</b>	0,68	0,32	6,96	-3,16
<b>0,600</b>	0,70	0,30	6,97	-3,15
<b>0,800</b>	0,64	0,36	6,80	-3,17
<b>Promedio</b>	<b>0,67</b>	<b>0,33</b>	<b>6,71</b>	<b>-3,17</b>
<b>s</b>	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	<b>0,36</b>	<b>0,02</b>

Como puede observarse, en este caso el valor de  $\alpha$  promedio (0,30) es inferior al calculado previamente (0,47). Esto se debe, en primer lugar a la aplicación del modelo cuasi-reversible, al que no se ajusta el sistema a todas las velocidades de barrido y por otro lado, como también se ha observado previamente, a que el proceso de oxidación es, en este caso, más reversible que el proceso de reducción (Ver Fig. 29).

### 5.4.5. Cronoamperometría

El estudio de la variación de la corriente en función del tiempo que circula a través de los electrodos, cuando se les impone un potencial, es lo que se conoce como técnica cronoamperométrica.

Como se puede ver en la Fig. 36, se parte del potencial de abandono, E1, al cual no ocurre ninguna reacción sobre la superficie del electrodo e inmediatamente, a  $t=0$ , se impone un potencial, E2, de tal manera que la oxidación del elemento se halle controlada por difusión, iniciando así el proceso.

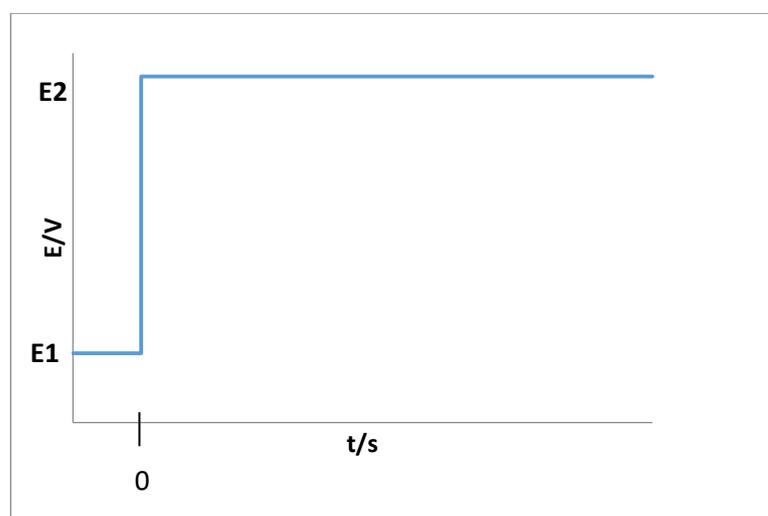


Figura 36.-Perfil de la variación del potencial respecto del tiempo en una cronoamperometría.

De esta manera, como conocemos la región de potenciales a los cuales se producen la oxidación y reducción del Cu(I), podemos obtener las diferentes curvas I-t que nos permitirán un estudio más en profundidad del comportamiento del Cu(I) en la disolución cloruro de colina/urea 1:2.

Para el sistema Cu(I)/Cu(II), se realizan cronoamperometrías a diferentes potenciales, en un rango comprendido entre los 200 y los 800 mV, que, como se puede observar en el voltamperograma de la Fig. 16, se corresponde con la zona de oxidación del cobre (I).

Las diferentes curvas que obtenidas se han representado en la Fig. 37.

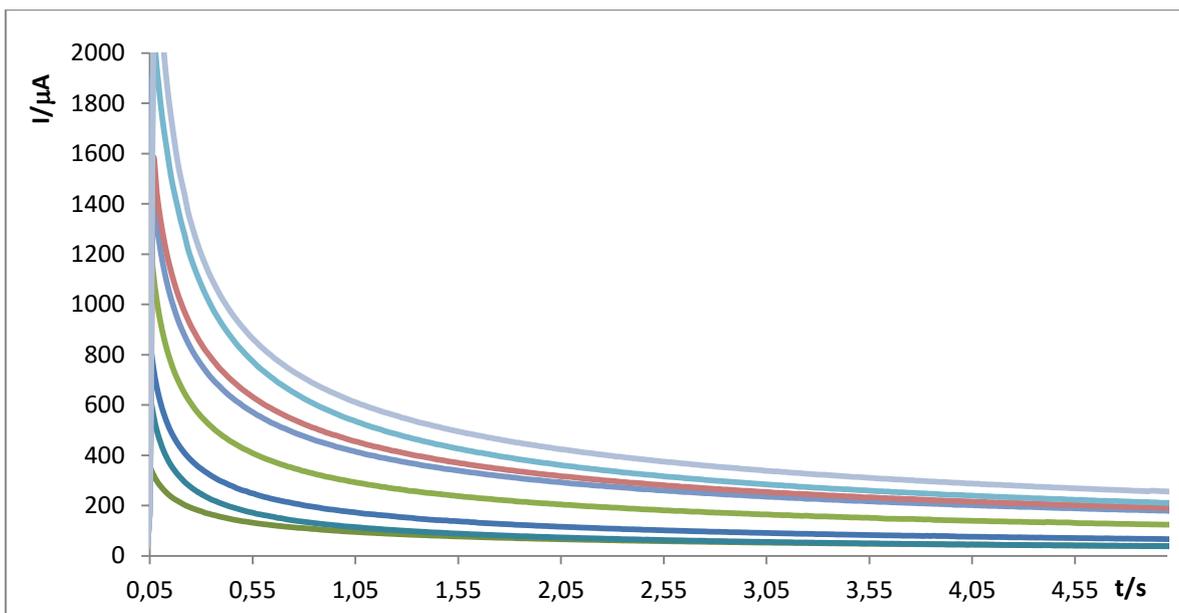


Figura 37.- Cronoamperogramas de la oxidación Cu(I) a Cu(II) obtenidos a diferentes potenciales a 333,15K

Si a partir de estos datos se representa la variación de la intensidad de corriente en la zona de potenciales controlados por difusión frente a  $1/t^{1/2}$ , se observa una relación lineal (Fig. 38), lo que nos permite el empleo de la ecuación de Cottrell (6), pudiendo obtener el coeficiente de difusión a partir de la pendiente de dicha recta.

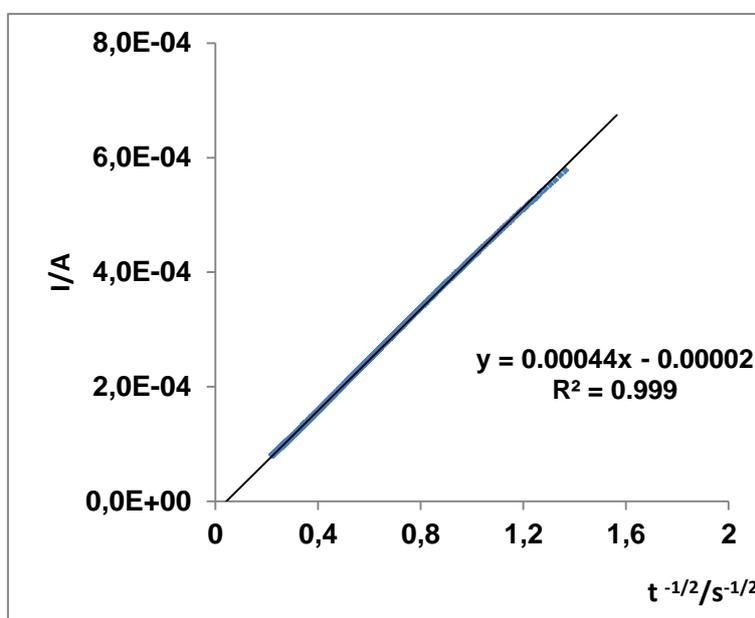


Figura 38.-Representación de la intensidad de corriente sobre el electrodo de platino en función del tiempo para el proceso de oxidación Cu(I)/Cu(II) a 500mV.

$$Id = \frac{nFSD^{1/2}Co}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (16)$$

Esta expresión se puede escribir como:

$$\frac{Id}{t^{-1/2}} = mD^{1/2} \quad (17)$$

Siendo  $m = nFSCo\pi^{-1/2}$  y  $Id/t^{-1/2}$  la pendiente de la recta obtenida.

Los parámetros empleados son los mismos que en el caso de la ecuación de Radles-Sevcik, pues las condiciones experimentales no han cambiado, exceptuando la superficie del electrodo sumergido, que en este caso es  $S = 30,5208 \text{ mm}^2$ .

De esta forma, se hacen las representaciones lineales para diferentes potenciales, a partir de las cuales se obtienen las pendientes correspondientes y posteriormente el coeficiente de difusión para un  $m = 1,09$

Tabla 11.-Valores asociados al cálculo del coeficiente de difusión del sistema Cu(I)/Cu(II) a 333,15K

E/V	Id/t <sup>-1/2</sup>	D/cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
0.450	3.510E-04	1.042E-07
0.500	4.430E-04	1.660E-07
0.550	5.380E-04	2.449E-07
0.600	5.360E-04	2.430E-07
0.650	5.730E-04	2.778E-07
0.700	6.690E-04	3.786E-07
0.725	5.840E-04	2.885E-07
0.800	5.910E-04	2.955E-07
PROMEDIO		2.50E-07
s		8.39E-08

#### 5.4.6. Cronopotenciometría

La técnica cronopotenciométrica es análoga a la cronoamperometría, la cual ya se ha estudiado en el apartado 5.4.5. La diferencia radica en que, en este caso, se fija una determinada intensidad de corriente y se realiza el estudio de la variación del potencial en la superficie del electrodo con respecto del tiempo.

La morfología de las curvas que se obtienen mediante esta técnica está relacionada con la concentración sobre la superficie del electrodo de la especie en disolución

Las curvas asociadas al proceso de reducción  $Cu(I) + 1 e \rightarrow Cu(0)$ , aparecen en la Figura 39.

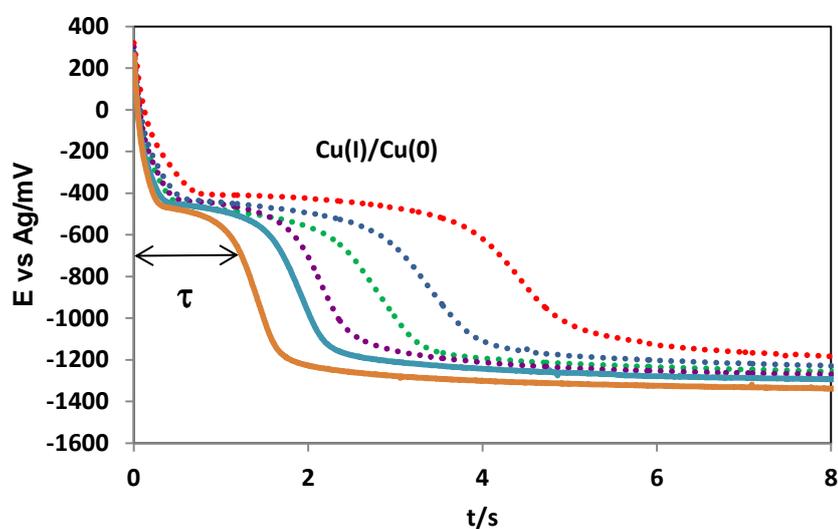


Figura 39. Curvas cronopotenciométricas

El tiempo de transición se denomina  $\tau$  e indica la velocidad a la cual la concentración de la especie electroactiva, en este caso Cu(I), se anula en el electrodo y su difusión desde el seno de la disolución hacia éste no es lo suficientemente rápida como para consumir los electrones en la interfase del electrodo y por tanto, mantener constante la corriente del proceso electrolítico. Esto se traduce en un cambio brusco en el potencial hacia valores más catódicos o anódicos dependiendo de si se trata de reducciones u oxidaciones respectivamente, que corresponderían a electrolisis asociadas a los iones del medio.

El estudio se realizó para el proceso de oxidación  $Cu(I) - 1 e \rightarrow Cu(II)$ , obteniéndose los correspondientes cronopotenciogramas a diferentes intensidades de corriente comprendidas entre los 0,5 y 1,4 mA. (Fig. 40).

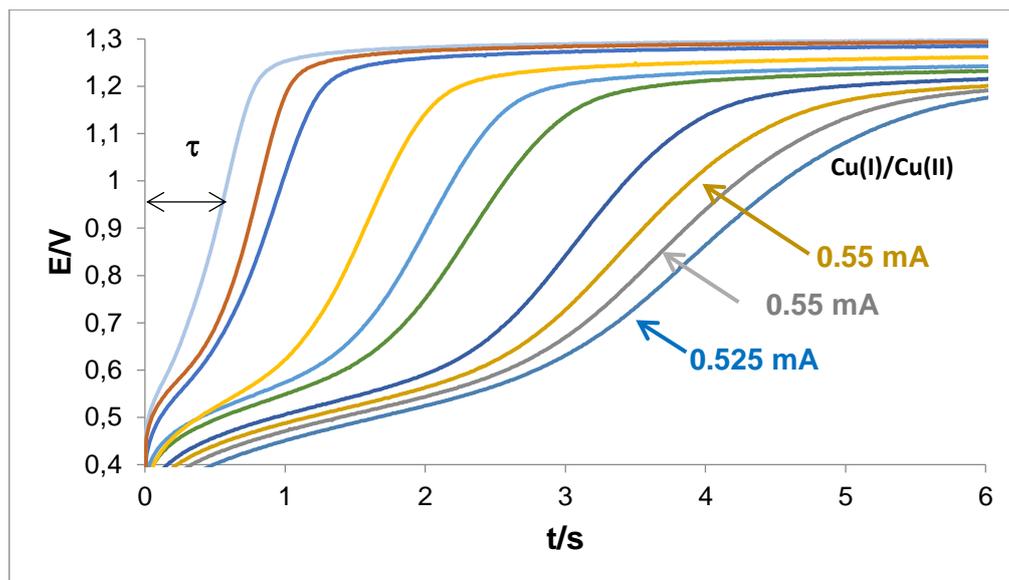


Figura 40.- Cronopotenciogramas del sistema Cu(I)/Cu(II) a 333,15 K a diferentes intensidades de corriente.

Como se puede ver, a medida que se establecen corrientes mayores, el tiempo de transición se hace más pequeño pues menor es la concentración de iones de Cu(I) en la superficie del electrodo y por tanto en proceso de oxidación ocurre más rápidamente.

Con esta técnica también es posible la determinación del coeficiente de difusión del cobre (I), aplicando la ecuación de Sand:

$$I\tau^{1/2} = \frac{nFSD^{1/2}C_0\pi^{1/2}}{2} \quad [8]$$

Midiendo los diferentes tiempos de transición para cada cronopotenciograma, se puede extraer el coeficiente de difusión para cada intensidad de corriente impuesta, de los cuales se realiza un promedio para obtener el valor correspondiente.

Tabla 12.-Valores asociados al cálculo del coeficiente de difusión mediante cronopotenciometría del sistema Cu(I)/Cu(II) a 333,15K.

I aplicada/A	$\tau/s$	$D^{1/2}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$	$D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$5,25 \cdot 10^{-4}$	2,63	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,49 \cdot 10^{-7}$
$5,5 \cdot 10^{-4}$	2,64	$5,23 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-7}$
$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,51	$5,57 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
$6,5 \cdot 10^{-4}$	2,27	$5,73 \cdot 10^{-4}$	$3,28 \cdot 10^{-7}$
$7,0 \cdot 10^{-4}$	1,63	$5,23 \cdot 10^{-4}$	$2,73 \cdot 10^{-7}$
$7,5 \cdot 10^{-4}$	1,41	$5,21 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$
$9,5 \cdot 10^{-4}$	1,17	$6,01 \cdot 10^{-4}$	$3,61 \cdot 10^{-7}$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,64	$5,16 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-7}$
$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,54	$5,17 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-7}$
$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,38	$5,06 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-7}$
<b>D medio</b>			<b><math>2,85 \cdot 10^{-7}</math></b>
<b>s</b>			<b><math>3,58 \cdot 10^{-8}</math></b>

## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado por primera vez el comportamiento del Cu(I) en el DES (Deep Eutectic Solvent) cloruro de colina/urea 1:2. Para ello

1. Se han determinado las propiedades físico-químicas de este disolvente, encontrando que:

- Posee una densidad superior a la del agua que varía linealmente con la temperatura, según la ecuación:

$$\rho \text{ (g cm}^{-3}\text{)} = -0,0005 T + 1,3612$$

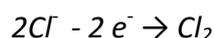
- Presenta una viscosidad elevada a temperatura ambiente pero que decrece de manera exponencial al aumentar esta, sobre todo a partir de los 60°C según la expresión:

$$\nu \text{ (mPa}\cdot\text{s}^{-1}\text{)} = 1,06 \cdot 10^{10} + 10 \cdot e^{-0,06T}$$

- El eutéctico preparado a partir de reactivos ultrapuros, en el momento de su uso en las experiencias realizadas en este trabajo, contiene un 0,256 % de agua.
- Los datos bibliográficos, y medidas “in situ” nos indican que la conductividad es mucho más alta que la de un disolvente orgánico tradicional, sobre todo a partir de los 60°C, aumentando de manera exponencial.

De todo ello se deduce que este disolvente presenta las características adecuadas para ser empleado en procesos electroquímicos.

2. Se han preparado disoluciones de CuCl en el eutéctico cloruro de colina/urea 1:2 en atmósfera inerte de nitrógeno para evitar que aumente el porcentaje de agua y en consecuencia posibles reacciones secundarias.
3. El DES presenta una ventana electroquímica de aproximadamente 2,6 V, encontrándose la barrera de oxidación a 1,5 V correspondiente al proceso:

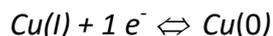
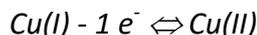


La barrera de reducción se localiza aproximadamente a -1,1 V. El proceso electroquímico asociado no se ha estudiado en este trabajo.

4. Se ha estudiado el comportamiento electroquímico del Cu(I) en el eutéctico preparado, aplicando diversas técnicas (SWV, CV, CP, CA) y se han tomado los datos necesarios que

han permitido el cálculo de los diferentes parámetros cinéticos y el estudio de su reversibilidad empleando los programas de software *Echem PAR EG&G M270*, *Cool Kinetics Analysis software 1.00*, *CONDECOM*, etc.

5. Se han encontrado dos sistemas en los que participa el Cu(I), que han podido ser explicados mediante los procesos electroquímicos:



Esto indica que la especie Cu(I) es estable en este medio, probablemente en forma de complejo clorado:  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

6. Utilizando la voltamperometría cíclica (CV)
- Se ha determinado el coeficiente de difusión, D, del ion Cu(I)
  - Aplicando los criterios de reversibilidad establecidos, se ha determinado que el sistema Cu(I)/Cu(II) se comporta de manera cuasi-reversible a velocidades de barrido pequeñas variando su comportamiento a irreversible cuando se trabaja por encima de los 200 mV/s.
  - Se han determinado los parámetros cinéticos  $\alpha$  y  $K^0$  del sistema Cu(I)/Cu(II) mediante comparación de los CV experimentales con los simulados usando el software COOL KINETICS, corroborando la cuasi-reversibilidad del sistema.
  - Mediante análisis semi-integral de las CV se han obtenido las correspondientes curvas convolucionadas o “neopolarogramas”. A partir de las mismas se han podido determinar el coeficiente de difusión del ion Cu(I), el de transferencia de carga ( $\alpha$ ), y la velocidad standard de intercambio de electrones, ( $K^0$ ) del sistema Cu(I)/Cu(II) a diferentes temperaturas.
  - Se ha encontrado una dependencia lineal del coeficiente de difusión del Cu(I) con la temperatura, según la ecuación  $\ln D = 14,55 - 9720 / T$ .
  - Se ha comprobado que para el sistema Cu(I)/Cu(II) la reversibilidad del proceso oxidativo es mayor que la del de reducción al obtenerse un  $\alpha$  de 0,30.
  - Al aplicar la ecuación de Arrhenius linealizada se ha podido obtener el valor de la energía de activación ( $80,80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) del proceso Cu(I)/Cu(II) a partir de los coeficientes de difusión asociados a las diferentes temperaturas de trabajo.

7. Se ha determinado también el coeficiente de difusión del Cu(I) mediante cronoamperometría (CA) aplicando la ecuación de Cottrell y por cronopotenciometría (CP) a partir de la ecuación de Sand. El valor encontrado (a una temperatura de 60°C) es comparable con el obtenido por el resto de técnicas.

8. En la tabla que sigue se resumen los datos obtenidos en este estudio

<b>D .10<sup>7</sup> para el Cu(I)</b>					
<b>Coefficiente de difusión</b> <i>D/ cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup></i>	<i>T/K</i>	<i>CV</i>	<i>CPSV</i>	<i>CA</i>	<i>CP</i>
	323	0.85±0.02 (0.82)	1.6±0.1		
	333	3.1±0.13 (2.8)	4.0±0.3	3.3± 0.3	2.9± 0.4
	343	9.0±0.8 (10.0)	15.1±1.1		
	353	14.7±3.9 (13.6)	26.0±1.7		
	363	30±5 (38)	38.6±6.5		
<b>Parámetros cinéticos del sistema Cu(I)/Cu(II)</b>					
<b><math>\alpha</math></b>	333	0.47	0.30±0.01		
<b><math>k^0 \cdot 10^4/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}</math></b>	333	5.90±1.1	6.65±0.3		
<b><math>E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>	333	80.80			

La discordancia de los valores obtenidos mediante CV y CPSV se explica por el comportamiento del sistema (variable con la velocidad de barrido). En todo caso los datos más fiables los proporciona CPSV.

9.- En resumen, analizando por una parte los criterios de diagnóstico necesarios para la caracterización de un sistema reversible, y por otra parte los parámetros descriptivos del comportamiento electroquímico de un sistema, se puede deducir que se trata de un proceso cuasi-reversible, sujeto a condiciones experimentales y dependiente de la velocidad a la que ocurra el proceso, perdiendo reversibilidad a medida que ésta aumenta.

## 7. REFERENCIAS

1. A.P. Abbot, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* (2003) 70-71.
2. A. Abo-Hamad, M. Hayyan, M.A. Al Saadi, M.A. Hassim, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 551-567.
3. S. Khandelwal, Y.K. Tailor, M. Kumar, *J. Mol. Liquids* 215 (2016) 345–386.
4. M. Espino, M.A. Fernández, F.J.V. Gómez, M.F.Silva, *Trends in Anal. Chem.* 76 (2016) 126-136.
5. E. Barrado, J.A. Rodríguez, P. Hernández, Y. Castrillejo, *J. Electroanal. Chem.* 768 (2016) 89-101.
6. E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060-11082.
7. A.J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", Wiley, New York, 2001.
8. Southampton Electrochemistry group, *Instrumental Methods in Analytical Chemistry*, University of Southampton, Horwood, Chichester, 2001.
9. J.C. Imbeaux, J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 44 (1973) 169-187.
10. M. Grenness, K.B. Oldham, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1121-1129.
11. D.D. Mc Donald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1997.
12. J.C. Myland, K.B. Oldham, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1866-1872.
13. D.M. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
14. H. Matsuda, Y. Ayabe, Zur Theorie der Randles-Sevčickschen Kathodenstrahl-Polarographie, *Z. Elektrochem.* **59** (1955) 494-503.

## 8. ANEXO

### Introducción al estudio de procesos electroquímicos

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



En la ecuación [1] no estamos representando de un sistema redox (que también), sino la descripción completa del proceso que ocurre en la interfase y que denominamos “reacción electroquímica”. Las sustancias reaccionantes son productos químicos relacionados entre sí (forman parte, como acabamos de indicar, de un sistema redox) y el reactivo es el electrón.

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

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

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

- ✓ la velocidad de intercambio de electrones, para lo que tendremos que determinar  $k^0$  o constante standard de intercambio de electrones ( $\text{cm s}^{-1}$ ),
- ✓ la velocidad con la que se mueven los iones, para lo que tendremos que determinar su coeficiente de difusión,  $D_0$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),
- ✓ la simetría del proceso, para lo que determinaremos el coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha$ ),
- ✓ el efecto de las condiciones experimentales, para lo que determinaremos el coeficiente de transferencia de masa  $m^0 = D_0 / \delta$ , donde  $\delta$  (cm) es el espesor de la capa de difusión, por lo que  $m_0$  viene dada en  $\text{cm s}^{-1}$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

Donde:

- $-D_j \nabla C_j$ : es el término debido a la **difusión**. Este flujo es el resultado de un gradiente de potencial químico y, de forma más general, del gradiente de concentración,  $\nabla C_j$ , entre dos puntos del electrolito.
- $-\frac{Z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \Phi$ : es el término correspondiente a la migración iónica o **electromigración**, que corresponde al movimiento asociado con la conducción iónica del ión  $j$  en el campo eléctrico existente en el espacio interelectródico. Este término hace intervenir la movilidad  $u_j = D_j / (RT)$ , la concentración,  $C_j$  y el estado de oxidación,  $Z_j$ . El potencial eléctrico local en el electrolito viene dado por  $\phi$ , su gradiente es  $\nabla \phi$ , y el término  $Z_j F \nabla \phi$  cuantifica el gradiente de la energía adquirida por el ión  $j$  bajo el efecto del campo eléctrico.
- $C_j v_j$ : es el término de flujo **convección**, forzada o debida a la convección térmica.

Hipótesis:

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

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

despreciable con respecto a la contribución total, por lo que el término  $-\frac{Z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \Phi$ , se hace despreciable y entonces la ecuación [3] puede escribirse como:

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

que constituye la **1ª LEY DE FICK**.

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

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

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

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

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

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

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

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

que constituye la **2ª LEY DE FICK**, y que para una geometría cualquiera, se expresa cómo:

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

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

**D) Difusión semi-infinita:** Si consideramos que:

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

Donde  $C_j(x, t)$  es la concentración en el seno de la disolución y  $C_j^*$  en el electrodo ( $C_{e1}$ ), x es la distancia al electrodo y t es el tiempo.

Además, es importante tener en cuenta que en el caso de estudios electroquímicos para los cuales se impone un cierto potencial ( $E_{real}$ ), éste viene dado por la expresión:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2. Métodos de estudio de las reacciones electroquímicas en régimen transitorio

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

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

que teniendo en cuenta que

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

genera la ecuación de Cottrell:

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

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

$$v_d = K_d [Ox]_{el} \quad [18]$$

y la del proceso inverso

$$v_i = K_i [Rd]_{el} \quad [19]$$

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

La velocidad global del proceso será

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

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

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

que teniendo en cuenta el valor de las constantes de velocidad

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

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

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

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

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

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

### A) Voltamperometría Cíclica

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

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

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

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

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

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

Donde k es 0,446 para sistemas soluble-soluble y 0,61 (Berzins-Delahay) para sistemas soluble-insoluble.

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

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

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

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

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

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

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

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

De donde se deduce el coeficiente de transferencia de carga  $\alpha$  válido para sistemas solubles. Además es posible calcular la constante de transferencia de carga  $k^0$  para sistemas solubles como:

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

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

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

### Criterios de diagnóstico

Otros criterios de diagnóstico pueden observarse en la tabla siguiente:

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

### B) Técnicas de convolución

El problema de la voltamperometría (lineal, o cíclica) tiene el inconveniente de que solo permite determinar la intensidad y del potencial de pico, perdiendo la información contenida en el resto del voltamperograma. Además es necesario asumir *a priori* un conocimiento de la ley de velocidad para comparar un determinado modelo matemático con los datos experimentales.

Estos problemas se eliminan mediante un tratamiento adecuado de los datos voltamperométricos, transformando las señales en forma de pico en ondas polarográficas (que se denominan neopolarogramas).

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

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

que representa la semi-integral de la corriente en. La expresión de la semi-integral es independiente de la naturaleza de la señal impuesta.

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

- i) la corrección de la caída óhmica se realiza en las curvas  $m(E)$  de forma muy simple,
- ii) como la semi-integral solo depende del potencial, la superposición de las curvas de ida y vuelta del neopolarograma constituye un test de reversibilidad, ya que solo coinciden en el caso de sistemas reversibles.
- iii) Por último, para todos los procesos regidos por difusión lineal semi-infinita, la curva  $m(E)$  presenta un valor límite  $m^*$ , del cual se puede obtener el coeficiente de difusión de la especie electroactiva como:

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

Además del coeficiente de difusión, mediante un análisis logarítmico de la semi-integral podemos determinar la reversibilidad del sistema mediante las siguientes ecuaciones:

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

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

### C) Cronopotenciometría

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

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

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

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

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

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

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

#### 3.1. Influencia de la caída óhmica

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

#### 3.2. Influencia de la carga de la doble capa

##### A) Voltamperometría.

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

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

Donde:

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

Siendo:

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

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

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

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

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

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

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

##### B) Cronopotenciometría.

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

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

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

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

### 3.3. Influencia de la convección térmica.

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

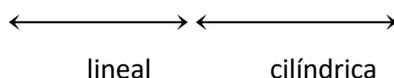
### 3.4. Condiciones de difusión lineal semi-infinita

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

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

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

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



Siendo  $r_0$  el radio del electrodo.

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

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

#### A) Voltamperometría.

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

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

En este caso, se puede decir que se cumplen las condiciones de difusión plana cuando:

V / Vs <sup>-1</sup>	Electrodo	r / cm	N
> 0.277	Pt	0.1	1
> 0.140	GC	0.1	2

### B) Cronopotenciometría.

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

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

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

$\tau / s$	Electrodo	r / cm
< 0.8	Pt	0.1

### 4. Ecuaciones teóricas correspondientes a los diferentes mecanismos

En la tabla I se recogen las ecuaciones correspondientes a los diferentes mecanismos electroquímicos, y que han sido aplicadas a lo largo de este trabajo.

MECANISMO	CRONOPOTENCIOMETRÍA	VOLTAMPEROMETRÍA	ANÁLISIS CONVOLUCIONAL
<b>I. TRANSF. REVERSIBLE</b> Ox + ne ↔ Red Ox y Red solubles; D <sub>ox</sub> =D <sub>red</sub>	$I_{\tau^{1/2}} = \frac{nFSC_0(\pi D)^{1/2}}{2}$ $E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \left( \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right)$ <p style="text-align: center;"><b>[51,52]</b></p>	$I_p = 0.446(nF)^{3/2} C_0 S \left( \frac{Dv}{RT} \right)^{1/2}$ $E_p - E_{p/2} = -2.2 \frac{RT}{nF}$ $E_p - E_{1/2} = -1.109 \frac{RT}{nF}$	$E = E_{1/2} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{m^* - m(t)}{m(t)} \quad [53]$ <p>siendo <math>E_{1/2} = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \left( \frac{D_{red}}{D_{ox}} \right)^{1/2}</math> <b>[54]</b></p>
<b>II. TRANSF. REVERSIBLE</b> Ox + ne ↔ Red Ox soluble, Red insoluble	$I_{\tau^{1/2}} \text{ igual que en el caso I}$ $E = E^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \left( \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right)$ <p>siendo <math>E_{th} = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log C_0</math></p>	$I_p = 0.61(nF)^{3/2} C_0 S \left( \frac{Dv}{RT} \right)^{1/2}$ $E_p - E_{p/2} = -0.77 \frac{RT}{nF}$ $E_p - E_{th} = -0.847 \frac{RT}{nF}$	$E = E_{th} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{m^* - m(t)}{m^*} \quad [53]$
<b>III. TRANSF. IRREV.</b> Ox + ne → Red Ox y Red solubles; D <sub>ox</sub> =D <sub>red</sub> Ox soluble, Red insoluble	$I_{\tau^{1/2}} \text{ igual que en el caso I}$ $E = E^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \left( \frac{2K^0(\tau^{1/2} - t^{1/2})}{(\pi D)^{1/2}} \right)$ <p style="text-align: center;"><b>[51]</b></p>	$I_p = 0.496nFSC_0 \left( \frac{\alpha nFDv}{RT} \right)^{1/2}$ $E_p - E_{p/2} = -1.857 \frac{RT}{\alpha nF}$ $E_p - E^0 = -0.78 \frac{RT}{\alpha nF} - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \left[ \left( \frac{\alpha nFDv}{RT} \right)^{1/2} \frac{1}{K^0} \right]$	$E = E^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \frac{k^0}{D^{1/2}} + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \frac{m^* - m(t)}{I} \quad [55]$
<b>IV. TRANSF. CUASI-REV.</b> Ox + ne ↔ Red Ox y Red solubles; D <sub>ox</sub> =D <sub>red</sub>			$E = E^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \frac{k^0}{D^{1/2}} +$ $+ \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{m^* - m - m \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right]}{I} \quad [56]$
<b>V. TRANSF. CUASI-REV.</b> Ox + ne ↔ Red Ox soluble, Red insoluble			$E = E^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log K^0 +$ $+ \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{(m^* - m) D^{1/2} + nFS \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right]}{I} \quad [56]$

## 5. Referencias

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