

Tesis de Posgrado

Teoría de la voltametría por redisolución anódica en electrodos de película de mercurio

García, Enrique E.

1977

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

García, Enrique E. (1977). Teoría de la voltametría por redisolución anódica en electrodos de película de mercurio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1720_Garcia.pdf

Cita tipo Chicago:

García, Enrique E. "Teoría de la voltametría por redisolución anódica en electrodos de película de mercurio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1977. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1720_Garcia.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TEORIA DE LA VOLTAMETRIA POR REDISOLUCION ANODICA EN
ELECTRODOS DE PELICULA DE MERCURIO

Enrique E. Garcia

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA

-1977-

1720

AGRADECIMIENTO

El autor desea expresar su más profundo y sincero agradecimiento al Doctor Jorge H. CAPACCIOLI, director de esta tesis, guía certero e infatigable, amigo generoso, sin cuyo apoyo este trabajo nunca hubiese llegado a concretarse.-

INDICE

1. <u>INTRODUCCION</u>	Pág. 1
1.1 <u>El sistema analítico</u>	1
1.2 <u>Antecedentes</u>	2
2. <u>TEORIAS PREVIAS DE LA VOLTAMETRIA POR REDISOLUCION CON BARRIDO LINEAL DE POTENCIAL</u>	7
2.1 <u>Corriente de redisolución en un electrodo plano de espesor infinito</u>	7
2.2 <u>Corriente de redisolución en un electrodo esférico</u>	14
2.3 <u>Corriente de redisolución en un electrodo plano de película de mercurio</u>	20
3. <u>TEORIA PROPUESTA SOBRE LA VOLTAMETRIA POR REDISOLUCION ANODICA CON BARRIDO LINEAL DE POTENCIAL EN ELECTRODOS DE PELICULA DE MERCURIO</u>	33
3.1 <u>Etapa de preelectrólisis</u>	33
3.2 <u>Etapa de reposo</u>	46
3.3 <u>Etapa de redisolución</u>	53
3.3.1 El problema del cálculo de $\left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial t}\right)_{x=0}$	63
3.3.1.1. Relaciones de concentración en la superficie de un electrodo	63
3.3.1.2 Cálculo de funciones de corrección	67
3.3.1.3 Cálculo de las derivadas de la concentración en la superficie de un electrodo	81

3.3.2	Cálculo de corrientes de redisolución	83
3.3.2.1	Cálculo de corrientes de redisolución para electrodos de espesor menor o igual a 30 μm	84
3.3.2.2	Cálculo de corrientes de redisolución para electrodos de espesor mayor de 30 μm	85
3.3.3	Relaciones entre la corriente de redisolución y los parámetros experimentales	95
3.3.3.1	Concentración	95
3.3.3.2	Condiciones de preelectrólisis	95
3.3.3.3	Espesor del electrodo de mercurio	96
3.3.3.4	Velocidad de barrido de potencial	106
3.3.3.5	Potencial inicial	110
3.3.4	Otras propiedades de la corriente de redisolución	110
3.3.4.1	Potencial de pico	110
3.3.4.2	Ancho de los picos de redisolución	112
3.3.5	Propiedades de las funciones de corriente: explicación teórica	113
3.4	<u>Discusión</u>	117
3.4.1	Etapas de preelectrólisis y de reposo	117
3.4.2	Etapas de redisolución	119
3.5	<u>Conclusiones</u>	128
4.	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	132

1. INTRODUCCION

1.1 El sistema analítico

Una determinación analítica por la técnica de voltametría por redisolución anódica consiste en las siguientes etapas:

a. La etapa de preelectrólisis, en la cual un electrodo de mercurio, de geometría conocida y reproducible, es mantenido a un potencial previamente seleccionado, suficientemente catódico con respecto al potencial de equilibrio de la solución, con lo cual se produce la reducción de la especie oxidada presente en ésta para dar el metal que se amalgama con el mercurio. De esta manera se produce un efecto de preconcentración cuya magnitud depende del tiempo de preelectrólisis y del flujo de la especie oxidada hacia el electrodo. En esta etapa el transporte de masa se realiza por convección, ya sea rotando el electrodo o agitando la solución. El tiempo de preelectrólisis se selecciona de acuerdo con la concentración de la especie en solución y puede variar entre 30 segundos y varias horas; en la práctica rara vez supera los 5 minutos.

b. La etapa de reposo, en que el movimiento de la solución o el electrodo se detienen. Aquí el flujo disminuye en forma considerable y la cantidad de material que se acumula resulta en general despreciable comparada con la cantidad acumulada en la etapa de preelectrólisis. Durante la etapa de reposo se considera que la distribución del metal en la amalgama se hace uniforme y que al término del período todo movimiento de convección ha cesado en la solución. Habitualmente la etapa de reposo dura 30 a 60 segundos.

c. La etapa de redisolución, donde la especie reducida

predepositada en el electrodo es reoxidada y redisuelta en la solución mediante un cambio en el potencial del electrodo de mercurio. Aunque se han propuesto numerosas maneras de realizar este cambio de potencial, habitualmente el potencial se hace cambiar linealmente con el tiempo hacia valores anódicos de acuerdo con la relación

$$E(t) = E_i + vt \quad (1.1)*$$

El transporte de masa se realiza por difusión. La reoxidación de la especie depositada da lugar a una corriente cuyo valor máximo (corriente de pico) es proporcional a la concentración de la especie reducida en la amalgama y permite determinar la concentración original de la especie en solución, habitualmente mediante curvas de calibración.

1.2 Antecedentes

En 1931, Zbinden (1) realizó por primera vez una determinación por redisolución: al intentar determinar microcantidades de cobre electrogravimétricamente sobre un electrodo de platino, encontró que resultaba más exacto que pesar invertir la corriente y medir la cantidad de corriente consumida durante la redisolución. La técnica no se hizo sin embargo popular y cayó en desuso. En la década del cincuenta Rogers y sus colaboradores (2, 3, 4) introdujeron un electrodo de película de mercurio obtenido por depósito electrolítico de este metal sobre un metal base, platino o plata, que actúa como soporte. Los resultados obtenidos con estos electrodos, interesantes desde el punto de vista de la sensibilidad obtenida, resultaban poco reproducibles. Esto se ha atri-

* Para el significado de los símbolos utilizados véase el Apéndice I.

buído principalmente a la formación de compuestos intermetálicos ya sea entre el metal base y el metal amalgamado o entre metales amalgamados entre si (5, 6, 7, 8, 9). Estos compuestos intermetálicos aparecerían cuando la concentración del metal en la amalgama es mayor de 0,001 M (10). Estos electrodos presentan otros inconvenientes, tales como existencia de óxidos sobre la superficie del metal base, poca reproducibilidad de la película depositada o solubilidad del metal base en el mercurio (3, 11). Algunos de estos inconvenientes pueden disminuirse por tratamiento del electrodo con ácido nítrico (11).

La divulgación de la voltametría por redisolución comenzó a ocurrir cuando se adoptó el electrodo de gota colgante de mercurio, que había sido desarrollado por Gerischer (12). Dos tipos de electrodo tuvieron particular aceptación: la gota colgante sobre una base de metal recubierto con oro (12) o platino (13, 14), o la gota colgante en el extremo de un capilar de vidrio, el tamaño de la cual se regula mediante un tornillo micrométrico, introducida por Kemula (15). Un gran número de trabajos han sido y son realizados utilizando este electrodo, pero el interés por los electrodos de película de mercurio nunca desapareció totalmente pues presentan algunas ventajas teóricas en lo que respecta a sensibilidad y resolución. La mayor parte de los problemas prácticos del electrodo de película fueron eliminados al adoptarse una base de carbón. Matson, Roe y Carritt (16) usaron una varilla de grafito espectrográfico saturado con cera; más recientemente, y con mejores resultados, se han utilizado grafito pirolítico y carbón vítreo (17). El carbón vítreo pulido a espejo con polvo de diamante pa-

rece ser el material base más adecuado; ningún otro material disponible en la actualidad puede competir con éste en términos de dureza, inactividad química, baja porosidad, conductividad eléctrica, baja corriente residual y alto sobrepotencial para hidrógeno y oxígeno (18, 19). Los electrodos de película sobre base de carbón permiten realizar las ventajas teóricas apuntadas anteriormente y su uso se ha extendido considerablemente en los últimos años. El único aparato que, en el conocimiento del autor, se produce comercialmente para el solo fin de análisis por redisolución (fabricado por Environmental Science Associates, Hurlington, Massachussets, Estados Unidos) está previsto para que utilice electrodo de película de mercurio sobre carbón vítreo o grafito. La película de mercurio puede ser depositada previamente (16) o bien se puede depositar "in situ", al mismo tiempo que se realiza la preelectrólisis del metal que se desea determinar (17). Esta segunda técnica parece dar resultados de mayor precisión que la primera y resulta más simple (20).

En la etapa de redisolución se han utilizado diversas técnicas para modificar el potencial del electrodo. Habitualmente se prefiere la técnica de barrido lineal, que fuera introducida en 1938 por Matheson y Nichols (21) para aplicaciones amperométricas. En técnicas de redisolución su aplicación fue propuesta en forma más o menos simultánea por varios investigadores (14, 15, 22, 23). La principal objeción al uso del barrido lineal de potencial se encuentra en que al aumentar la velocidad de barrido se produce un considerablemente aumento del ruido (24). Este inconveniente es resuelto en parte si se usan técnicas derivativas (25, 26, 27). En otros trabajos se ha preferido utilizar técnicas galvanostáticas o poten-

ciostáticas (2, 3, 28, 29); barrido lineal con onda cuadrada superpuesta (30, 31), oscilopolarografía con corriente alternada (32, 33); técnicas de corriente alterna, ya sea utilizando la onda fundamental (34, 35, 36) o la segunda armónica (37) o técnicas de pulso diferencial (38, 39, 40). Una comparación experimental entre distintos electrodos y métodos de redisolución se ha publicado recientemente (20). En general la técnica de redisolución más sencilla y versátil es el barrido lineal de potencial y es el que se aplica en la gran mayoría de los casos prácticos.

Cuando se considera el electrodo de mercurio como de volumen infinito, la teoría de la redisolución anódica con barrido lineal de potencial es virtualmente igual a la de la cronoamperometría lineal desarrollada originariamente por Randles (41) y Sevcik (42) y perfeccionada por Nicholson y Shain (43). El estudio teórico de un sistema de redisolución por barrido lineal de potencial en un electrodo esférico fue realizado por Shain y Lewinson (44). Reinmuth (45) planteó la teoría de la etapa de redisolución en un electrodo de volumen finito, aunque sin presentar expresiones explícitas para la corriente ni para relaciones corriente-potencial. En este trabajo se hace notar por primera vez la importancia del agotamiento de la especie disuelta en el mercurio. El desarrollo de la teoría específica de la voltametría por redisolución anódica con barrido lineal de potencial en un electrodo plano de película de mercurio fue realizado en una serie de trabajos por deVries y van Dalen (46, 47, 48) y por Roe y Toni (49). Los resultados y conclusiones de estos trabajos se presentan en la Sección 2. Ambos tratamientos merecen algunas objeciones; el de deVries y

van Dalen presenta los resultados de una manera que no muestra claramente la interrelación de parámetros experimentales, como ya hicieran notar Roe y Toni (49), y el de Roe y Toni utiliza un modelo matemático drásticamente simplificado que no coincide demasiado con el modelo físico descrito en la Sección 1.1, que es el habitualmente utilizado. La teoría de la redisolución a partir de un electrodo de película de mercurio usando barrido por pulsos ha sido desarrollada por Osteryoung y Christie (40).

La etapa de preelectrólisis ha sido también considerada previamente (44, 46) basándose en un modelo de flujo constante. La formación de amalgamas en electrodos de espesor finito bajo condiciones variables de flujo fue estudiada por Phillips y Karr (50). La etapa de reposo ha sido estudiada para un electrodo esférico (44) o un electrodo plano (46).

El desarrollo de la teoría que se realiza en el presente trabajo tiene algunos puntos de contacto con los anteriores y trata de presentar los resultados en la forma más explícita posible para evidenciar la influencia de parámetros experimentales. Se tiene además en cuenta el fenómeno del agotamiento de la amalgama durante la redisolución. Este problema había sido planteado previamente (45) aunque sin proponer soluciones explícitas. En un electrodo de pequeño espesor el fenómeno es de gran importancia y a él se pueden atribuir ciertas propiedades de las curvas de redisolución que anteriormente no habían sido explicadas en forma satisfactoria.

2. TEORIAS PREVIAS DE LA VOLTAMETRIA POR REDISOLUCION CON BARRIDO LINEAL DE POTENCIAL *

En esta Sección se presentan en forma resumida los resultados obtenidos en tratamientos previos de la teoría de la redisolución anódica. Aparte de tratamientos para electrodos de película de mercurio se presentan, con fines comparativos, algunos resultados obtenidos para otros tipos de electrodos (pláns de espesor infinito, esféricos). Esta presentación se limita a la teoría de la etapa de redisolución, porque aunque en algunos casos se hayan estudiado las otras etapas (44, 46) los tratamientos se han hecho por similitud con problemas de transmisión de calor y no presentan particular interés.

2.1 Corriente de redisolución en un electrodo plano de espesor infinito

En este caso el problema es enteramente similar al de la voltametría con barrido lineal de potencial en un electrodo estacionario, con ligeras modificaciones en las condiciones iniciales y de contorno.

Desde el punto de vista físico puede considerarse como infinita una extensión lineal que sea lo suficientemente grande como para que su aumento no produzca efectos observables sobre los procesos bajo consideración. En general esto ocurre cuando ℓ , la distancia entre el contorno límite del sistema y la interfase, cumple la condición

$$\ell \gg (Dt)^{1/2} \quad (2.1)$$

* En esta Sección la nomenclatura de los distintos autores se trata de adaptar a la del presente trabajo, con las definiciones del Apéndice I, salvo indicación expresa.

donde t es el tiempo que dura el experimento (52). Como D es del orden de 10^{-5} $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ y la duración de un experimento de redisolución del orden de 10 - 100 segundos, el resultado del orden de 10^{-1} - 10^{-2} cm . Por lo tanto, un electrodo de este tipo puede existir desde el punto de vista experimental.

De los varios tratamientos existentes en la literatura (41, 42, 43) se ha elegido, por su mayor claridad, el de Nicholson y Shain (43).

El problema consiste en resolver las ecuaciones de difusión lineal semiinfinita para los componentes R y O del sistema.

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (2.2) \quad \frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

con las condiciones iniciales y de contorno

$$t = 0 \quad x \succ 0 \quad C_O = C_O^* \quad (2.4)$$

$$t = 0 \quad x \prec 0 \quad C_R = C_R^* \quad (2.5)$$

$$t \succ 0 \quad x \rightarrow \infty \quad C_O \rightarrow C_O^* \quad (2.6)$$

$$t \succ 0 \quad x \rightarrow -\infty \quad C_R \rightarrow C_R^* \quad (2.7)$$

$$t \succ 0 \quad x = 0 \quad D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} = D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} \quad (2.8)$$

$$t > 0 \quad x = 0$$

$$\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (2.9)$$

$$E = E_i + vt \quad (2.10)$$

La definición de las coordenadas está ilustrada en la fig. 2.1. La condición de contorno (2.8) implica que los flujos de ambas especies son iguales y de la mis-

ma dirección en el punto $x = 0$, es decir en la interfase electrodo - solución *. Como se ha hecho notar previamente, la condición (2.8) no es sino una forma de expresión de la

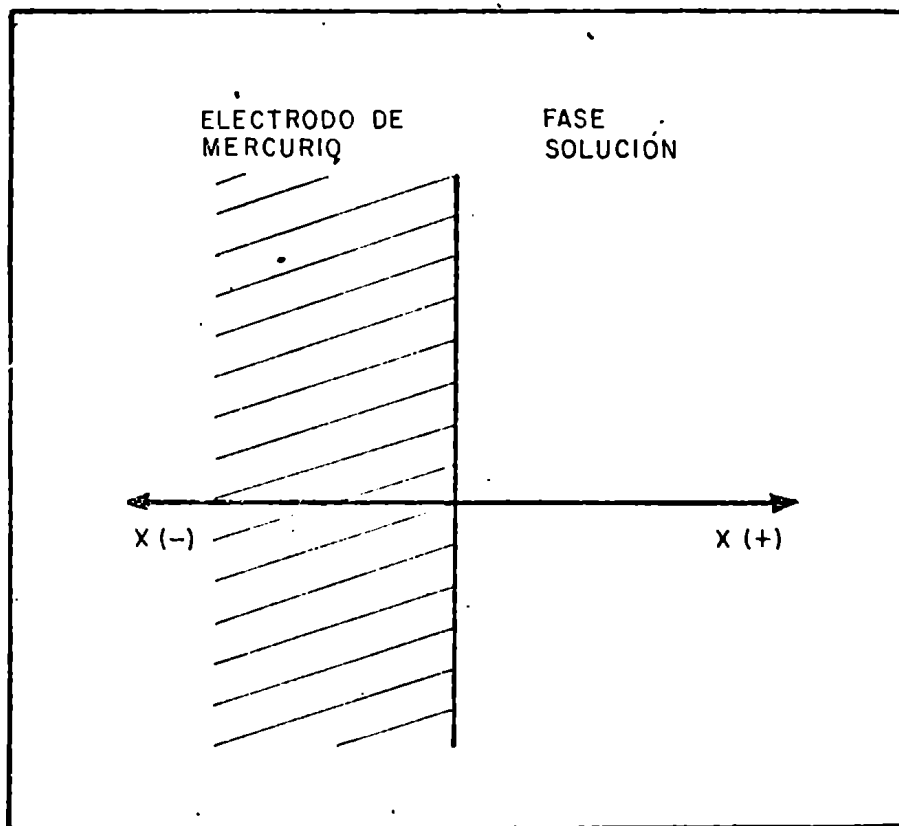


Fig. 2.1

ley de conservación de las masas (51). La condición de contorno (2.9) implica que la reacción ocurre reversiblemente. La aplicabilidad de las ecuaciones de difusión y las condiciones iniciales y de contorno ha sido discutida previamente (52). La combinación de las condiciones de contorno (2.9) y (2.10) permite escribir

$$\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = \theta e^{\sigma t} \quad (2.11)$$

dónde

$$\theta = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - E^0) \right] \quad (2.12)$$

* Para comparar con el trabajo original (43) téngase en cuenta la diferente definición de coordenadas.

$$\sigma = \frac{nFv}{RT} \quad (2.13)$$

El problema se puede resolver por aplicación de la transformación de Laplace a las ecuaciones (2.2) y (2.3), obtención de las transformadas de la concentración de superficie y aplicación del teorema de convolución (véase, por ejemplo, refs. 52, 53, 54) para obtener ecuaciones integrales en función del flujo q

$$C_O(0, t) = C_O^* + \frac{1}{\sqrt{\pi D_O}} \int_0^t \frac{q_R(\zeta) d\zeta}{\sqrt{t-\zeta}} \quad (2.14)$$

$$C_R(0, t) = C_R^* - \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t \frac{q_R(\zeta) d\zeta}{\sqrt{t-\zeta}} \quad (2.15)$$

Combinando la condición de contorno (2.11) y las ecuaciones (2.14) y (2.15) se obtiene una sola ecuación integral cuya solución es el flujo de la especie R en la superficie del electrodo

$$\int_0^t \frac{q_R(\zeta) d\zeta}{\sqrt{t-\zeta}} = - \frac{\gamma C_R^* \theta \sqrt{\pi D_R} (1 - e^{\sigma t})}{1 + \gamma \theta e^{\sigma t}} \quad (2.16)$$

donde γ es la relación $\sqrt{D_O/D_R}$. El término σt es adimensional (ecuación 2.13) y es proporcional al potencial. Como lo que interesa es calcular curvas corriente - potencial y no corriente - tiempo, conviene realizar los cálculos respecto a σt , ya que

$$\sigma t = \frac{nF}{RT} (E_i - E) \quad (2.17)$$

Por otra parte, como en la condición de la redi-solución $C_O^* \ll C_R^*$, la ecuación (2.16) se simplifica a

$$\int_0^t \frac{q_R(z) dz}{\sqrt{t-z}} = \frac{\gamma C_R^* \Theta e^{\sigma t} \sqrt{\pi D_R}}{1 + \gamma \Theta e^{\sigma t}} \quad (2.18)$$

Si se realiza el cambio de variables

$$z = \frac{z}{\sigma} \quad (2.19)$$

$$q_R(t) = C_R^* \sqrt{\pi D_R \sigma} \chi(\sigma t) \quad (2.20)$$

la ecuación integral (2.18) toma la forma

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{\sigma t - z}} = \frac{\gamma \Theta e^{\sigma t}}{1 + \gamma \Theta e^{\sigma t}} \quad (2.21)$$

La solución de la ecuación (2.21) da valores de $\chi(\sigma t)$ en función de σt para un valor dado de γ .

De acuerdo con la definición (2.20) y la relación entre el flujo y la intensidad de corriente

$$i = nFAC_R^* \sqrt{\pi D_R \sigma} \chi(\sigma t) \quad (2.22)$$

Los valores de $\chi(\sigma t)$ han sido calculados para el caso de cronoamperometría lineal. Los resultados de los distintos autores (41, 42, 43, 55, 56, 57) concuerdan razonablemente; en uno de los casos (42) hay una diferencia que corresponde aproximadamente a un factor de $\sqrt{\pi/2}$. Los datos han sido habitualmente expresados como $\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)$. La función $\chi(\sigma t)$ presenta un máximo y su representación en función de $n(E - E^0)$ aparece en la fig. 2.2 (se han usado los datos de la ref. 43). Valores de $\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)$ en el máximo se encuentran en la Tabla 2.1. Para el caso de redisolución es $\chi(\sigma t)_{C_R} = - \chi(\sigma t)_{red}$, donde el signo negativo proviene de la convención que los flujos de oxidación que originan corrientes anódicas tie-

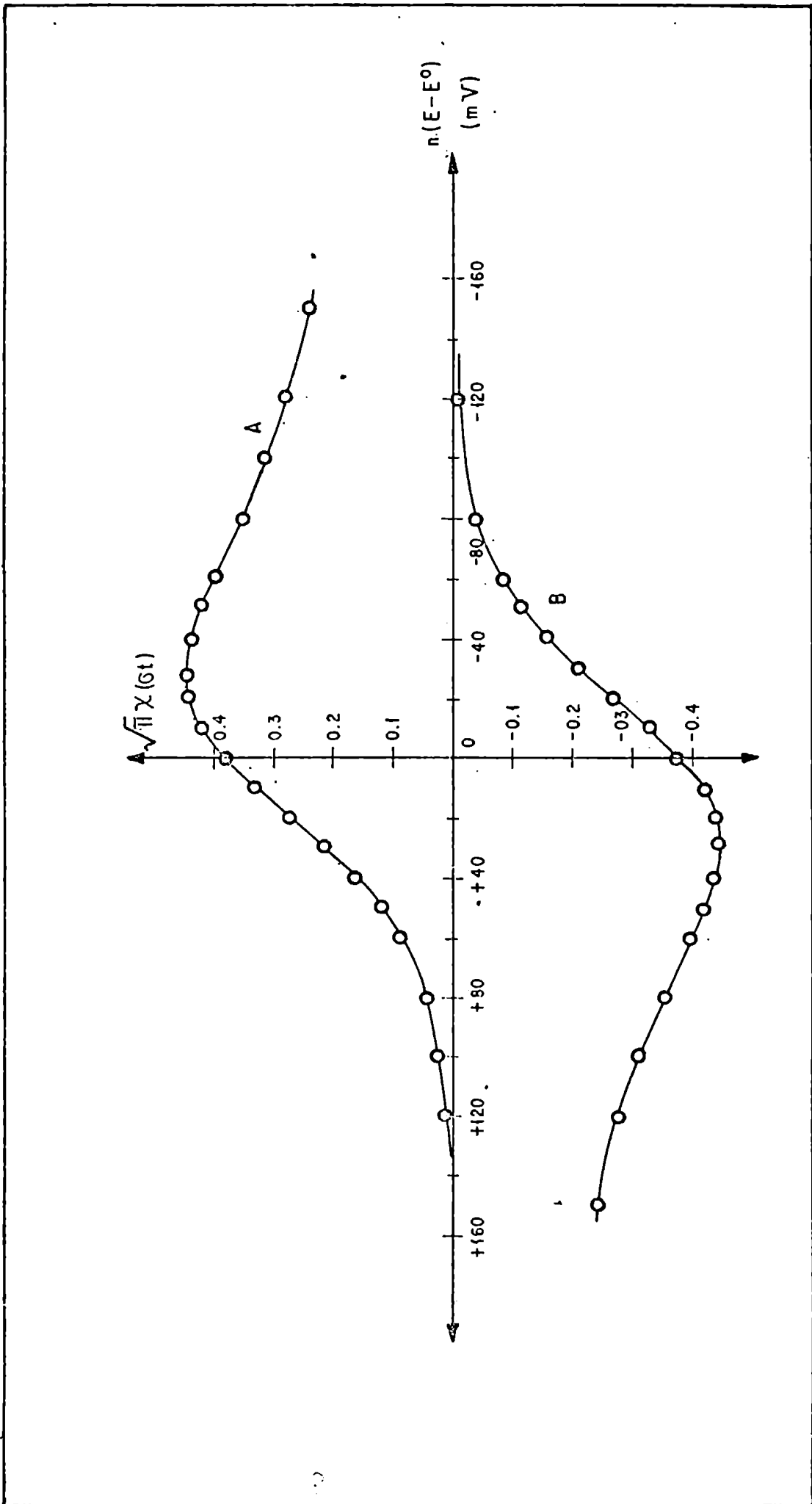


Fig. 2.2 La función $\sqrt{\pi}\chi(\sigma t)$ para un sistema reversible en que las fases solución y electrodo tienen espesor infinito. A: cronoamperometría lineal; B: redisolución anódica. Datos: ref. 43.

nen signo negativo.

Tabla 2.1.

VALORES DE $\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)_{\max}$ PUBLICADOS EN
LA LITERATURA

Investigadores	$\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)_{\max}$	Ref.
Randles (1948)	0,454	(41)
Sevcik (1948)	0,361	(42)
Nicholson (1954)	0,451	(56)
Frankenthal y Shain (1956)	0,456	(55)
Reinmuth (1957)	0,446	(57)
Nicholson y Shain (1964)	0,4463	(43)

En la práctica, la medición de la corriente de pico

$$i_p = 0,4463 nFA C_R^* \sqrt{D_R \sigma} = 0,4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} A C_R^* v^{1/2}$$

$$= 2,589 \times 10^5 n^{3/2} A C_R^* v^{1/2} \quad (2.23)$$

da un valor proporcional a la concentración de la especie disuelta en el electrodo de mercurio, la cual a su vez es proporcional a la concentración de la especie O en la solución. La corriente depende además de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Por el carácter matemáticamente complejo de la función $\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)$ no es posible calcular analíticamente la relación entre su valor máximo y el potencial. Empíricamente se tiene que el valor del máximo ocurre a

$$E_{1/2} \approx (28,50 \pm 0,05)/n \text{ milivolts según sea el caso de}$$

redisolución (signo positivo) o cronoamperometría (signo negativo) lo que da lugar a

$$E_p = E_{1/2} \pm (1,109 \pm 0,002) \frac{RT}{nF} \quad (2.24)$$

Las conclusiones de este tratamiento teórico han sido comprobadas experimentalmente en forma enteramente satisfactoria.

2.2 Corriente de redisolución en un electrodo esférico

La teoría de la voltametría por redisolución anódica en un electrodo esférico de mercurio (electrodo de gota colgante) fue desarrollada por Reinmuth (45) y por Shain y Lewinson (44). Reinmuth había desarrollado previamente la teoría de la cronoamperometría lineal en electrodos esféricos de radio infinito (57).

En el caso del electrodo esférico de volumen infinito el problema consiste en resolver las ecuaciones para la difusión esférica

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \left[\frac{\partial^2 C_R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_R}{\partial r} \right] \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \left[\frac{\partial^2 C_O}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_O}{\partial r} \right] \quad (2.26)$$

con las condiciones iniciales y de contorno

$$t = 0 \quad r \gg r_0 \quad C_O = C_O^* \quad (2.27)$$

$$r \ll r_0 \quad C_R = C_R^* \quad (2.28)$$

$$t \gg 0 \quad r \rightarrow \infty \quad C_O = C_O^* \quad (2.29)$$

$$r \rightarrow 0 \quad C_R = C_R^* \quad (2.30)$$

$$t \gg 0 \quad r = r_0 \quad D_O \frac{\partial C_O}{\partial r} = D_R \frac{\partial C_R}{\partial r} \quad (2.31)$$

$$\frac{C_0}{C_R} = \theta e^{\sigma t} \quad (2.32)$$

La solución del problema para el caso de redisolución se puede expresar como

$$i_{\text{esf}} = i_{\text{plano}} \cdot nFAC_R^* \frac{D_R}{r_0} \left[\frac{1 - e^{\sigma t}}{1 + \theta e^{\sigma t}} \right] \quad (2.33)$$

donde i_{plano} es la corriente que se observaría en el electrodo plano correspondiente. La función de corrección $\Omega(\sigma t)$

$$\Omega(\sigma t) = \frac{1 - e^{\sigma t}}{1 + \theta e^{\sigma t}} \quad (2.34)$$

ha sido tabulada por Nicholson y Shain (43). Teniendo en cuenta la ecuación (2.22) la corriente de redisolución en el electrodo esférico es

$$i = 6,02 \times 10^5 n^{3/2} AC_R^* D_R^{1/2} v^{1/2} \left[\sqrt{\pi} \chi(\sigma t) + 0,160 \frac{\sqrt{D_0}}{r_0 \sqrt{nv}} \Omega(\sigma t) \right] \quad (2.35)$$

La corrección $\Omega(\sigma t)$ tiene la forma ilustrada en la figura 2.3.

Para un electrodo de volumen finito, Reinmuth intentó resolver las ecuaciones (2.25) y (2.26) con las condiciones iniciales y de contorno ligeramente modificadas:

$$t = 0 \quad 0 < r < r_0 \quad C_R = C_R^* \quad (2.36)$$

$$t > 0 \quad r \rightarrow 0 \quad C_R \text{ continúa limitado} \quad (2.37)$$

$$t > 0 \quad r = r_0 \quad C_R = f(t) \quad (2.38)$$

lo que da un valor para el flujo en el plano de la transformada:

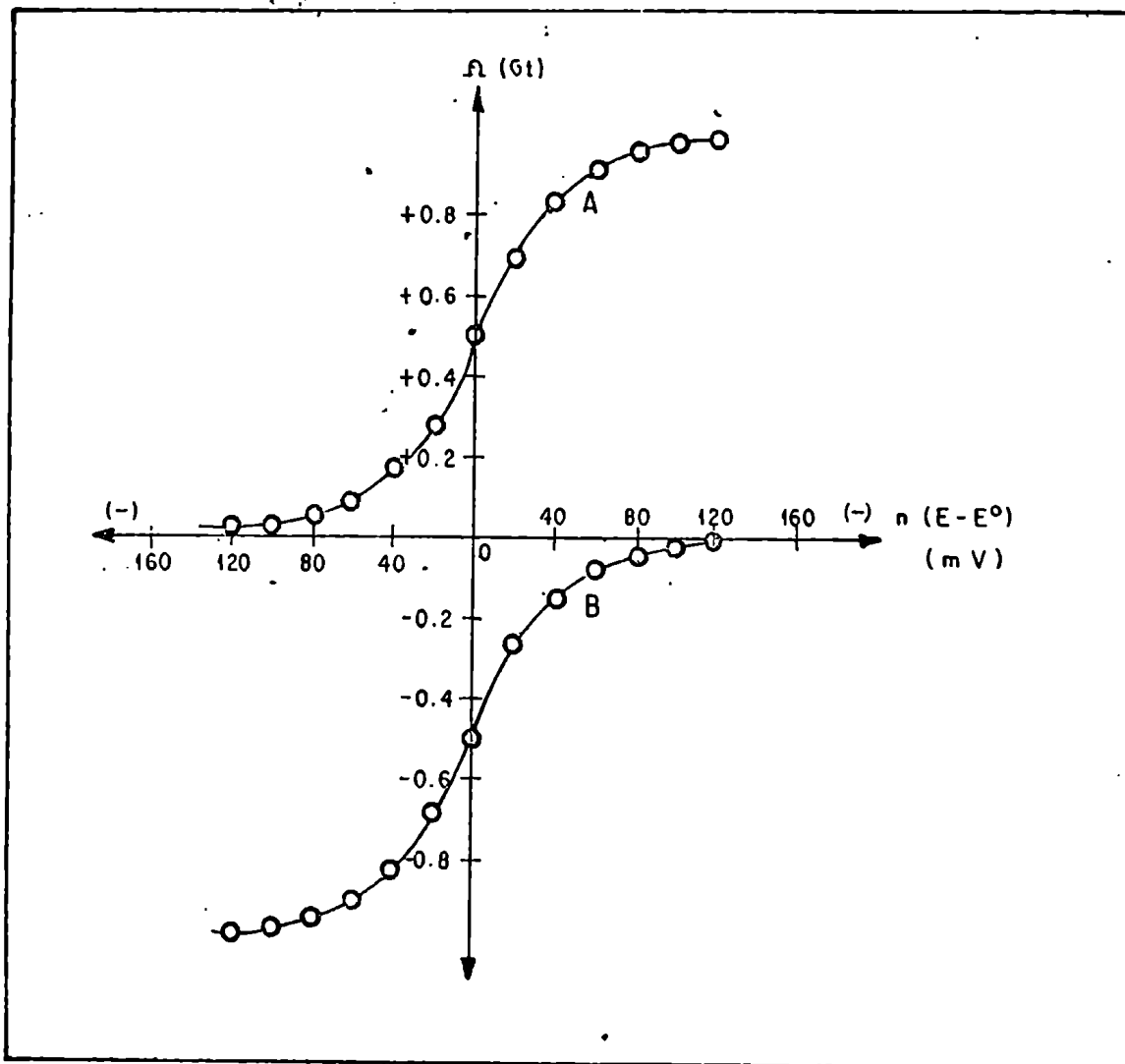


Fig. 2.3

La función de corrección por esfericidad $\Omega(\sigma t)$. A: cronamperometría lineal, B: redisolución con barrido lineal. Datos de referencia 43.

$$\bar{q}(s) = \left(\bar{f}(s) - \frac{C_R^*}{s} \right) \sqrt{s D_R} \coth r_0 \sqrt{\frac{s}{D_R}} - \frac{D_R}{r_0} \left(\bar{f}(s) - \frac{C_R^*}{s} \right) \quad (2.39)$$

La transformación inversa de esta expresión no es sencilla y no fue realizada en forma explícita. El factor hiperbólico puede considerarse que tiene en cuenta el tamaño finito del electrodo, y el término adicional (que transformado tendría una forma similar al término de corrección de la

ecuación 2.33) representaría la corrección esférica.

Shain y Lewinson observaron que en análisis por redisolución en el electrodo de gota colgante el efecto de volumen finito resulta despreciable y que resultados obtenidos con la ecuación (2.33) coinciden con los datos experimentales. Investigaciones más recientes (58) han permitido detectar ciertas anomalías que han sido atribuidas al volumen finito del electrodo. Específicamente se ha observado que para valores iguales del parámetro ϵ , definido como

$$\epsilon = \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{D}{\sigma}} \quad (2.40)$$

el valor de la corrección por esfericidad varía según se produzca o no amalgama, o en otras palabras, que el volumen finito del electrodo modifica los valores de la corrección por esfericidad. Este efecto está ilustrado en la figura 2.4. La corrección por esfericidad ha sido calculada en forma empírica y tiene la forma

$$\text{corrección esférica} = \alpha \frac{D}{r_0^2 \sigma} + \beta \frac{\sqrt{D}}{r_0 \sqrt{\sigma}} \quad (2.41)$$

El coeficiente α representa la corrección debida al volumen finito del electrodo y el β la corrección por esfericidad propiamente dicha. Con esta corrección, la corriente de redisolución para un electrodo esférico resulta

$$i = nFAC_R * \sqrt{D_R \sigma} \left[\sqrt{\pi} \chi(\sigma t) + \alpha \frac{D_R}{r_0^2 \sigma} + \beta \frac{\sqrt{D_R}}{r_0 \sqrt{\sigma}} \right] \quad (2.42)$$

La corrección α es de signo opuesto a $\chi(\sigma t)$; el signo de β varía según el potencial, como se ilustra en la figura 2.5.

Con ambos tipos de corrección se puede observar que el flujo, y en consecuencia la corriente, para un elec-

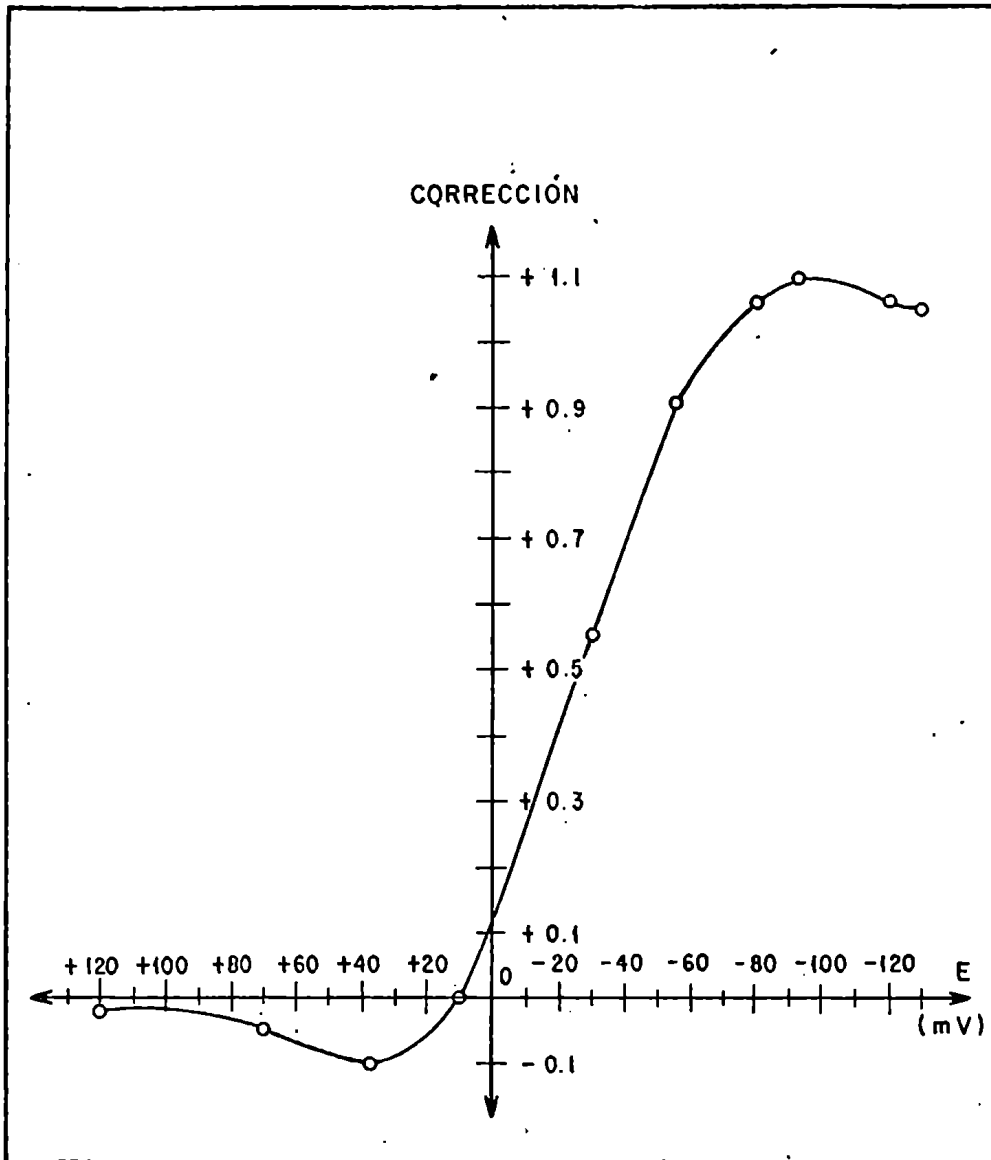


Fig. 2.4

La corrección esférica en electrodos de volumen finito, según Beyerlein y Nicholson (58). (Caso de cronoamperometría lineal).

trodo esférico es función de $1/r_0\sqrt{\sigma}$ y que la disminución del radio de la gota colgante o de la velocidad de barrido de potencial producen un aumento del flujo según las ecuaciones (2.35) y (2.42). La relación no es sencilla porque el área del electrodo es también función de r_0 y por lo tanto disminuye con la disminución de ésta.

De acuerdo con la teoría, que ha sido comprobada experimentalmente en forma satisfactoria (44, 58) el electrodo de gota colgante de mercurio presenta problemas ex-

perimentales relativamente serios en lo que respecta a la necesidad de cuidar en forma bastante estricta la reproducibilidad en el diámetro de la gota usada para patrones y muestras.

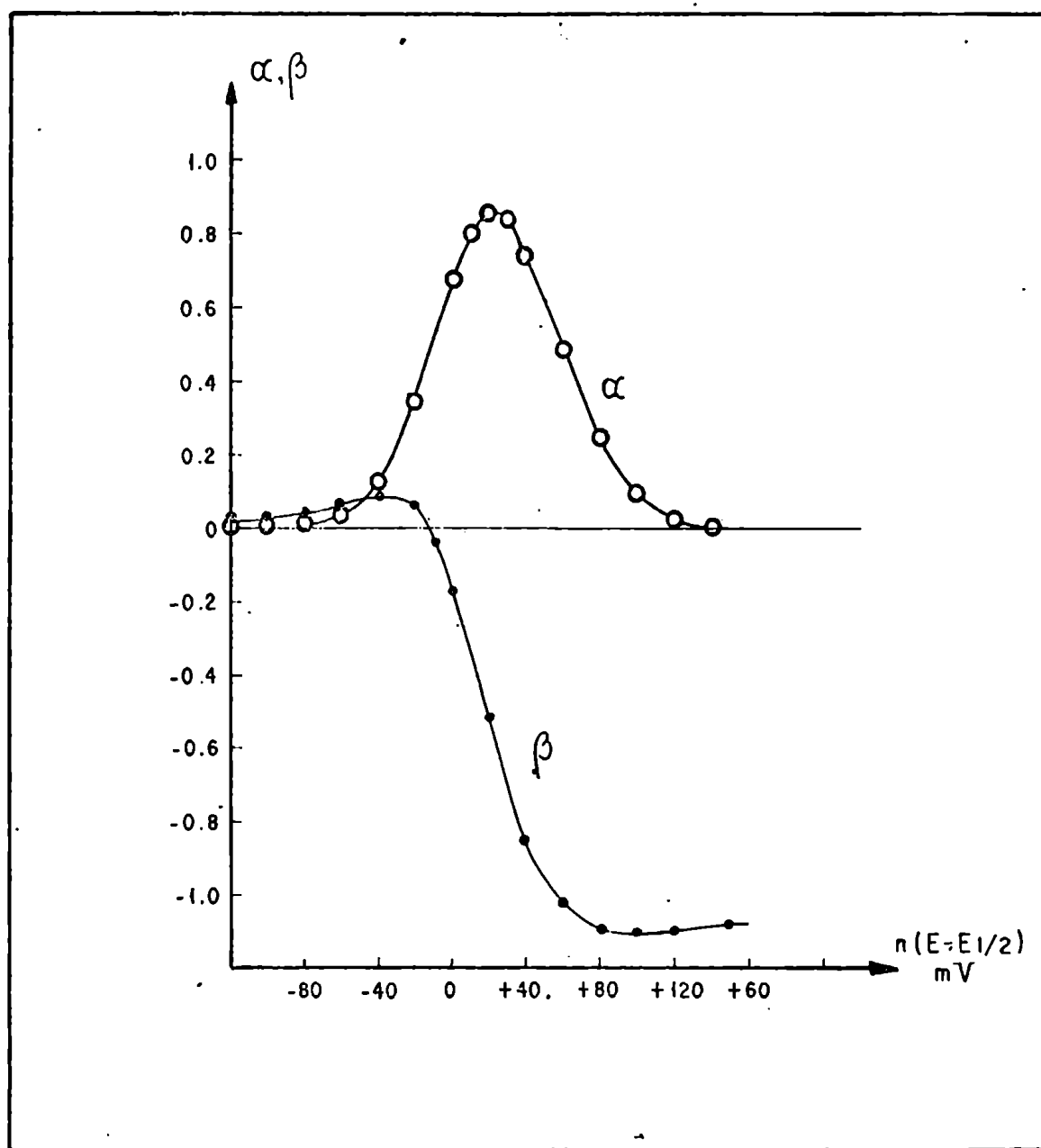


Fig. 2.5

Coefficientes empíricos de corrección esférica. Datos de referencia 58.
(Caso de redisolución anódica).

2.3 Corriente de redisolución en un electrodo plano de película de mercurio

Por corresponder al tema del presente trabajo, los tratamientos teóricos del problema de redisolución en electrodo de película se presentan con algo más de detalle que los casos anteriores.

2.3.1 Tratamiento teórico de deVries y van Dalen

DeVries y van Dalen han presentado la teoría del electrodo plano de película de mercurio en una serie de trabajos (46, 47, 48). En el primero de ellos se hizo uso de una aproximación abandonada posteriormente, que solo daba resultados aceptables para películas delgadas y bajas velocidades de barrido y no se discutirá en detalle. En los trabajos siguientes se resuelven las ecuaciones de difusión en forma rigurosa; la diferencia entre ambos reside en que en el último se hace uso de parámetros adimensionales para expresar los resultados y se los extiende a voltametría en una capa delgada de solución.

El problema consiste en resolver las ecuaciones de difusión

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (2.43) \qquad \frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2} \quad (2.44)$$

con las condiciones iniciales y de contorno

$$t = 0 \quad 0 < x < \ell \quad C_R = C_R^* \quad (2.45)$$

$$t = 0 \quad y > 0 \quad C_O = \theta C_R^* \quad (2.46)$$

$$t > 0 \quad x = \ell \quad D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = 0 \quad (2.47)$$

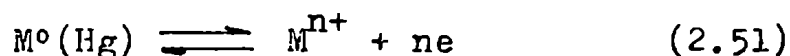
$$t > 0 \quad x = y = 0$$

$$D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = - D_O \frac{\partial C_O}{\partial y} = q(t) = \frac{i}{nFA} \quad (2.48)$$

$$t > 0 \quad C_O(0, t) = C_R(0, t) \ominus e^{\sigma t} \quad (2.49)$$

$$t > 0 \quad y \rightarrow \infty \quad C_O = \ominus C_R^* \quad (2.50)$$

Condiciones de contorno similares habían sido propuestas anteriormente (45, 46). El sistema de coordenadas se ilustra en la fig. 2.6. La condición de contorno (2.47) implica que ningún material entra o sale por la parte posterior del electrodo. Las condiciones (2.46) y (2.49) implican que la reacción



es reversible y que hay equilibrio electroquímico entre las fases amalgama y solución en el momento de comenzar la redisolución.

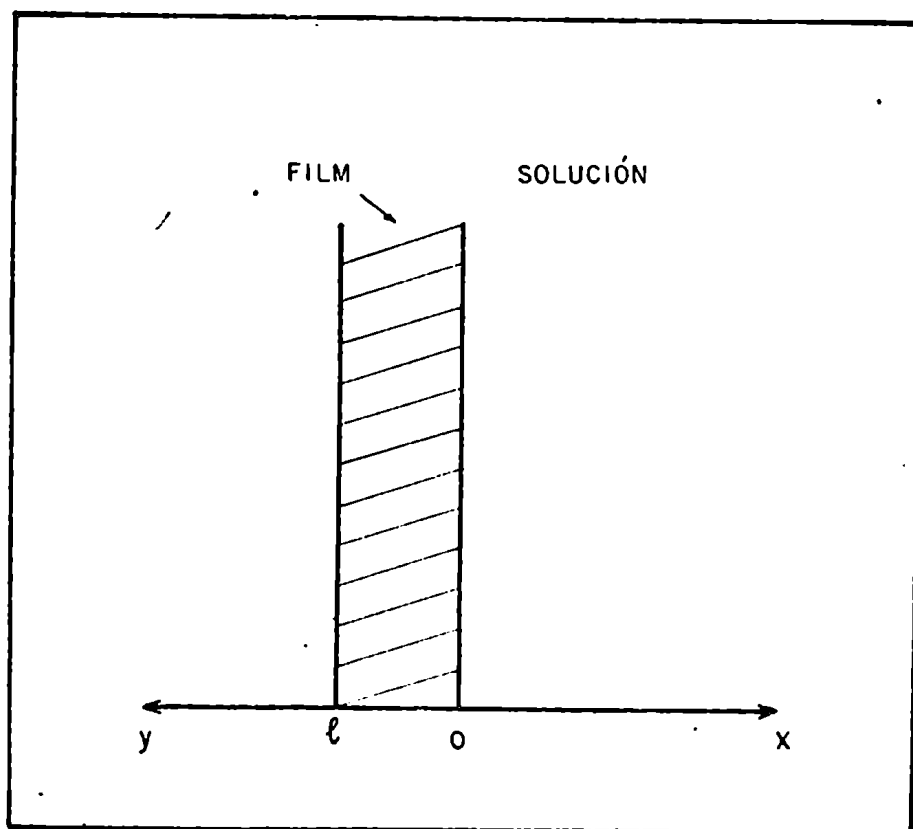


Fig. 2.6

La solución fue obtenida en forma de ecuaciones integrales para la concentración en la superficie* por

* Aunque no se da ningún detalle matemático, es evidente

aplicación de la transformación de Laplace y el teorema de convolución.

$$C_0(0, t) = \epsilon C_R^* + \frac{1}{\sqrt{\pi D_0}} \int_0^t \frac{q(\zeta)}{\sqrt{t-\zeta}} d\zeta \quad (2.52)$$

$$C_R(0, t) = C_R^* - \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t \frac{q(\zeta)}{\sqrt{t-\zeta}} - \frac{2}{\sqrt{\pi D_R}} \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^t \frac{q(\zeta)}{\sqrt{t-\zeta}} e^{-\frac{j^2 \ell^2}{D_R(t-\zeta)}} d\zeta \quad (2.53)$$

Combinando (2.52), (2.53) y (2.49) se obtiene una ecuación integral donde $q(t)$ es la incógnita:

$$\begin{aligned} C_R^*(1 - e^{-\sigma t}) - \left[\frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} + \frac{e^{-\sigma t}}{\theta \sqrt{\pi D_0}} \right] \int_0^t \frac{q(\zeta)}{\sqrt{t-\zeta}} d\zeta = \\ = \frac{2}{\sqrt{\pi D_R}} \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^t \frac{q(\zeta)}{\sqrt{t-\zeta}} \exp\left(-\frac{j^2 \ell^2}{D_R(t-\zeta)}\right) d\zeta \quad (2.54) \end{aligned}$$

La solución de esta ecuación se obtuvo en forma numérica aplicando el método de Huber (59). Los cálculos numéricos fueron programados en ALGOL-60 y resueltos en una computadora digital. Infortunadamente los valores obtenidos para $q(t)$, $E_p - E_{1/2}$ y $b_{1/2}$ (definido como el ancho del pico de redisolución a la mitad de la altura) todos ellos en función de v y de ℓ , son presen-

 que el camino seguido es similar al propuesto previamente por Reinmuth (45).

tados en forma exclusivamente gráfica, y no se presenta en forma explícita cual es la relación entre los parámetros experimentales corriente, potencial, espesor de la película de mercurio, velocidad de barrido de potencial y concentración original de la especie en solución.

En el último de los trabajos de estos autores (48) se aclaran parcialmente algunas de las objeciones anteriores. Aquí, las ecuaciones (2.52) y (2.53) se hacen adimensionales mediante la introducción de las cantidades

$$z = \sigma \zeta \quad (2.55)$$

$$J(\sigma t) = q(t)/C_R \cdot \sqrt{D_R \sigma} \quad (2.56)$$

$$H = \ell^2 \sigma / D_R \quad (2.57)$$

$$\psi = \theta \sqrt{D_0 / D_R} \quad (2.58)$$

lo que resulta en

$$1 - e^{-\sigma t} = \frac{e^{-\sigma t}}{\psi \sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{J(z)}{\sqrt{\sigma t - z}} dz =$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{J(z)}{\sqrt{\sigma t - z}} dz + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^{\sigma t} \frac{J(z)}{\sqrt{\sigma t - z}} \exp\left(-\frac{j^2 H}{\sigma t - z}\right) dz$$

(2.59)

Además se presenta una ecuación integral aproximada para el flujo que se basa en una aproximación introducida anteriormente (46)

$$C_R(x, t) = C_R^* - \frac{1}{\ell} \int_0^t q(\zeta) d\zeta - \frac{\ell q(t)}{6 D_R} \left[3 \left(\frac{x}{\ell} \right)^2 - 1 \right] \quad (2.60)$$

En virtud de esta aproximación se obtiene la ecuación integral

$$C_R^* (1 - e^{-\sigma t}) - \frac{e^{-\sigma t}}{\theta \sqrt{\pi D_0}} \int_0^t \frac{q(\zeta)}{\sqrt{t-\zeta}} d\zeta = \frac{1}{\ell} \int_0^t q(\zeta) d\zeta + \frac{\ell}{3 D_R} q(t) \quad (2.61)$$

cuya forma adimensional es

$$1 - e^{-\sigma t} - \frac{e^{-\sigma t}}{\Psi \sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{J(z)}{\sqrt{\sigma t - z}} dz = \frac{1}{\sqrt{H}} \int_0^{\sigma t} J(z) dz + \frac{\sqrt{H}}{3} J(\sigma t) \quad (2.62)$$

Los resultados obtenidos anteriormente (47) se representan nuevamente en función de las nuevas variables. La representación del flujo adimensional $J(\sigma t)_{\text{máx}}$ en función de \sqrt{H} , parámetro que depende del espesor (fig. 2.7) tiene una región que se puede aproximar a una recta para valores de H entre 0 y 0.25, donde se puede definir

una función

$$G(\sigma t) = \frac{J(\sigma t)}{\sqrt{H}} \quad (2.63)$$

Si se reemplaza esta variable en la ecuación aproximada (2.62) y se desprecia el término en H, se obtiene una nueva aproximación

$$1 - e^{-\sigma t} - \frac{\sqrt{H}}{\Psi} \frac{e^{-\sigma t}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{G(z)}{\sqrt{\sigma t - z}} dz = \int_0^{\sigma t} G(z) dz \quad (2.64)$$

que resuelta numéricamente de la manera habitual da una curva de $G(\sigma t)$ en función de $\sigma t - \ln(\sqrt{H}/\Psi)$, que tiene la forma que se muestra en la figura 2.8. El valor máximo de

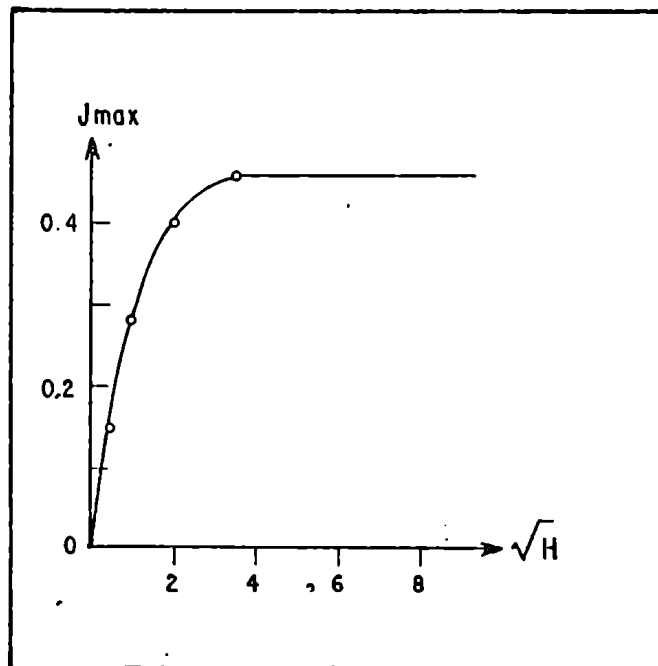


Fig. 2.7

Variación de $J_{\text{máx}}$ vs. $\sqrt{H} = \ell \sqrt{\sigma/D_R}$

$G(\sigma t)$ es aproximadamente 0,297. En consecuencia, y a partir de las definiciones de $J(\sigma t)$, $G(\sigma t)$, Ψ y H se tiene que cuando H tiende a cero, a 25°C, la intensidad máxima en el pico de la curva de redisolución, expresada en amperes, es

$$i_p = 1,1157 \times 10^6 n^2 C_R^* \text{ eV} \quad (2.65)$$

El valor del potencial de pico varía con el espesor de la película de mercurio:

$$n(E_p - E_{1/2}) = -1,43 + 29,580 \log H \quad (2.66)$$

Aunque no se aclare expresamente, (2.65) parece estar deducida en forma empírica de los valores de $G(\sigma t)$ representados en la fig. 2.8. Como ésto es válido para valores de $H < 0,25$, el término que contiene a H en (2.66) siempre será negativo, es decir, que el potencial de pico precede-

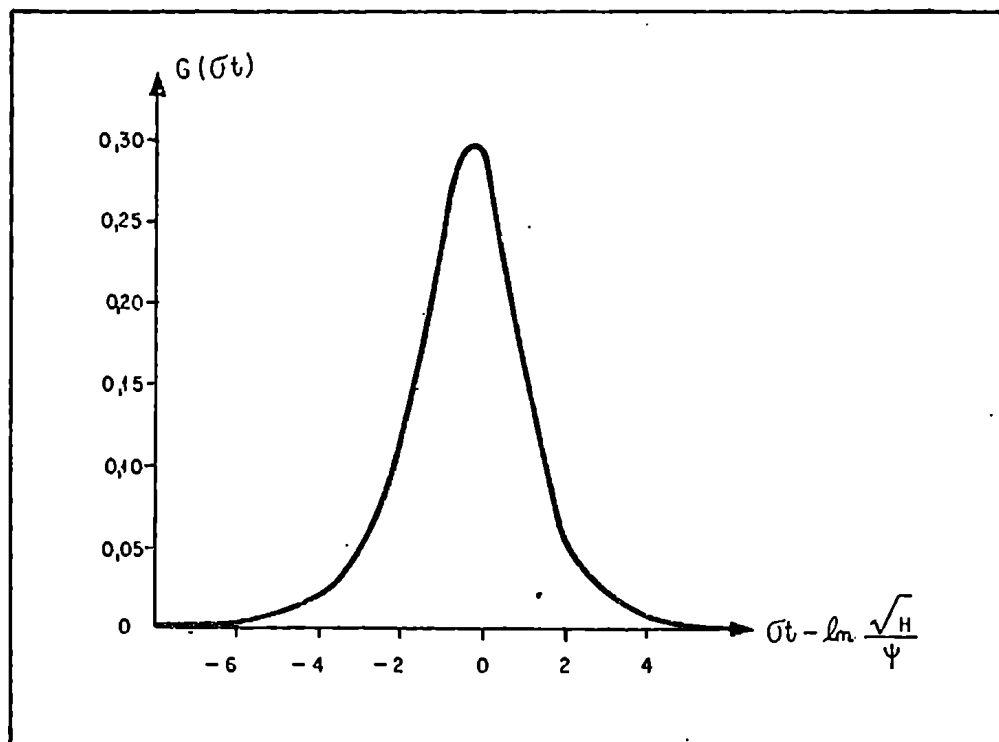


Fig. 2.8

La función $G(\sigma t)$ en función de $\sigma t - \ln \sqrt{H}/\psi$ (ref. 48) será (será más negativo) que el correspondiente potencial de media onda.

Las implicaciones de interés analítico de esta teoría son las siguientes:

1. Mientras en un electrodo de espesor infinito el potencial de pico es independiente de la velocidad de barrido de potencial y el espesor del electrodo, en un electrodo de película depende de ambos.

2. El ancho de los picos obtenidos en electrodo de película es mucho menor que para un electrodo de espesor infinito; en consecuencia, la resolución es mejor.

3. Para películas muy finas y bajas velocidades de barrido de potencial, la corriente de pico es casi proporcional a la velocidad de barrido.

4. Después del máximo, el flujo disminuye rápidamente a cero, lo que indica que el metal es rápidamente eliminado del mercurio durante la redisolución.

2.3.2 Tratamiento teórico de Roe y Toni

La teoría de Roe y Toni (49) se basa en un modelo físico diferente a los anteriores y que se ilustra en la figura 2.9. Con el fin de simplificar el tratamiento

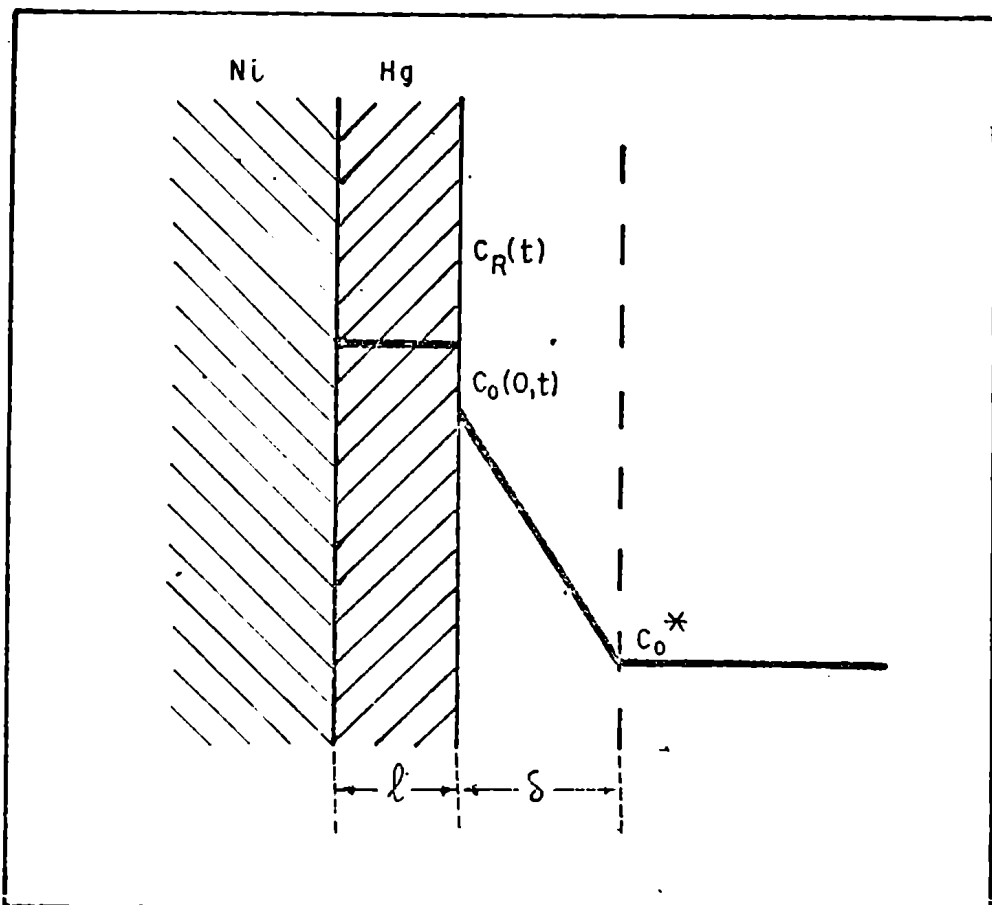


Fig. 2.9

Modelo para voltametría de redisolución de un electrodo de mercurio en solución agitada (49)

matemático se hacen las dos suposiciones que difieren de todos los tratamientos anteriores:

1. Se ignora la difusión en la película de mercurio y se considera que la especie reducida está en todo momento distribuida uniformemente.

2. Se considera que la redisolución se hace en solución agitada.

Los autores consideran que la primera condición puede hacerse válida si se restringe el espesor ℓ de la película a valores del orden de $1 \mu\text{m}$. La segunda condición, que los autores consideran conveniente también desde el punto de vista experimental, ha sido considerada detrimental por otros investigadores (26, 48).

En este problema las condiciones iniciales y de contorno son:

$$t = 0 \quad C_O = C_O^*, \quad C_R = C_R^* \quad (2.67)$$

$$t = 0 \quad \frac{C_O^*}{C_R^*} = \theta \quad (2.68)$$

$$\begin{array}{l} t > 0 \\ x = 0 \end{array} \quad \frac{C_O(0, t)}{C_R(t)} = \theta e^{\sigma t} \quad (2.69)$$

$$t > 0 \quad x = \delta \quad C_O = C_O^* \quad (2.70)$$

El potencial en cualquier momento está dado por $E = E_i + vt$. C_R es una función exclusivamente del tiempo y se supone que es uniforme a través de la capa de mercurio.

La primera ley de Fick,

$$q(t) = - D_O \left. \frac{\partial C_O}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (2.71)$$

se convierte, para este modelo, en

$$\frac{d}{dt} \left(\ell (C_R^* - C_R(t)) \right) = D_O \frac{C_O(0, t) - C_O^*}{\delta} \quad (2.72)$$

El valor de $C_0(0, t)$ se reemplaza usando la condición (2.69) y el resultado se integra. Por conveniencia, se definen las variables:

$$U = \frac{C_R(t)}{C_R^*} \quad (2.73)$$

$$y' = \sigma t \quad (2.74)$$

$$H = \frac{D_0 \theta}{\delta l \sigma} \quad (2.75)$$

La solución para U , derivada con respecto de y es una expresión proporcional al flujo:

$$\frac{dU}{dy} = H - Z e^{-Z} \left(e^H + H E_i(Z) - H E_i(H) \right) \quad (2.76)$$

donde

$$Z = H e^y \quad (2.77)$$

y E_i representa la función exponencial integral, definida como

$$E_i(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^u}{u} du \quad (2.78)$$

Cuando H tiende a cero*, el límite de (2.76) resulta

$$\frac{dU}{dy} = - Z e^{-Z} \quad (2.79)$$

Por las ecuaciones (2.72), (2.73) y (2.74), la corriente resulta

$$i = nFA \delta C_R^* \sigma \left| \frac{dU}{dy} \right| \quad (2.80)$$

La corriente de pico se calcula determinando el valor máximo de dU/dy a partir de la ecuación (2.79). En el valor máximo de dU/dy el valor de y es

* Obsérvese que $H \rightarrow 0$ no implica que l sea pequeño. Por ejemplo H se puede hacer tan pequeño como se desee variando E_i .

$$y = \ln \frac{1}{H} \quad (2.81)$$

y, en consecuencia, $(dij/dy)_{\max} = 1/e$ con lo cual resulta

$$\begin{aligned} i_p &= \frac{nFAC_R^* \ell \sigma}{e} = \\ &= 1,384 \times 10^6 n^2 A \ell C_R^* v \end{aligned} \quad (2.82)$$

Los autores consideran que esta ecuación tiene un error de -3,9% debido a aproximaciones cuando $H = 10^{-2}$.

El potencial de pico se puede obtener directamente a partir de (2.81), sustituyendo H e y por sus valores de (2.74) y (2.75)

$$E_p = E^0 + \frac{2,3 RT}{nF} \log \frac{\delta \ell \sigma}{D_0} \quad (2.83)$$

Las implicaciones analíticas de esta teoría son las siguientes:

1. La corriente de pico es directamente proporcional a la concentración inicial del metal en el mercurio y, consecuentemente, a la concentración inicial C_0^* de la especie oxidada en solución.

2. La corriente de pico, para películas de pequeño espesor, es directamente proporcional a la velocidad de barrido de potencial e independiente de la velocidad de agitación.

3. El parámetro H es independiente de la velocidad de agitación si ésta se mantiene constante durante la preelectrólisis y la redisolución. Debe tenerse en cuenta que si bien un valor apropiadamente bajo de H se puede obtener aumentando la velocidad de barrido, altos valores de ésta causarían apartamiento del modelo propuesto.

4. El potencial de pico es independiente de términos de concentración y dependiente del espesor del film, de la velocidad de barrido y de la velocidad de agitación.

5. Los picos son estrechos: la corriente decae a 50% de la corriente de pico a menos de $40/n$ mV después del potencial de pico.

6. El parámetro H incluye las condiciones experimentales en un único parámetro por medio del cual se puede hacer una selección directa de condiciones.

Esta teoría fue comprobada experimentalmente por los mismos autores en forma satisfactoria especialmente para bajas velocidades de barrido de potencial. Infortunadamente la incertidumbre en la medición de ℓ y δ es muy grande, de modo que la desviación standard de la corriente de pico calculada es del orden del 20%.

2.3.3 Comentarios

El tratamiento de deVries y van Dalen aparece como matemáticamente riguroso (en particular en los dos últimos trabajos) y, aunque los autores expresamente desearon limitar sus cálculos a películas de espesores entre 4 y 100 μm , muestra la variación de comportamiento entre un electrodo plano de mercurio de espesor infinito y un electrodo de película fina.

Desgraciadamente, la forma de presentación de los datos seleccionada resulta poco útil desde el punto de vista del experimentador que desea manipular los parámetros experimentales de modo de obtener el máximo provecho del método.

Aun en el último trabajo (48), que es el más explícito, solo se presenta una ecuación para corriente de pico en electrodo de película fina en la que se observa claramente su interrelación con ℓ , v y C_R^* . Roe y Toni, en la parte introductoria de su artículo (49) justifican el nuevo tratamiento teórico diciendo "...El resultado es una ecuación relativamente simple que describe la curva corrien-

te - potencial y, aún más importante, muestra claramente la interrelación entre parámetros experimentales." Lamentablemente la drástica simplificación introducida por estos autores con el fin, no demasiado logrado, de hacer más sencillo el tratamiento matemático hace que los resultados de su tratamiento no sean estrictamente aplicables al sistema analítico habitualmente utilizado. Sin embargo, las expresiones para corriente de pico para películas muy finas dadas por Roe y Toni y por deVries y van Dalen, pese a la diferencia entre los modelos elegidos, coinciden cualitativamente entre sí; cuantitativamente, difieren en aproximadamente 24%. Ese aumento teórico de sensibilidad que correspondería al procedimiento de redisolución con agitación no parece haber sido comprobado experimentalmente en forma rigurosa. Más aún, el aumento del ruido de baja frecuencia y de la corriente residual debido a la agitación haría difícil la detección y medida de pequeños picos, lo que en realidad, en lugar de dar una ganancia de sensibilidad del orden de 24%, podría causar una pérdida real de un orden de magnitud (26, 48).

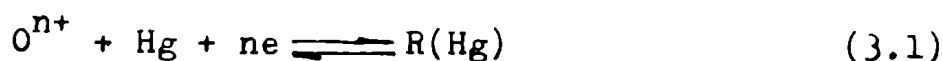
De todos modos, la teoría de Roe y Toni solo sería válida para películas de mercurio de espesores del orden de 1 μm , ya que a mayores espesores la aproximación referida a la distribución uniforme del metal en la amalgama no se cumpliría. En la práctica parece demostrado que la posibilidad de obtener verdaderas películas de mercurio de espesores menores de unos 10 μm es escasa. Cantidades de mercurio que formarían teóricamente películas de menor espesor en realidad generan conjuntos de microgotas donde difícilmente se puede esperar que se cumplan las predicciones teóricas (16, 60).

3. TEORIA PROPUESTA SOBRE LA VOLTAMETRIA POR REDISOLUCION ANODICA CON BARRIDO LINEAL DE POTENCIAL EN ELECTRODOS DE PELICULA DE MERCURIO

En este capítulo se presenta la nueva teoría propuesta para la voltametría de redisolución anódica. Se estudian las tres etapas del sistema y se presentan las deducciones matemáticas con detalle.

3.1 Etapa de preelectrólisis

En esta etapa el electrodo de mercurio de área A y espesor ℓ , obtenido previamente por depósito de mercurio metálico sobre una base inerte constituida por un cilindro aislado lateralmente, es mantenido a un potencial suficientemente catódico como para que la especie O , disuelta en la solución, se reduzca a la forma R , que es un metal que se amalgama en el mercurio, según la ecuación



Esta reacción funciona rápidamente en ambas direcciones y se considera que hay equilibrio electroquímico en la interfase electrodo - solución. La preelectrólisis se realiza con agitación, la que se obtiene ya sea por rotación del electrodo o por agitación mecánica de la solución.

En esta etapa interesa conocer la distribución de la especie R en el electrodo de mercurio y su variación con el tiempo de electrólisis. Para ello es necesario resolver la ecuación de difusión

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

con las condiciones iniciales y de contorno

$$t = 0 \quad - \ell < x < 0 \quad C_R = 0 \quad (3.3)$$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = q(t) \quad (3.4)$$

$$t > 0 \quad x = - \ell \quad D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = 0 \quad (3.5)$$

El sistema de coordenadas está ilustrado en la figura 3.1. La condición inicial (3.3) implica que antes

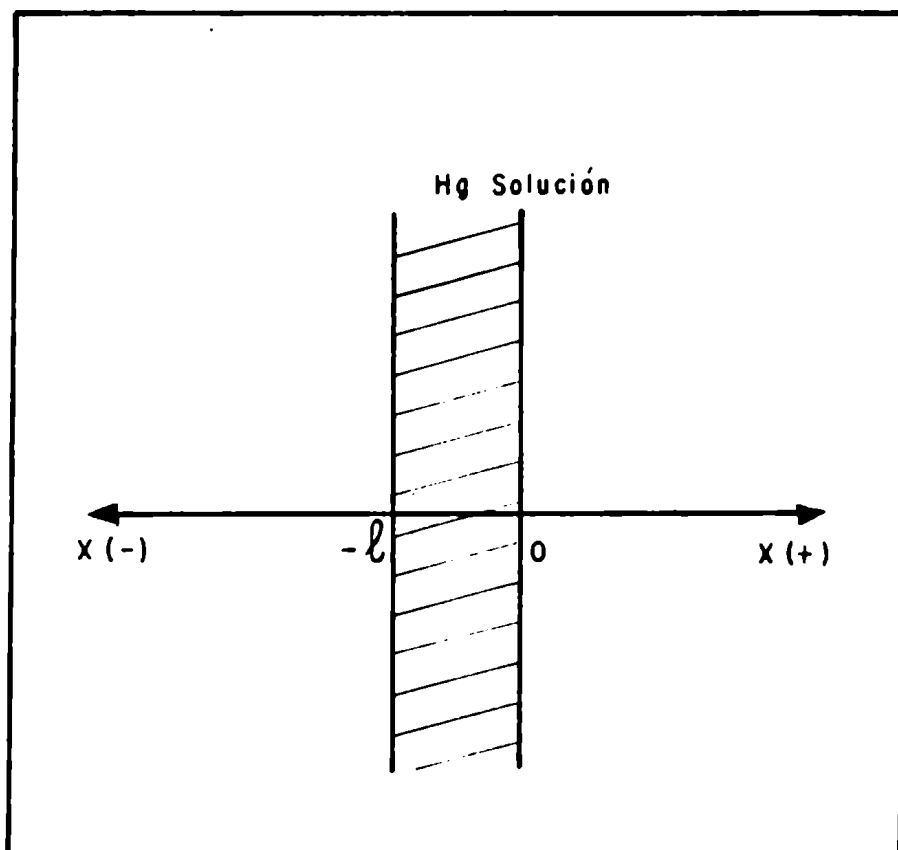


Fig. 3.1

Sistema de coordenadas

de la electrólisis no existe especie R en el electrodo. Como es habitual, la condición (3.5) implica que no entra

ni sale especie R por la parte posterior del electrodo, es decir la interfase mercurio - soporte inerte.

La aplicación de la transformación de Laplace a la ecuación (3.2) da la forma transformada.

$$s\bar{C}_R(x, s) - C_R(x, 0) = D_R \frac{d^2 \bar{C}_R(x, s)}{dx^2} \quad (3.6)$$

La solución de esta ecuación diferencial, teniendo en consideración la condición inicial (3.3) es

$$\bar{C}_R(x, s) = \lambda \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_R}}x\right) + \mu \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x\right) \quad (3.7)$$

donde λ y μ son constantes de integración que deben ser evaluadas. Para ello se puede derivar (3.7) y multiplicar por D_R :

$$D_R \frac{\partial \bar{C}_R}{\partial x} = \sqrt{sD_R} \left[\lambda \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_R}}x\right) - \mu \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x\right) \right] \quad (3.8)$$

Por la condición de contorno (3.4)

$$x = 0 \quad D_R \frac{\partial \bar{C}_R}{\partial x} = \bar{q}(s) \quad (3.9)$$

$$\lambda - \mu = \frac{\bar{q}(s)}{\sqrt{D_R s}} \quad (3.10)$$

Por la condición de contorno (3.5)

$$x = -\ell \quad D_R \frac{\partial \bar{C}_R}{\partial x} = 0 \quad (3.11)$$

$$\lambda = \mu \exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D_R}}\ell\right) \quad (3.12)$$

Por lo tanto resulta que

$$\lambda = \frac{\bar{q}(s) \exp \left(2\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell \right)}{\sqrt{sD_R} \left[\exp \left(2\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell \right) - 1 \right]} \quad (3.13)$$

$$\mu = \frac{\bar{q}(s)}{\sqrt{sD_R} \left[\exp \left(2\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell \right) - 1 \right]} \quad (3.14)$$

Reemplazando (3.13) y (3.14) en (3.7), y multiplicando numerador y denominador por $\exp \left[-\sqrt{s/D_R} \ell \right]$ se obtiene finalmente

$$C_R(x, s) = \frac{\bar{q}(s)}{\sqrt{sD_R}} \cdot \frac{\cosh \sqrt{\frac{s}{D_R}} (x + \ell)}{\sinh \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell} \quad (3.15)$$

La transformada inversa de (3.15) se puede obtener aplicando el teorema de convolución. Si se considera que la ecuación (3.15) representa el producto de dos transformadas

$$C_R(x, s) = \bar{f}(s) \bar{g}(s) \quad (3.16)$$

por el teorema de convolución

$$C_R(x, t) = \int_0^t F(\tau) G(t - \tau) d\tau \quad (3.17)$$

En este caso conviene tomar

$$\bar{f}(s) = \frac{\bar{q}(s)}{\sqrt{D_R}} ; \quad F(\tau) = \frac{q(\tau)}{\sqrt{D_R}} \quad (3.18)$$

y

$$\bar{g}(s) = \frac{\cosh \sqrt{\frac{s}{D_R}} (x + \ell)}{\sqrt{s} \sinh \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell} ; \quad (3.19)$$

$$G(t - \tau) = \frac{\sqrt{D_R}}{\ell} + \frac{2\sqrt{D_R}}{\ell} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \exp \left(-\frac{j^2 \pi^2 D_R (t - \tau)}{\ell^2} \right) \cos \frac{j\pi(x + \ell)}{\ell}$$

La transformada inversa (3.19) se puede obtener por aplicación del teorema de la inversión de funciones complejas (61).

Combinando (3.17), (3.18) y (3.19) se obtiene finalmente

$$C_R(x, t) = \int_0^t q(z) \left[\frac{1}{\ell} + \frac{2}{\ell} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2 D_R (t-z)}{\ell^2}\right) \cos \frac{j\pi(x+\ell)}{\ell} \right] dz \quad (3.20)$$

que es una solución general independiente de la forma de la función $q(t)$.

En las condiciones en que se realiza la pre-electrólisis, Lingane (62) ha demostrado que la corriente instantánea que circula, $i(t)$, es igual a

$$i(t) = i_0 \exp\left(-\frac{D_0 A t}{V \delta}\right) \quad (3.21)$$

donde i_0 representa la corriente inicial.

Si en la solución agitada se puede considerar válida la aproximación de Nernst,

$$i_0 = n F A D_0 \frac{C_0^*}{\delta} \quad (3.22)$$

resulta que

$$q(t) = \frac{D_0 C_0^*}{\delta} \exp\left(-\frac{D_0 A t}{V \delta}\right) \quad (3.23)$$

Si se toman como valores típicos en las condiciones de la preelectrólisis para redisolución un área del electrodo A de $0,1 \text{ cm}^2$, un volumen de solución V de 50 cm^3 , un espesor de la capa de difusión δ de $5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ y un valor de D_0 de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$, el exponente tiene un valor de 2×10^{-3} para un tiempo de preelectrólisis de 500 segundos con lo que

$$\exp - \frac{D_0 A t}{V \delta} \approx 1 - \frac{D_0 A t}{V \delta} \approx 1 \quad (3.24)$$

y en consecuencia el flujo resulta virtualmente constante.

$$q(0) = \frac{D_0 C_0^*}{\delta} \quad (3.25)$$

y depende exclusivamente de la concentración inicial de la especie 0 y de las condiciones de agitación.

En estas condiciones, la ecuación (3.20) puede ser integrada sin dificultad y resulta

$$C_R(x, t) = \frac{q(0)t}{\ell} + \frac{2\ell q(0)}{\pi^2 D_R} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} \cos \frac{j\pi(x+\ell)}{\ell} - \frac{2\ell q(0)}{\pi^2 D_R} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2 D_R t}{\ell^2}\right) \cos \frac{j\pi(x+\ell)}{\ell} \quad (3.25)$$

El segundo sumando del miembro de la derecha se puede simplificar si se tiene en cuenta que a partir de una de las series trigonométricas (63) se puede deducir que

$$\frac{\pi^2(x+\ell)^2}{\ell^2} = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} \cos \frac{j\pi(x+\ell)}{\ell} \quad (3.27)$$

y en consecuencia

$$\sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} \cos \frac{j \pi (x+l)}{l} = \frac{\pi^2}{12} \left[\frac{3(x+l)^2}{l^2} - 1 \right] \quad (3.28)$$

Reemplazando (3.28) en (3.25) se obtiene

$$C_R(x, t) = \frac{q(0)t}{l} + \frac{q(0)l}{6D_R} \left[\frac{3(x+l)^2}{l^2} - 1 \right] - \frac{2q(0)l}{\pi^2 D_R} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2 D_R t}{l^2}\right) \cos \frac{j \pi (x+l)}{l} \quad (3.29)$$

Carslaw y Jaeger (54) habían obtenido una solución similar para un problema de transmisión de calor. Posteriormente, deVries y van Dalen (46) adaptaron la solución de Carslaw y Jaeger al problema de la preelectrólisis y obtuvieron, teniendo en cuenta las diferentes definiciones de las coordenadas, una expresión idéntica a (3.29). Shain y Lewinson (44) obtuvieron una solución de forma parecida, también por analogía con un problema de transmisión de calor, para el electrodo esférico. Una solución similar a la ecuación (3.29) fue también obtenida por Phillips y Karr (50); estos autores también la obtuvieron a partir de la solución del correspondiente problema de transmisión de calor y la extendieron al caso en que la electrólisis se realiza en una solución no agitada.

Una solución más exacta se puede obtener usando la aproximación

$$q(t) = q(0) \left(1 - \frac{D_0 At}{V\delta} \right) \quad (3.30)$$

que es válida con error menor de 0,5% para valores de $D_0 At/V\delta < 0,10$. Con esta aproximación, la integración de (3.20) resulta

$$\begin{aligned} C_R(x, t) = & \frac{q(0)t}{\ell} \left(1 - \frac{D_0 At}{2V\delta} \right) + \frac{\ell q(0)}{6D_R} \left(1 - \frac{D_0 At}{V\delta} \right) \left(\frac{3(x+\ell)^2}{\ell^2} - 1 \right) - \\ & - \frac{2\ell q(0)}{\pi^2 D_R} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2 D_R t}{\ell^2}\right) \cos \frac{j \pi (x+\ell)}{\ell} + \\ & + \frac{2A\ell^3 q(0)t}{\pi^4 V\delta D_R} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^4} \left[1 - \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2 D_R t}{\ell^2}\right) \right] \cos \frac{j \pi (x+\ell)}{\ell} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Las ecuaciones (3.29) y (3.31) cumplen la condición inicial (3.3). En las condiciones experimentales, en que $D_0 At/V\delta$ es siempre menor de 0,01, la aproximación ofrecida por (3.29) es suficiente. Para electrodos suficientemente delgados ($\ell < 100 \mu\text{m}$) o para tiempos de depósito mayores de 100 seg, la sumatoria que aparece en (3.29) converge rápidamente y su valor es muy pequeño por lo que la concentración de R en la amalgama se puede expresar como

$$C_R(x, t) = \frac{q(0)t}{\ell} + \frac{q(0)\ell}{6D_R} \left[\frac{3(x+\ell)^2}{\ell^2} - 1 \right] \quad (3.32)$$

que, si se expresa el flujo por su valor dado en (3.25), queda

$$C_R(x, t) = \frac{C_O^* D_O}{\delta} \left[\frac{t}{\ell} + \frac{\ell}{6D_R} \left(\frac{3(x+\ell)^2}{\ell^2} - 1 \right) \right] \quad (3.33)$$

La distribución de R al cabo de distintos tiempos de preelectrólisis y para diferentes espesores de la película de mercurio está ilustrada en la figura 3.2 y la tabla 3.1.

Los cálculos se hicieron utilizando las ecuaciones (3.29) o (3.33) según correspondiera.

En la tabla 3.1 y la figura 3.2 se observa que la distribución en forma parabólica es notoria para electrodos de espesor grande, y que la distribución se hace cada vez más constante a medida que disminuye el espesor. Ya para un electrodo de 100 μm de espesor la diferencia de concentración entre ambos extremos de la capa de mercurio es de aproximadamente 0,1% para tiempos de preelectrólisis de 500 segundos; en el caso del electrodo de 10 μm de espesor virtualmente la concentración es uniforme aún para tiempos de preelectrólisis muy cortos.

Una distribución uniforme de la especie R había sido prevista por Roe y Toni (49) aunque ellos supusieron que era necesario que el electrodo fuera de un espesor un orden de magnitud menor.

Otra conclusión interesante que se obtiene de la tabla 3.2 es que el "factor de preconcentración", es decir la relación C_R/C_O^* que se alcanza en la amalgama, aumenta en forma casi lineal con la inversa del espesor y que a igualdad de tiempo de preelectrólisis el electrodo es más eficiente cuanto menor es el espesor de la capa de mercurio. El "factor de preconcentración promedio" se puede obtener en forma más adecuada calculando, a partir de las leyes de Faraday, la concentración media de la especie R producida

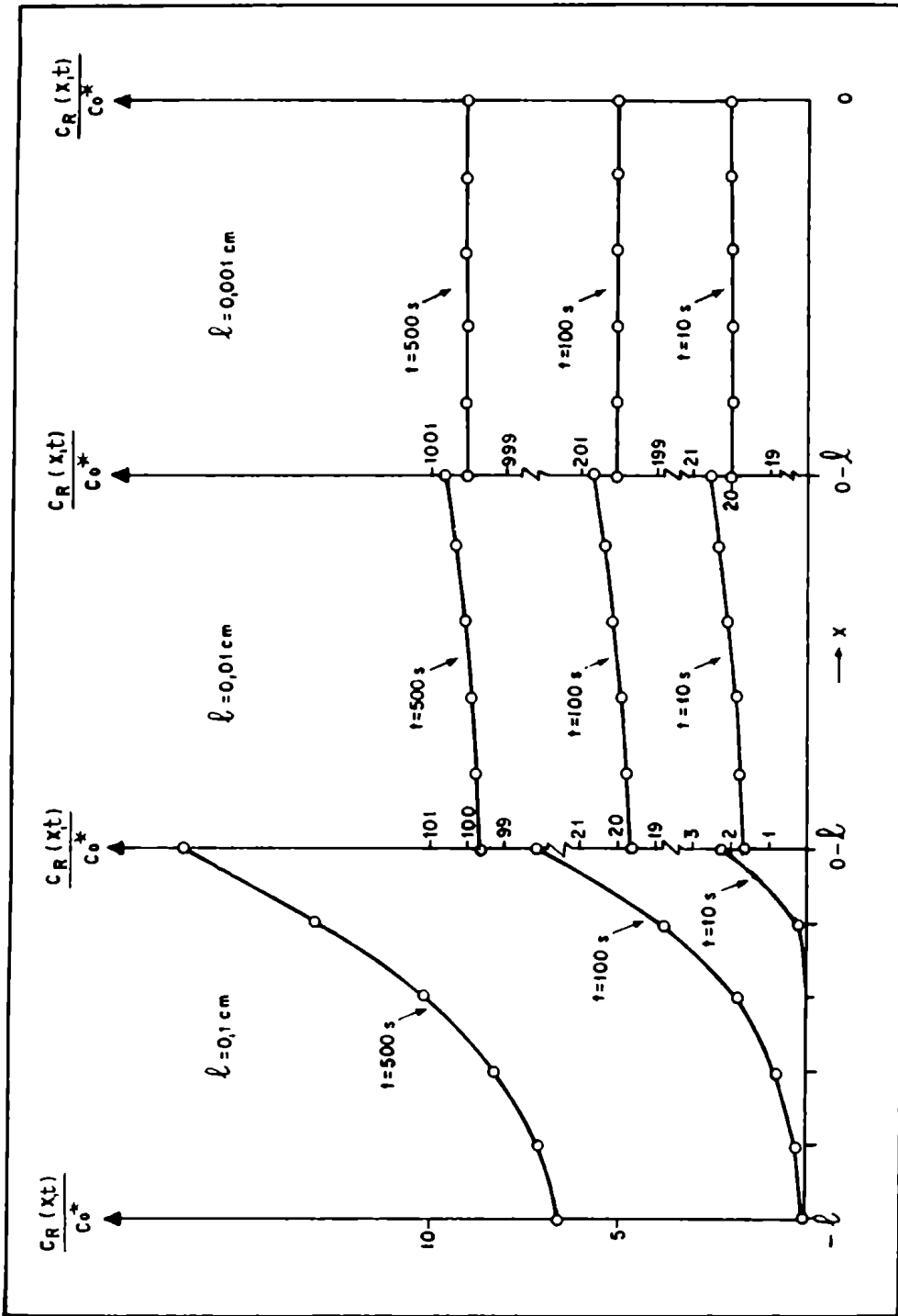


Fig. 3.2

Gradiente de concentración en el electrodo de mercurio para distintos espesores y tiempos de preelectrólisis

Tabla 3.1
 Valores de la relación $C_R(x, t)/C_0^*$ para electrodos de mercurio de distintos espesores δ para distintos valores del tiempo de preelectrólisis

		$C_R(x, t)/C_0^* \quad (a)$											
		1000 μm				100 μm				10 μm			
$\delta =$	$t =$	10 s	100 s	500 s	10 s	100 s	500 s	10 s	100 s	500 s	10 s	100 s	500 s
0		2,33	7,17	16,54	2,55	20,55	100,66	20,07	200,07	1000,07	20,07	200,07	1000,07
- 0,2 δ		0,24	3,87	13,04	2,30	20,30	100,30	20,03	200,03	1000,03	20,03	200,03	1000,03
- 0,4 δ		< 0,04	1,82	10,25	2,03	20,03	100,03	20,00	200,00	1000,00	20,00	200,00	1000,00
- 0,6 δ		< 0,04	0,74	8,27	1,83	19,83	99,83	19,98	199,98	999,98	19,98	199,98	999,98
- 0,8 δ		< 0,04	0,24	7,09	1,71	19,71	99,71	19,97	199,97	999,97	19,97	199,97	999,97
- δ		< 0,04	0,12	6,69	1,67	19,67	99,67	19,97	199,97	999,97	19,97	199,97	999,97

(a) $D_R = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$; $\delta = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$

por el pasaje de la corriente de electrólisis i_e durante el tiempo t_e

$$\bar{c}_R = \frac{\int_0^{t_e} i_e dt}{nFA\ell} \quad (3.34)$$

Si

$$i_e = nFAD_0 \frac{C_0^*}{\delta} \exp\left(\frac{D_0 A t_e}{V \delta}\right) \quad (3.35)$$

La integración de (3.34) da

$$\bar{c}_R = \frac{D_0 C_0^*}{\ell \delta} \cdot \frac{1 - \exp\left(\frac{D_0 A t_e}{V \delta}\right)}{(D_0 A / V \delta)} \quad (3.36)$$

Cuando $D_0 A t_e / V \delta \ll 0,10$ *, la expresión anterior resulta

$$\bar{c}_R = \frac{D_0 C_0^* t_e}{\ell \delta} \quad (3.37)$$

es decir que el factor de concentración promedio, \bar{c}_R / C_0^* es proporcional al tiempo de preelectrólisis e inversamente proporcional al espesor del electrodo. Un razonamiento similar para un electrodo esférico (p. ej., electrodo de gota colgante), conduce a

$$\frac{\bar{c}_R}{C_0^*} = \frac{3 D_0 t_e}{r_0 \delta} \quad (3.38)$$

* Valores típicos para preelectrólisis son del orden de 1×10^{-3} - 1×10^{-4} .

es decir que para igual velocidad de agitación y tiempo de electrólisis el electrodo esférico sería tres veces más eficiente que el electrodo plano cuyo espesor fuera igual al radio de la gota colgante. Sin embargo, el radio de la gota no puede ser disminuído a voluntad en la práctica, y está limitado a valores del orden de 0,025 cm, mientras que es posible obtener electrodos planos de espesor del orden de 10 μm sin grandes dificultades. Un electrodo de 10 μm es unas ocho veces más eficiente que una gota colgante de 0,025 cm de radio.

3.2 Etapa de reposo

En la etapa de reposo la agitación de la solución o el movimiento del electrodo se detienen y el flujo decae en forma considerable. Para el electrodo plano el flujo pasa a ser

$$q(t) = C_0^* \sqrt{\frac{D_0}{\pi t}} \quad (3.39)$$

Sin embargo esta expresión, que representa el flujo por difusión lineal semiinfinita pura, no es enteramente válida durante todo el tiempo de preelectrólisis ya que desde que se detiene el dispositivo que causa la agitación del sistema hasta que la solución esté quieta pueden pasar algunos segundos. Durante el período de reposo, en consecuencia, se produce un aumento en la concentración de R en la amalgama, pero esta contribución en general es pequeña si el tiempo de preelectrólisis ha sido suficientemente largo. Esto puede visualizarse fácilmente si se calcula, de manera similar a la utilizada en la sección 3.1, la concentración media de R debida al tiempo que ha durado el período de reposo, la que, basada en las leyes de Faraday, resulta ser:

$$\tilde{C}_R = \frac{2 C_0^*}{\ell} \sqrt{\frac{D_0 t_r}{\pi}} \quad (3.40)$$

donde t_r es el tiempo de reposo. Comparando (3.40) con (3.37)

$$\frac{(\tilde{C}_R)_r}{(\tilde{C}_R)_e} = \frac{2 \delta}{\pi D_0} \frac{\sqrt{t_r}}{t_e} \approx 2 \frac{\sqrt{t_r}}{t_e} \quad (3.41)$$

El factor 2 que multiplica a la relación de tiempos corres-

ponde a los valores típicos $\delta = 5 \times 10^{-3}$ y $D_0 = 1 \times 10^{-5}$. Los subíndices r y e se refieren a las etapas de reposo y de preelectrólisis, respectivamente. En la tabla 3.2 se dan distintos valores de la relación dada por (3.41) para diferentes valores de tiempo de reposo y tiempo de preelectrólisis.

Tabla 3.2

Contribución a la concentración de la especie R en la amalgama por la etapa de reposo

Tiempo de preelectrólisis (seg)	Tiempo de reposo = 30 s		Tiempo de reposo = 50 s	
	$(\bar{c}_R)_r / (\bar{c}_R)_e$	%	$(\bar{c}_R)_r / (\bar{c}_R)_e$	%
30	0.365	26.7	0.516	34.0
60	0.183	15.4	0.258	20.5
120	0.0913	8.37	0.129	11.4
240	0.0456	4.36	0.0645	6.06
600	0.0183	1.80	0.0258	2.52
1800	0.0061	0.60	0.0086	0.85

La tabla 3.2 muestra que la cantidad de material incorporada durante la etapa de reposo no es despreciable y que en consecuencia el tiempo de reposo debe ser controlado en forma reproducible entre patrones y muestras.

Como en los primeros segundos de la etapa de reposo persisten movimientos de convección en la solución, los valores de la tabla 3.2 representan límites inferiores; en la práctica la contribución es algo mayor.

La distribución de la especie R en la fase amalgama puede calcularse aplicando, como antes, la ecuación para la difusión lineal semiinfinita

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (3.42)$$

con las condiciones iniciales y de contorno

$$t = 0 \quad -l < x < 0$$

$$C_R(0, x) = \frac{q(0)t_e}{l} + \frac{q(0)l}{6 D_R} \left(\frac{3(x+l)^2}{l^2} - 1 \right) \quad (3.43)$$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = C_0^* \sqrt{\frac{D_C}{\pi t}} \quad (3.44)$$

$$t > 0 \quad x = -l \quad D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = 0 \quad (3.45)$$

En la ecuación (3.43) t_e representa el tiempo de preelectrólisis; la condición inicial (3.43) implica que se considera un sistema en que el tiempo de preelectrólisis ha sido lo suficientemente largo como para que la aproximación (3.33) sea válida. El problema se resuelve en forma similar al de la sección 3.1; la solución en el plano de la transformada es

$$C_R(x, s) = \left(\frac{C_0^* \gamma}{\sqrt{s}} - \frac{q(0)}{s\sqrt{D_R}} \right) \frac{\cosh \sqrt{\frac{s}{D_R}} (x+l)}{\sqrt{s} \sinh \sqrt{\frac{s}{D_R}} l} +$$

$$+ \frac{q(0)t_e}{l s} + \frac{q(0)l}{6 D_R s} \left(\frac{3(x+l)^2}{l^2} - 1 \right) \quad (3.46)$$

La inversión del primer miembro del término de la derecha se hace mediante la aplicación del teorema de convolución, recordando que

$$\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{s}} \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \quad (3.47)$$

y en consecuencia, considerando las ecuaciones (3.27) y (3.28), el hecho que durante el tiempo de reposo no se produce acumulación a causa del flujo $q(0)$ y la definición de $q(0)$, se obtiene

$$\begin{aligned} C_R(x, t) = & \frac{C_0^* D_0 t}{\delta \ell} + \frac{2 C_0^*}{\ell} \sqrt{\frac{D_0 t}{\pi}} + \\ & + \frac{2 C_0^* D_0 \ell}{\pi^2 \delta D_R} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2 D_R t}{\ell^2}\right) \cos \frac{j \pi (x+\ell)}{\ell} + \\ & + \frac{4 C_0^* \gamma}{\pi^{3/2}} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j} \cos \frac{j \pi (x+\ell)}{\ell} \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2 D_R t}{\ell^2}\right) \times \\ & \times \int_0^{\frac{j \pi \sqrt{D_R t}}{\ell}} e^{-z^2} dz \end{aligned} \quad (3.48)$$

Estos resultados resultan ser la combinación de los obtenidos por deVries y Van Dalen (46) y por Phillips y Karr (50) que consideraron, respectivamente, que el flujo durante el reposo es nulo y que la concentración inicial de R en la amalgama es cero. La primera sumatoria del

término de la derecha de (3.48) es idéntica a la de (3.29); su valor es virtualmente cero para electrodos, cuyo espesor es igual o menor a 100 μm y para tiempos de reposo de 2 - 3 segundos o mayores, pero, como se ha visto previamente, no es despreciable para electrodos de espesor del orden de 1000 μm .

La segunda sumatoria contiene la función

$$\exp - \left(\frac{j^2 \pi^2 D_R t}{\ell^2} \right) \int_0^{\frac{j \pi \sqrt{D_R t}}{\ell}} e^{z^2} dz$$

que ha sido tabulada previamente (55) y tiende rápidamente a cero para valores de $D_R t / \ell^2$ del orden de 1; para tiempos de reposo de 30 segundos, su influencia puede considerarse despreciable para espesores de 300 μm o menores. Para esos casos (3.48) se reduce a

$$C_R(x, t) = \frac{C_0 D_0 t}{\delta \ell} + \frac{2 C_0^*}{\ell} \sqrt{\frac{D_0 t}{\pi}} \quad (3.49)$$

es decir que para películas de esos espesores se tiene una concentración uniforme en la amalgama al cabo de un tiempo de reposo del orden de 1 a 10 segundos. Para electrodos de mayor espesor aun al cabo del tiempo de reposo de 30 segun-

dos usado habitualmente la distribución no es totalmente uniforme. En la tabla 3.3 y la figura 3.3 se muestra la variación de la distribución de R durante el tiempo de reposo calculado con la ecuación (3.48).

Tabla 3.3

Valores de la relación $C_R(x,t)/C_0^*$ para un electrodo de mercurio de espesor $\ell = 0,1$ cm y diferentes tiempos de reposo ($t_e = 500$ seg)

x/ℓ	$C_R(x,t)/C_0^*$		
	$t_r = 0$ s	$t_r = 10$ s	$t_r = 100$ s
0	16,6	15,6	12,7
0,2	13,0	13,4	12,0
0,4	10,3	10,6	11,0
0,6	8,27	8,70	9,89
0,8	7,09	7,51	9,10
1,0	6,69	7,12	8,76

De todo lo anterior se puede considerar que en electrodos de espesor de 100 μm o menos el período de reposo es innecesario para alcanzar una distribución uniforme en el electrodo; sin embargo, es recomendable no suprimirlo, pues de lo contrario la redisolución comenzaría en una solución en movimiento. Lo más importante es mantener una reproducibilidad en los tiempos de preelectrólisis y de reposo, pues la concentración final de R en la amalgama depende de ambos.

Para el caso de electrodos de mayor espesor, del orden de 1000 μm , se puede concluir que su uso no es recomendable ya que en las condiciones comunes no es posible obtener una distribución uniforme de R en la amalgama en el momento de comenzar la redisolución.

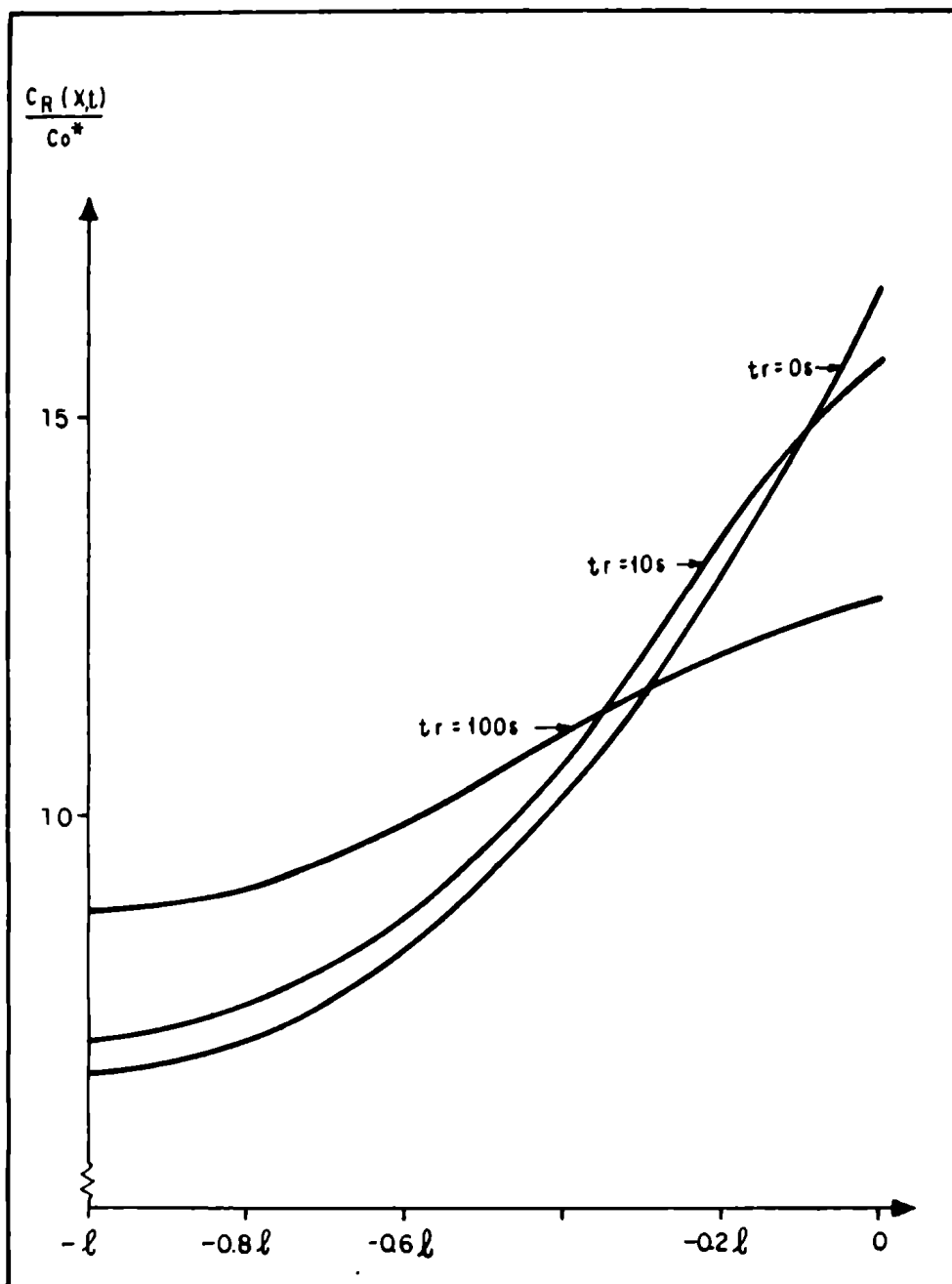


Fig. 3.3

Distribución de C_R en un electrodo de mercurio de espesor $\ell = 1000 \mu\text{m}$ durante el reposo.

3.3 Etapa de redisolución

En esta etapa la especie que ha sido predepositada en el electrodo es redisuelta según la reacción



Para ello se hace cambiar el potencial del electrodo del valor catódico prefijado para la preelectrólisis a valores anódicos con respecto al potencial formal del par redox. Esto se puede realizar de varias maneras, como se ha visto en la Sección 1.2, pero este estudio se referirá exclusivamente al caso en que el cambio de potencial se hace por barrido lineal de potencial,

$$E = E_1 + vt \quad (3.51)$$

Se supone, además, en todo el tratamiento que la reacción (3.50) funciona con suficiente velocidad de transferencia de carga como para poderla considerar termodinámicamente reversible y que hay equilibrio electroquímico en la interfase electrodo - solución.

El problema consiste en resolver las ecuaciones de difusión

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (3.52)$$

con las condiciones iniciales y de contorno

$$t = 0 \quad -l < x < 0 \quad C_R = C_R^* = \tilde{C}_R \quad (3.53)$$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad -D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = -D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} = \frac{i}{nFA} \quad (3.54)$$

$$t > 0 \quad x = -l \quad D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = 0 \quad (3.55)$$

La condición de contorno (3.54) está elegida según la convención que la corriente anódica se toma con signo ne-

gativo.

La solución de (3.52) en el plano de la transformada de Laplace es

$$\bar{C}_R(x, s) = \mu \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_R}} x\right) + \lambda \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x\right) + \frac{C_R^*}{s} \quad (3.56)$$

Para $x = 0$

$$\mu + \lambda = \bar{C}_R(0, s) - \frac{C_R^*}{s} \quad (3.57)$$

Por otra parte, obteniendo la derivada de (3.56) y calculando su valor para $x = -\ell$, resulta, por la condición (3.55)

$$\mu \sqrt{\frac{s}{D_R}} \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell\right) - \lambda \sqrt{\frac{s}{D_R}} \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell\right) = 0 \quad (3.58)$$

con lo que

$$\mu = \lambda \exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell\right) \quad (3.59)$$

De (3.57) y (3.59) resulta

$$\mu = \left(\bar{C}_R(0, s) - \frac{C_R^*}{s}\right) \frac{\exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell\right)}{\exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell\right) + 1} \quad (3.60)$$

$$\lambda = \left(\bar{C}_R(0, s) - \frac{C_R^*}{s}\right) \frac{1}{\exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell\right) + 1} \quad (3.61)$$

Multiplicando numerador y denominador de (3.59) y (3.60) por $\exp(-\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell)$ y reemplazando estos valores en (3.56) se tiene

$$\bar{C}_R(x, s) = \left(s\bar{C}_R(0, s) - C_R^* \right) \frac{\cosh \sqrt{\frac{s}{D_R}} (x+\ell)}{s \cosh \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell} + \frac{C_R^*}{s} \quad (3.62)$$

En este caso, a diferencia de los discutidos en las secciones 3.1 y 3.2, no interesa la distribución de R en la amalgama sino la correlación entre ésta y la corriente de redisolución. Derivando (3.62) respecto de x y multiplicando por D_R se obtiene

$$D_R \frac{\partial \bar{C}_R(x, s)}{\partial x} = (s\bar{C}_R(0, s) - C_R^*) \frac{\sqrt{D_R} \sinh \sqrt{\frac{s}{D_R}} (x+\ell)}{\sqrt{s} \cosh \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell} \quad (3.63)$$

La inversión de (3.63) se puede realizar empleando el teorema de convolución, considerando que

$$\mathcal{L}^{-1} (s\bar{C}_R(0, s) - C_R^*) = \frac{dC_R(0, t)}{dt} \quad (3.64)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\sinh \sqrt{\frac{s}{D_R}} (x+l)}{\sqrt{s} \cosh \sqrt{\frac{s}{D_R}} l} \right) =$$

$$= \frac{2 \sqrt{D_R}}{l} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \exp \left(- \frac{(2j-1)^2 \pi^2 D_R t}{4 l^2} \right) \operatorname{sen} (2j-1) \frac{\pi(x+l)}{2 l}$$

(3.65)

La transformada inversa (3.65) se puede obtener por el teorema de inversión de funciones complejas (56). Teniendo en cuenta (3.64) y (3.65), la transformada inversa de (3.63) resulta

$$D_R \frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} =$$

$$= \frac{2 D_R}{l} \int_0^t \frac{dC_R(0, \tau)}{d\tau} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \exp \left(- \frac{(2j-1)^2 \pi^2 D_R (t-\tau)}{4 l^2} \right) \times$$

$$\times \operatorname{sen} \frac{(2j-1) \pi (x+l)}{2 l} d\tau$$

(3.66)

Para $x = 0$, considerando la condición (3.54) se tiene:

$$\frac{i}{nFA} = - \frac{2 D_R}{\ell} \int_0^t \frac{dC_R(0, \zeta)}{d\zeta} \sum_{j=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2j-1)^2 \pi^2 D_R (t-\zeta)}{4 \ell^2}\right) d\zeta \quad (3.67)$$

Esta ecuación permite relacionar la corriente de redisolución con la velocidad de disolución de R en la interfase, que a su vez es una función del potencial aplicado en cada momento, es decir que la ecuación (3.66) permite obtener curvas intensidad - potencial para la redisolución de una especie R en un electrodo plano de película de mercurio. La ecuación (3.67) no ha sido publicada previamente y permite llegar a expresiones más explícitas o más generales que las presentadas previamente (47, 48, 49). Si se conoce la forma de la derivada de $C_R(0, t)$ respecto del tiempo, es posible resolver (3.67) en forma numérica mediante alguno de los procedimientos sencillos (por ejemplo, el método de Simpson).

Una forma alternativa de (3.67) que puede resultar más fácil de manipular matemáticamente se puede obtener integrando por partes en forma repetitiva. Sucesivas integraciones por partes de (3.67) dan la expresión *

$$-\frac{i}{nFA} = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{2^{2j} (2^{2j}-1)}{(2j)!} B_j \frac{\ell^{2j-1}}{D_R^{j-1}} \frac{d^j C_R(0, t)}{dt^j} \quad (3.68)$$

donde B_j representa los números de Bernouilli, que se en-

* Véase Apéndice II.

cuentran tabulados en diversas obras (67, 68); los diez primeros se presentan en la tabla 3.4.

En consecuencia (3.68) se puede escribir

$$\begin{aligned}
 -\frac{\bar{i}}{nFA} = & \frac{\ell dC_R(0,t)}{dt} - 0,333 \frac{\ell^3 d^2C_R(0,t)}{D_R dt^2} + \\
 & + 0,133 \frac{\ell^5 d^3C_R(0,t)}{D_R^2 dt^3} - 0,0540 \frac{\ell^7 d^4C_R(0,t)}{D_R^3 dt^4} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{3.69}$$

Los diez primeros coeficientes de la serie están tabulados en la tabla 3.5. Independientemente de los valores que toman las derivadas sucesivas de la concentración respecto del tiempo, que se discutirán en detalle en secciones siguientes, la serie de la ecuación (3.69) converge rápidamente para valores del espesor $\ell \leq 30 \mu\text{m}$; para valores mayores lo hace lentamente.

La ecuación (3.69) puede obtenerse también en forma directa a partir de (3.63). El valor de (3.63) para $x = 0$ es, teniendo en cuenta la condición de contorno (3.54)

$$\frac{\bar{i}}{nFA} = (s\bar{C}_R(0,s) - C_R^*) \sqrt{\frac{D_R}{s}} \operatorname{tanh} \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell
 \tag{3.70}$$

Una expresión similar a ésta ha sido obtenida previamente por Reinmuth (45) aunque sin proponer una forma directa para la transformación inversa. También se pue-

Tabla 3.4
Números de Bernouilli

$B_1 = \frac{1}{6}$	$B_6 = \frac{691}{2730}$
$B_2 = \frac{1}{30}$	$B_7 = \frac{7}{6}$
$B_3 = \frac{1}{42}$	$B_8 = \frac{3517}{510}$
$B_4 = \frac{1}{30}$	$B_9 = \frac{43867}{798}$
$B_5 = \frac{5}{66}$	$B_{10} = \frac{174611}{330}$

Tabla 3.5
Coeficientes de la serie de la ecuación (3.69)

j	Coeficiente	j	Coeficiente
1	ℓ	6	- 0,00886 ℓ^{11}/D_R^5
2	- 0,333 ℓ^3/D_R	7	+ 0,00359 ℓ^{13}/D_R^6
3	+ 0,133 ℓ^5/D_R^2	8	- 0,00146 ℓ^{15}/D_R^7
4	- 0,0540 ℓ^7/D_R^3	9	+ 0,000589 ℓ^{17}/D_R^8
5	+ 0,0219 ℓ^9/D_R^4	10	- 0,000239 ℓ^{19}/D_R^9

de obtener utilizando las llamadas "funciones de transferencia" (69) o por el método de las semiderivadas (70).

Es interesante observar que si el electrodo pudiera considerarse de espesor infinito, la condición de contorno (3.55) se cambiaría a

$$t > 0 \quad x = -\infty \quad C_R = C_R^* \quad (3.71)$$

y por un razonamiento enteramente similar al anterior se obtendría una expresión

$$\frac{\bar{i}}{nFA} = (s C_R(0, s) - C_R^*) \sqrt{\frac{D_R}{s}} \quad (3.72)$$

La comparación entre (3.70) y (3.72) indica que el factor $\tanh(\sqrt{s/D_R}) \ell$ es el que tiene en cuenta el espesor finito del electrodo. En efecto, cuando $\ell \rightarrow \infty$ $\tanh(\sqrt{s/D_R}) \ell \rightarrow 1$ y (3.70) se convierte en (3.72).

La transformación inversa de (3.70) no es inmediata. Es posible reemplazar el valor de la tangente hiperbólica por la serie exponencial

$$\begin{aligned} \tanh x &= x - \frac{x^3}{3} + \frac{2}{15} x^5 - \frac{17}{315} x^7 + \dots = \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j-1} 2^{2j} (2^{2j-1})}{(2j)!} B_j x^{2j-1} \end{aligned} \quad (3.73)$$

Esta serie converge para valores pequeños de x . En este caso,

$$\begin{aligned} \frac{\bar{i}}{nFA} &= \ell (s \bar{C}_R(0, s) - C_R^*) - \frac{\ell^3}{3 D_R} s (s \bar{C}_R(0, s) - C_R^*) + \\ &+ \frac{2 \ell^5}{15 D_R^2} s^2 (s \bar{C}_R(0, s) - C_R^*) - \dots \end{aligned} \quad (3.74)$$

Para calcular la transformada inversa debe tener-

se en cuenta que

$$\begin{aligned} \mathcal{L} \left(\frac{dF(t)}{dt} \right) &= s \bar{f}(s) - F(0) \\ \mathcal{L} \left(\frac{d^2 F(t)}{dt^2} \right) &= s^2 \bar{f}(s) - sF(0) - \left(\frac{dF}{dt} \right)_{t=0} \\ &\dots\dots\dots \\ \mathcal{L} \left(\frac{d^n F(t)}{dt^n} \right) &= s^n \bar{f}(s) - s^{n-1} F(0) - s^{n-2} \left(\frac{d^{n-1} F(t)}{dt^{n-1}} \right)_{t=0} \\ &\quad - \dots - s \left(\frac{d^2 F(t)}{dt^2} \right)_{t=0} - \left(\frac{dF(t)}{dt} \right)_{t=0} \end{aligned} \quad (3.75)$$

por lo tanto como

$$\left(\frac{dF(t)}{dt} \right)_{t=0} = \left(\frac{d^2 F(t)}{dt^2} \right)_{t=0} = \dots = \left(\frac{d^n F(t)}{dt^n} \right)_{t=0} = 0 \quad (3.76)$$

se tiene

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left(s \bar{c}_R(0, s) - c_R^* \right) &= \frac{dc_R(0, t)}{dt} \\ \mathcal{L}^{-1} \left(s(s \bar{c}_R(0, s) - c_R^*) \right) &= \frac{d^2 c_R(0, t)}{dt^2} \\ &\dots\dots\dots \\ \mathcal{L}^{-1} \left(s^{n-1} (s \bar{c}_R(0, s) - c_R^*) \right) &= \frac{d^n c_R(0, t)}{dt^n} \end{aligned} \quad (3.77)$$

Por lo tanto

$$\frac{i}{nFA} = \ell \frac{dc_R(0, t)}{dt} - \frac{\ell^3}{3 D_R} \frac{d^2 c_R(0, t)}{dt^2} + \dots \quad (3.78)$$

que es idéntica a (3.69).

Para valores grandes del argumento ($\ell \sqrt{s/D_R}$) conviene utilizar otra forma de expansión en serie de la tangente hiperbólica:

$$\operatorname{tanh} x = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j e^{-2jx} \quad (3.79)$$

que reemplazada en (3.70) da

$$\begin{aligned} \frac{\bar{i}}{nFA} &= (sC_R(0,s) - C_R^*) \sqrt{\frac{\ell}{s}} \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j e^{-2j\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell} \right) = \\ &= \frac{(sC_R(0,s) - C_R^*) \sqrt{D_R}}{\sqrt{s}} + 2 (sC_R(0,s) - C_R^*) \sqrt{D_R} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{e^{-2j\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell}}{\sqrt{s}} \end{aligned} \quad (3.80)$$

La inversión de (3.80) se puede realizar por aplicación del teorema de convolución, considerando las transformadas inversas (3.64) y

$$\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{s}} \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \quad (3.81)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{e^{-2j\sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell}}{\sqrt{s}} \right) = \frac{e^{-\frac{j^2 \ell^2}{D_R t}}}{\sqrt{\pi t}} \quad (3.82)$$

con lo que resulta

$$\begin{aligned} \frac{\bar{i}}{nFA} &= \sqrt{\frac{D_R}{\pi}} \left(\int_0^t \frac{dC_R(0,\zeta)}{d\zeta} \frac{d\zeta}{\sqrt{t-\zeta}} + \right. \\ &\left. + 2 \int_0^t \frac{dC_R(0,\zeta)}{d\zeta} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{e^{-\frac{j^2 \ell^2}{D_R(t-\zeta)}}}{\sqrt{t-\zeta}} d\zeta \right) \end{aligned} \quad (3.83)$$

La primera integral del término de la derecha de (3.83) representa la corriente para el electrodo de espesor infinito, como se demostrará más adelante. La segunda integral representa la corrección por espesor finito.

Las integrales en (3.83) se pueden calcular numéricamente luego de eliminar la singularidad para $t = \zeta$ en la primera de ellas, por ejemplo, mediante una integración

por partes. En la segunda integral no se presenta una singularidad debido a que

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x^{1/2} e^{-x} = 0$$

donde $x = 1/(t - \tau)$, es decir que cuando $\tau = t$ la sumatoria es igual a cero. La ecuación (3.83) es enteramente equivalente a (3.69); su aplicación es más conveniente a valores grandes del espesor, porque la serie converge más rápidamente.

En consecuencia se dispone de dos expresiones, (3.69) y (3.83), que permiten calcular teóricamente las relaciones intensidad - tiempo en la redisolución. Para esto es necesario disponer de expresiones explícitas de la concentración de superficie en función del tiempo y obtener las derivadas correspondientes. Este no es un problema sencillo y es conveniente discutirlo separadamente.

3.3.1 El problema del cálculo de $\left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial t}\right)_{x=0}$

El problema del cálculo de la derivada de la concentración con respecto del tiempo es complicado por el hecho que las expresiones explícitas de la concentración no son fácilmente derivables. Resulta más conveniente hacer uso de las relaciones de concentración en la superficie del electrodo.

3.3.1.1 Relaciones de concentración en la superficie de un electrodo

En las circunstancias en que el electrodo de película puede considerarse como de espesor infinito, es decir cuando se cumple la condición en que $\ell \gg (Dt)^{1/2}$, como se discute en la Sección 2.2, el problema de difusión se puede plantear

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (3.84)$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \quad (3.85)$$

con las condiciones iniciales y de contorno

$$t = 0 \quad x \succ 0 \quad C_O(x, 0) = C_O^* \quad C_R(x, 0) = 0 \quad (3.86)$$

$$x \ll 0 \quad C_O(x, 0) = 0 \quad C_R(x, 0) = C_R^* \quad (3.87)$$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} = D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} \quad (3.88)$$

$$t > 0 \quad x \rightarrow \infty \quad C_O \rightarrow C_O^* \quad (3.89)$$

$$x \rightarrow -\infty \quad C_R \rightarrow C_R^* \quad (3.90)$$

La solución de (3.84) y (3.85) con las condiciones (3.89) y (3.90) resulta, en el plano de la transformada de Laplace

$$\overline{C}_R(x, s) = \lambda e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}} x} + \frac{C_R^*}{s} \quad (3.91)$$

$$\overline{C}_O(x, s) = \mu e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x} + \frac{C_O^*}{s} \quad (3.92)$$

Los valores de las constantes λ y μ se obtienen determinando el valor para $x = 0$ de manera similar a la empleada en la sección 3.2, con lo que se obtiene

$$\overline{C}_R(x, s) = (\overline{C}_R(0, s) - \frac{C_R^*}{s}) e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}} x} + \frac{C_R^*}{s} \quad (3.93)$$

$$\bar{C}_O(x, s) = (\bar{C}_O(0, s) - \frac{C_O^*}{s}) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}} x} + \frac{C_O^*}{s} \quad (3.94)$$

Derivando (3.93) y (3.94) con respecto de x , multiplicando por los respectivos coeficientes de difusión, calculando el valor de las derivadas para $x = 0$ e igualándolas de acuerdo con la condición de contorno (3.88), se obtiene

$$-\sqrt{D_O} (\bar{C}_O(0, s) - \frac{C_O^*}{s}) = \sqrt{D_R} (\bar{C}_R(0, s) - \frac{C_R^*}{s}) \quad (3.95)$$

que después de realizar las transformaciones inversas y reordenar, resulta

$$\gamma C_O^* + C_R^* = \gamma C_O(0, t) + C_R(0, t) \quad (3.96)$$

La ecuación (3.96) ha sido usada desde tiempo atrás en la teoría de los métodos electroanalíticos e implica que la suma de las concentraciones de las especies O y R en la superficie del electrodo es constante. Aunque no se ha podido establecer con certeza, Randles (41) parece haber sido el primero en usarla en forma explícita. La relación (3.96) es válida independientemente de la dirección de los flujos de las especies O y R, es decir que se cumple tanto en una situación de oxidación (redisolución anódica) o de reducción sobre un electrodo de mercurio o un electrodo sólido, con la condición que las especies O y R sean solubles en el medio en el que difunden.

Cuando el sistema es reversible y se encontraba en equilibrio electroquímico al comenzar la redisolución, $C_O(0, t)$ y $C_R(0, t)$, y C_R^* y C_O^* están relacionadas entre sí por la ecuación de Nernst. Por lo tanto

$$C_R(0, t) = \frac{C_R^* (1 + \psi)}{1 + \psi e^{\sigma t}} \quad (3.97)$$

donde

$$\psi = \gamma \theta \quad (3.98)$$

es un parámetro conveniente porque permite relacionar los potenciales con el potencial de media onda, y θ y σ corresponden a las definiciones dadas en (2.12) y (2.13).

La derivada de la concentración de superficie respecto del tiempo se calcula fácilmente a partir de (3.97) y resulta

$$\frac{\partial C_R(0, t)}{\partial t} = - \frac{C_R^* (1 + \psi) \sigma \psi e^{\sigma t}}{(1 + \psi e^{\sigma t})^2} \quad (3.99)$$

En el caso en que el medio en que difunde la especie reducida tiene un espesor finito ℓ , la condición de contorno (3.90) cambia a

$$t > 0 \quad x = -\ell \quad D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = 0 \quad (3.100)$$

como se ha discutido anteriormente.

Con esta condición de contorno se obtiene para la transformada \overline{C}_O la solución (3.94), mientras que para \overline{C}_R se obtiene como solución (3.62) (sección 3.3).

Si se procede ahora de igual manera que anteriormente se obtiene, de acuerdo siempre con la condición de contorno (3.88)

$$-\sqrt{\frac{D_O}{D_R}} \left(\overline{C}_O(0, s) - \frac{C_O^*}{s} \right) = \left(\overline{C}_R(0, s) - \frac{C_R^*}{s} \right) \tanh \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell \quad (3.101)$$

La ecuación (3.101) representaría un caso más general que (3.95) y es válida cualquiera sea el espesor del

electrodo; cuando $\ell \rightarrow \infty$, la tangente hiperbólica tiende a uno, y se obtiene (3.96). En el otro extremo, cuando $\ell \rightarrow 0$, la tangente hiperbólica también tiende a cero; en este último caso la transformación inversa de la ecuación (3.101) resulta

$$\ell = 0 \quad \gamma C_0^* - \gamma C_0(0, t) = 0 \quad (3.102)$$

Resulta conveniente definir una función de corrección \mathcal{F} , dependiente del espesor de la película de mercurio y del tiempo transcurrido desde el comienzo de la electrólisis (es decir, del potencial aplicado), tal que extienda la aplicación de la ecuación (3.96) a electrodos de espesor finito:

$$\gamma C_0(0, t) + C_R(0, t) = C_R^* + \gamma C_0^* - \mathcal{F}(t, \ell) \quad (3.103)$$

Esta función de corrección, con dimensiones de concentración, valdrá cero para $\ell = \infty$, mientras que para $\ell = 0$ tomará el valor máximo

$$\mathcal{F}(0, t) = C_R^* - C_R(0, t) \quad (3.104)$$

de acuerdo con la ecuación (3.102). La función \mathcal{F} se puede considerar como una medida del agotamiento de la especie R en la fase amalgama.

3.3.1.2 Cálculo de funciones de corrección

Por razones de conveniencia, en lugar de usar la función \mathcal{F} descrita en el párrafo anterior es preferible definir una función adimensional de corrección P, dependiente del potencial aplicado (es decir de σt) y del espesor ℓ , tal que

$$P(t, \ell) = \frac{\mathcal{F}(t, \ell)}{C_R^*} \quad (3.105)$$

de tal modo que la ecuación para un electrodo de espesor finito correspondiente a (3.95) será

$$C_R(0, t) + \gamma C_R(0, t) = \gamma C_0^* + C_R^*(1 - P) \quad (3.106)$$

El valor de P para $\ell = \infty$ será como antes cero para cualquier valor del potencial. Para el otro caso límite $\ell = 0$, teniendo en cuenta que el sistema funciona reversiblemente, resulta

$$P(0, t) = 1 - e^{-\sigma t} \quad (3.107)$$

Los valores límites de la función P están ilustrados en la figura 3.4.

El problema de interés real consiste en el cálculo de la función P para valores intermedios del espesor. Como la tangente hiperbólica se puede desarrollar en forma de serie exponencial*

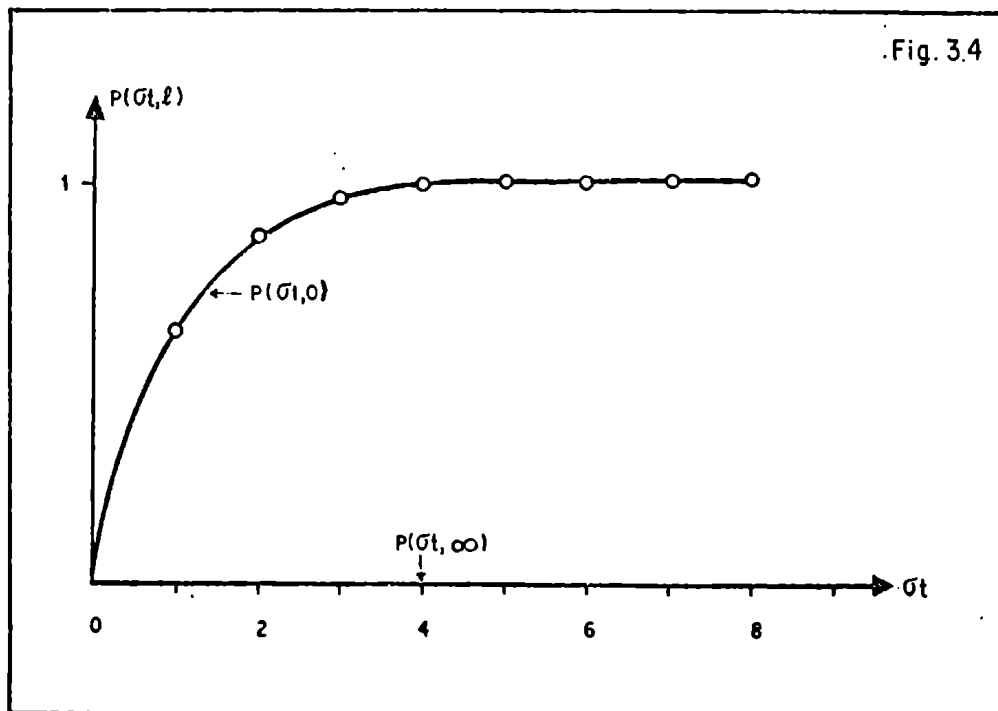


Fig. 3.4

Valores límites de la función $P(\sigma t, \ell)$ para $\ell = 0$
y $\ell = \infty$

* Esta serie converge rápidamente para valores grandes del argumento $\sqrt{(s/D_R)} \ell$.

$$\operatorname{tnh} \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j e^{-2j \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell} \quad (3.108)$$

reemplazando este valor en la ecuación (3.101) y teniendo en cuenta (3.103) y (3.105) se obtiene

$$P(\ell, s) = 2 \left(\frac{C_R(0, s)}{C_R^*} - \frac{1}{s} \right) \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j e^{-2j \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell} \quad (3.109)$$

La transformación inversa de (3.109) se realiza aplicando el teorema de convolución, como ya se ha hecho anteriormente, considerando

$$f(s) = 2 \left(\frac{C_R(0, s)}{C_R^*} - \frac{1}{s} \right) \quad (3.110)$$

cuya transformada inversa es

$$f(t) = 2 \left(\frac{C_R(0, t)}{C_R^*} - 1 \right) \quad (3.111)$$

y

$$g(s) = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j e^{-2j \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell} \quad (3.112)$$

cuya transformada inversa es

$$g(t) = \frac{\ell}{\sqrt{\pi D_R}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{j e^{-\frac{j^2 \ell^2}{D_R(t-\tau)}}}{(t-\tau)^{3/2}} \quad (3.113)$$

con lo que finalmente se obtiene

$$P(\ell, t) = \frac{2\ell}{\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t \left(\frac{C_R(0, \tau)}{C_R^*} - 1 \right) \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j j \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2}{D_R(t-\tau)}\right)}{(t-\tau)^{3/2}} d\tau \quad (3.114)$$

Es de hacer notar que se puede optar por otras formas de inversión de (3.109) que son matemáticamente equivalentes a (3.114); esta última, sin embargo, ofrece algunas ventajas para el cálculo posterior.

Si se calcula el valor de $C_R(0,t)/C_R^*$ a partir de (3.103), considerando que la reacción es reversible y que hay equilibrio electroquímico inicial se tiene

$$\frac{C_R(0,t)}{C_R^*} = \frac{1 + \psi - P(\ell,t)}{1 + \psi e^{\sigma t}} \quad (3.115)$$

Reemplazando (3.115) en (3.114) y reordenando se tiene

$$P(\ell,t) = \frac{2\ell}{\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t \frac{(\psi e^{\sigma z} - \psi) \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} j \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2}{D_R(t-z)}\right)}{(t-z)^{3/2}} dz + \int_0^t \frac{P(\ell,z)}{1 + \psi e^{\sigma z}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} j \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2}{D_R(t-z)}\right)}{(t-z)^{3/2}} dz \quad (3.116)$$

Como ya se ha discutido anteriormente, en realidad lo que interesa no es obtener valores de P en fun-

ción del tiempo t sinó en función del potencial, es decir en función de la variable adimensional σt . Esto se logra mediante el cambio de variable

$$z = \frac{z}{\sigma} \quad (3.117)$$

con lo que resulta, cambiando el intervalo de integración

$$P(\ell, \sigma t) = \frac{2\ell\sqrt{\sigma}}{\pi D_R} \int_0^{\sigma t} \frac{(\psi e^z - \psi)}{1 + \psi e^z} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} j \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t - z)}\right)}{(\sigma t - z)^{3/2}} dz$$

$$+ \int_0^{\sigma t} \frac{P(\ell, z)}{1 + \psi e^z} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} j \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t - z)}\right)}{(\sigma t - z)^{3/2}} dz \quad (3.118)$$

Las ecuaciones (3.116) y (3.118) son ecuaciones integrales de Volterra de segunda especie similares a otras que aparecen en problemas con condiciones de contorno, aunque considerablemente más complejas que lo corriente en problemas electroanalíticos. Excepto algunos casos particulares estas ecuaciones no dan soluciones analíticas y deben ser resueltas por cálculo numérico; las técnicas que se utilizan se diferencian entre sí por la aproximación que se emplea para la función desconocida (en este caso P). Las aproximaciones más comunmente usadas son una constante (43), una línea recta (método de Huber)(59), una parábola (método de Weber)(71) o un polinomio de cualquier grado deseado (72). Todos estos métodos requieren el uso de computadoras digitales y programas de distinta dificultad.

Por otra parte, el tratamiento de una ecuación tan compleja como la (3.118) para convertirla en una forma que pueda ser fácilmente manipulable resulta extremadamente engorroso. En este caso se ha preferido resolver la ecuación (3.118) por un método de aproximaciones sucesivas.

El procedimiento seguido fue el siguiente: en primer lugar se calcula, usando un método numérico, la primera integral, para la cual se dispone de todos los valores que son necesarios para el cálculo de la función subintegral. Con el valor de P obtenido, se deducen valores de P para cada uno de los subintervalos de integración y con éstos se calcula (también numéricamente) la segunda integral; con el nuevo valor de P se obtienen nuevamente valores de P para cada uno de los subintervalos y se recalcula la segunda integral hasta que el valor de P converja a un valor constante. Este procedimiento puede resultar largo y tedioso, particularmente cuando se trata

de calcular valores de P para valores pequeños de σt y/o valores pequeños del espesor de la película. Afortunadamente se ha encontrado empíricamente que el valor de P se puede estimar con buena aproximación a partir de la expresión

$$P = M \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{S}{M}\right)^j = \frac{M}{1 - \frac{S}{M}} \quad (3.119)$$

donde M es el valor de la primera integral y S el valor de la segunda integral tal como se obtiene en la primera iteración.

Para el cálculo de las integrales en (3.118) es necesario conocer los valores de la sumatoria

$$\sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} j \exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t - z)}\right) \quad \text{para los distintos va-}$$

lores del argumento $\ell^2 \sigma / D_R(\sigma t - z)$. Estos cálculos se realizaron utilizando una calculadora programable Hewlett-Packard HP-9100A. El diagrama de flujo aparece en la figura 3.5 y el programa de cálculo en el Apéndice III.

Resulta de interés observar que a medida que el argumento tiende a cero (lo que ocurre cuando el espesor es pequeño o cuando $\sigma t - x$ es grande) la función tiende a un valor constante igual a 0,2500 en tanto que para valores grandes del argumento la función tiende rápidamente a cero.

Algunos valores de la función se dan en la Tabla 3.6. Estas propiedades de la función permiten obtener valores por interpolación lineal para valores del argumento iguales o menores a 0,08 mientras que para valores iguales o mayores que 6 se tiene que

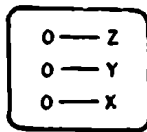
CÁLCULO DE $\sum (-1)^j \text{EXP.}(-kj^2)$

DIAGRAMA DE FLUJO

GO TO (0) (0)

CONTINUE

DISPLAY

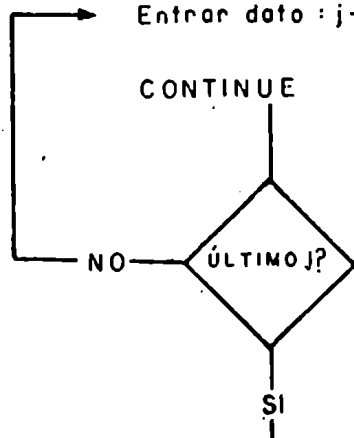


Entrar dato : (-k) → x

CONTINUE

Entrar dato : j → x (j = 1, 3, 5, ..., 2n+1)

CONTINUE



NO

SI

SET FLAG

CONTINUE

DISPLAY

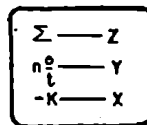


Fig. 3.5

Tabla 3.6

Valores de la función $\sum (-1)^{j-1} j \exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t - z)}\right)$
 para distintos valores del argumento $\frac{\ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t - z)}$

Arg (K)	$\sum (-1)^{j-1} j \exp(-j^2 K)$	Arg (K)	$\sum (-1)^{j-1} j \exp(-j^2 K)$
7,00	$9,10 \times 10^{-4}$	0,10	0,26397
6,00	$2,48 \times 10^{-3}$	0,05	0,25659
5,00	$6,74 \times 10^{-3}$	0,02	0,25255
4,00	$1,832 \times 10^{-2}$	0,01	0,25126
3,00	$4,977 \times 10^{-2}$	0,005	0,25063
2,00	0,13466	0,002	0,25031
1,00	0,33162	0,001	0,25012
0,50	0,36786	0,0005	0,25006
0,20	0,28250	0,0001	0,25001

$$\sum (-1)^{j-1} j e^{-j^2 K} \cong e^{-K} \quad (3.120)$$

La función que aparece en la integral,

$$\sum (-1)^j j \exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{\sigma t - z}\right) / (\sigma t - z)^{3/2} \quad \text{se calcula a}$$

partir de la anterior y tiene la particularidad de presentar un máximo agudo en la región en que $(\sigma t - z)$ tiende a cero. En la región en que ocurre el máximo vale la aproximación (3.120):

$$y = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j j \exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t - z)}\right)}{(\sigma t - z)^{3/2}} \cong \frac{\exp\left(-\frac{\ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t - z)}\right)}{(\sigma t - z)^{3/2}} \quad (3.121)$$

y en consecuencia la derivada con respecto de x resulta ser

$$\frac{dy}{dz} = \frac{\exp\left(-\frac{l^2 \sigma}{(\sigma t - z) D_R}\right)}{(\sigma t - z)^{5/2}} \left(\frac{3}{2} - \frac{l^2 \sigma}{D_R (\sigma t - z)} \right) \quad (3.122)$$

por lo tanto en el máximo, donde el valor de la derivada se anula, se cumple que

$$\left(\frac{l^2 \sigma}{D_R (\sigma t - z)} \right)_{\max} = \frac{3}{2} \quad (3.123)$$

$$y \quad (\sigma t - z)_{\max} = \frac{2 l^2 \sigma}{3 D_R} \quad (3.124)$$

Por lo tanto, el valor de $(\sigma t - z)$ en el que ocurre el máximo depende no solo del espesor de la película de mercurio sino también de la velocidad de barrido de potencial. En la Tabla 3.7 se dan algunos valores de $\sigma t - z$ en el máximo para distintos valores del espesor y de la velocidad de barrido.

Tabla 3.7

Valores de $(\sigma t - z)$ en el máximo para distintos espesores del electrodo de película de mercurio y de velocidad de barrido de potencial

V (mV/seg) l (cm)	$\sigma t - z$		
	25	50	100
1×10^{-3}	0,0667	0,133	0,267
5×10^{-4}	0,0167	0,0333	0,0667
1×10^{-4}	$6,67 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$2,67 \times 10^{-3}$

Esto introduce un problema en la integración numérica, ya que es necesario adoptar intervalos de integración

lo suficientemente pequeños como para que el mínimo de la función no pase desapercibido, pues si esto ocurre el resultado tendrá un error grande. En consecuencia sería necesario trabajar con intervalos de 0,01 para valores del espesor de 5 μm o mayores, y con intervalos de 0,0001 para espesor de 1 μm . Esto llevaría a una cantidad de intervalos demasiado grande como para realizar el cálculo en forma manual, aún utilizando una calculadora programable. La solución adoptada, que permite alcanzar una precisión similar, consistió en trabajar con intervalos variables en las distintas regiones de la función subintegral. Para valores de espesor de 50 μm y mayores se distinguieron dos regiones; para $\sigma t - z$ comprendido entre σt y 2, con intervalos de $(\sigma t - 2)/10$, y para $\sigma t - z$ entre 2 y cero con intervalos de 0,1; para espesores entre 10 y 5 μm se distinguieron tres regiones: para $(\sigma t - z)$ comprendido entre σt y 1, diez intervalos de valor $(\sigma t - 1)/10$; para $\sigma t - z$ entre 1 y 0,10, diez intervalos de valor 0,09 y para $(\sigma t - z)$ comprendido entre 0,10 y cero, diez intervalos de valor 0,01. Para el espesor de 1 μm la curva se dividió en cinco regiones para valores de $(\sigma t - z)$ entre σt y 1, con intervalos de $(\sigma t - 1)/10$; entre 1 y 0,1, intervalos de 0,09; 0,1 y 0,01 intervalos de 0,009; 0,01 y 0,001 intervalos de 0,0009 y entre 0,001 y cero intervalos de 0,0001.

En la Tabla 3.8 se dan valores de $P(\sigma t, \ell)$ para distintos valores del espesor y para velocidad de barrido 25,7 milivolts seg^{-1} ($\sigma = 1 \text{ seg}^{-1}$).

Las curvas $P(\sigma t, \ell)$ versus σt es decir, versus el potencial de redisolución, están representadas en la figura 3.6. En ésta, con fines comparativos, se han representado también los valores teóricos correspondientes a $\ell = 0$ dados por la ecuación (3.107).

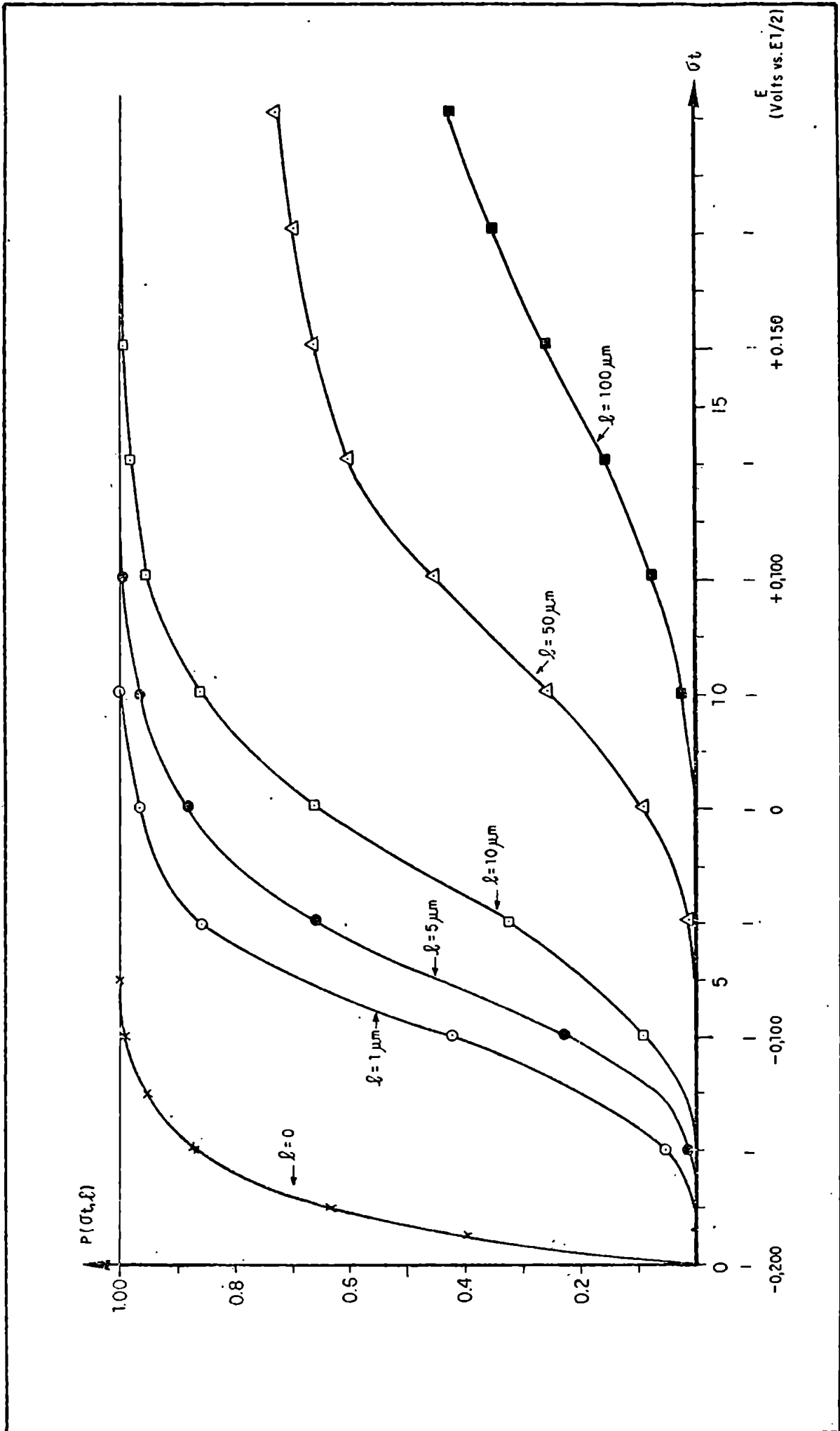


Fig. 3.6

Tabla 3.8

Valores de la función de corrección $P(\sigma t, \lambda)$ para diferentes valores del espesor de la película de mercurio (Parámetros: $\sigma = 1 \text{ seg}^{-1}$, velocidad de barrido de potencial $0,0257 \text{ volt seg}^{-1}$, $D_R = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$, $\gamma = 1$, $n = 1$)

σt	$n(E-E_1/2)$ volts	$P(\sigma t, \lambda)$				
		$\lambda = 100 \mu\text{m}$	$\lambda = 50 \mu\text{m}$	$\lambda = 10 \mu\text{m}$	$\lambda = 5 \mu\text{m}$	$\lambda = 1 \mu\text{m}$
0	- 0,200	0	0	0	0	0
2	- 0,150	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,020
4	- 0,100	< 0,01	< 0,01	0,045	0,127	0,419
5	- 0,050	< 0,01	0,011	0,297	0,567	0,854
8	0	< 0,01	0,085	0,558	0,860	0,960
10	+ 0,050	0,022	0,247	0,851	0,925	0,982
12	+ 0,100	0,074	0,475	0,902	0,950	0,944
14	+ 0,150	0,160	0,590	0,930	0,968	~ 1,00
16	+ 0,200	0,260	0,555	0,948	0,980	~ 1,00
18	+ 0,250	0,350	0,695	0,961	0,987	~ 1,00
20	+ 0,300	0,430	0,727	0,971	0,990	~ 1,00

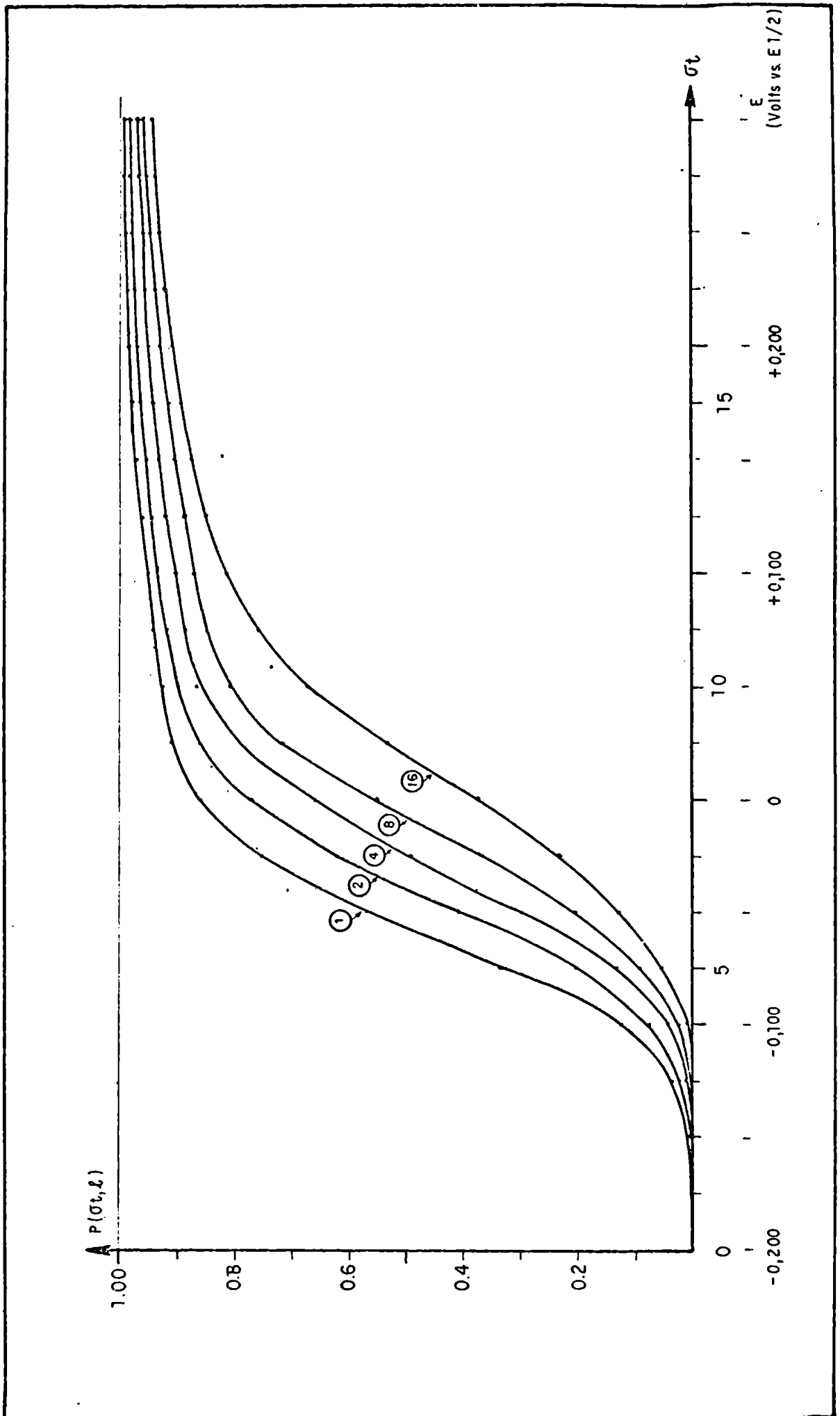


Fig. 3.7 (Ver página siguiente)

Fig. 3.7 (de la página anterior)

Efecto de la velocidad de barrido de potencial sobre
la función P

Los números dentro de los círculos representan
el valor de σ .

La función $P(\sigma t, \ell)$ depende también de la velocidad de barrido de potencial en la etapa de redisolución. El efecto, como se deduce fácilmente a partir de la ecuación (3.118), es equivalente a un aumento en el espesor de la película de mercurio. En otras palabras, al aumentar la velocidad de barrido σ los valores de P para un electrodo de espesor ℓ disminuyen de manera que corresponden a los de un electrodo de espesor $\ell\sqrt{\sigma}$. En la figura 3.7 se muestra este efecto sobre un electrodo de 5 μm de espesor. Al pasar a una velocidad de barrido de 0,257 volts seg^{-1} ($\sigma = 1 \text{ seg}^{-1}$) a velocidades mayores, la inclinación de las curvas disminuye como corresponde a un aumento del espesor. La curva correspondiente a $\sigma = 4 \text{ seg}^{-1}$ es idéntica a la correspondiente a un electrodo de espesor 10 μm ; la de $\sigma = 16 \text{ seg}^{-1}$ corresponde a un electrodo de espesor 20 μm , etc.

3.3.1.3 Cálculo de las derivadas de la concentración en la superficie del electrodo

Como se ha visto anteriormente

$$C_R(0, t) = \frac{C_R^* (1 + \psi - P)}{1 + \psi e^{\sigma t}} \quad (3.125)$$

La función ψ definida en (3.98) es conveniente porque permite calcular los potenciales con referencia al potencial de media onda del sistema.

En las ecuaciones (3.69) y (3.83) que corresponden a la intensidad de corriente se encuentran las derivadas de la concentración de superficie con respecto del tiempo. Como ya se ha discutido para otros casos es más conveniente obtener esas derivadas con respecto al potencial, es decir a σt . La relación entre ambas variables es sencilla, pues si se define la variable

$$z = \sigma t \quad (3.126)$$

resulta la primera derivada:

$$\frac{dC(0, \sigma t)}{dt} = \frac{dz}{dt} \frac{dC(0, \sigma t)}{dz} = \sigma \frac{dC(0, \sigma t)}{dz} \quad (3.127)$$

la segunda:

$$\frac{d^2C(0, \sigma t)}{dt^2} = \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \frac{d^2C(0, \sigma t)}{dz^2} = \sigma^2 \frac{d^2C(0, \sigma t)}{dz^2} \quad (3.128)$$

y así sucesivamente.

Por lo tanto las derivadas de la concentración con respecto al potencial resultan

$$\frac{1}{C_R^*} \frac{dC_R(0, \sigma t)}{dz} = \frac{[P - (1+\psi)] \psi e^z}{(1 + \psi e^z)^2} - \frac{dP}{dz} \frac{1}{1 + \psi e^z} \quad (3.129)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_R^*} \frac{d^2C_R(0, \sigma t)}{dz^2} &= \frac{[P - (1+\psi)] \psi e^z (1 - \psi e^z)}{(1 + \psi e^z)^3} + \\ &+ \frac{2 \psi e^z}{(1 + \psi e^z)^2} \frac{dP}{dz} - \frac{1}{1 + \psi e^z} \frac{d^2P}{dz^2} \end{aligned} \quad (3.130)$$

Las derivadas de orden superior, que pueden también ser calculadas y que aparecen en la ecuación (3.69) revisten poco interés, porque en el ámbito de aplicación de esa ecuación ($\ell < 30 \mu\text{m}$) la contribución a la corriente proveniente de las derivadas de orden superior al segundo resulta despreciable.

Las derivadas de P con respecto al potencial se deben calcular a partir de los valores de P obtenidos en la forma indicada en la Sección 3.3.1.3. Para ello es necesario recurrir a métodos de derivación numérica. La derivación numérica, sin embargo, es un proceso que debe ser tomado con bastante cuidado ya que tiende a exagerar los

errores de los valores de la función que se desea derivar (73). En general, el valor aproximado $\Delta P / \Delta(\sigma t)$ que se puede obtener en forma simple de una tabla de diferencias no difiere demasiado de los valores calculados mediante fórmulas de diferenciación, tales como las de Stirling o de Everett. El procedimiento seguido habitualmente fue el de calcular las derivadas en la región correspondiente a la máxima pendiente mediante la fórmula de Stirling, utilizando la forma aproximada $\Delta P / \Delta(\sigma t)$ en el resto de la curva, y realizar luego una "suavización" de la curva resultante en forma manual. Con los valores de dP/dz así obtenidos se pueden luego calcular los valores de d^2P/dz^2 en forma similar.

3.3.2 Cálculo de corrientes de redisolución

Como se discute en la Sección 3.3 la corriente de redisolución puede ser calculada mediante las ecuaciones (3.69) y (3.83). La primera de éstas es apta para ser utilizada solamente hasta espesores $\ell < 30 \mu\text{m}$, debido a que para espesores mayores solo converge lentamente o diverge. En cuanto a la segunda es utilizable tanto para espesores pequeños como grandes, pero su aplicación a cálculo de corrientes en electrodos de pequeño espesor ($\ell < 20 \mu\text{m}$) resulta mucho más engorrosa y está sujeta a mayores errores que la (3.69). Por estas razones se ha adoptado como criterio usar la ecuación (3.69) para el cálculo de la corriente en electrodos de espesor entre 1 y $20 \mu\text{m}$ y la (3.83) para espesores entre $50 \mu\text{m}$ e infinito.

Con el fin de comparar los resultados más fácilmente entre sí y con otros trabajos se encuentra conveniente definir una función de corriente $Z(\sigma t, \ell)$ con dimensiones de velocidad, dada por

$$Z(\sigma t, \ell) = \frac{i}{nFAC_R^*} \quad (3.131)$$

3.3.2.1. Cálculo de corrientes de redisolución para electrodos de espesor menor o igual a 30 μm

La ecuación (3.69) se puede escribir convenientemente

$$i = - nFA\sigma\ell \left[\frac{dC_R(0, \sigma t)}{dz} - \frac{\ell^2 \sigma}{3 D_R} \frac{d^2 C_R(0, \sigma t)}{dz^2} \right] \quad (3.132)$$

considerando la definición (3.126) y las ecuaciones (3.127) y (3.128) y teniendo en cuenta, además, que para los espesores que serán considerados, los términos que contienen derivadas de orden superior al segundo pueden ser despreciados. La corrección introducida por el término que contiene la segunda derivada es también despreciable para espesores $\ell \ll 14 \mu\text{m}$.

Mediante el uso de esta ecuación se calcularon corrientes de redisolución para electrodos de espesores 1, 5, 7, 10, 14 y 20 μm . La corrección por el término que contiene la segunda derivada se hizo solamente para el espesor de 20 μm .

Los cálculos se hicieron para $\sigma = 1 \text{ seg}^{-1}$, correspondiente a una velocidad de barrido de 25,7 mV a 25°C y para un valor de $\psi = 3,35 \times 10^{-4}$, que corresponde a un potencial inicial de -0,205 volts vs. el potencial de media onda del sistema. El signo negativo que precede a la ecuación se usa para que las corrientes de redisolución (anódicas) resulten positivas.

Para el cálculo conviene escribir la ecuación (3.132) en la forma

$$Z(\sigma t, l) = \frac{i}{nFAC_R^*} = -\sigma l \left[\frac{[P-(1+\psi)] \psi e^{\sigma t}}{(1+\psi e^{\sigma t})^2} - \frac{dP}{dz} \frac{l}{1+\psi e^{\sigma t}} \right] \quad (3.133)$$

Los cálculos se pueden realizar fácilmente con ayuda de una calculadora de mesa. En el Apéndice IV se muestra como ejemplo el cálculo de la corriente para un electrodo de 20 μm de espesor para ilustrar el procedimiento cuando se utiliza el término correspondiente a la segunda derivada. En la Tabla 3.9 se dan valores de la función de corriente obtenidos en la forma descripta. Esta función de corriente tiene dimensiones de velocidad, cm seg^{-1} . En la Tabla 3.10 se dan los valores máximos de la función de corriente, calculados en las mismas condiciones que los anteriores.

3.3.2.2 Cálculo de corrientes de redisolución para electrodos de espesor mayor de 30 μm

Como se ha discutido previamente, para espesores grandes conviene utilizar la ecuación (3.83). Como en el caso anterior, conviene realizar el cambio de variable $z = \zeta/\sigma$ y de esa manera obtener todos los resultados en función del potencial. Con ésto, la ecuación (3.83) resulta

$$Z = -\sqrt{D_R \sigma} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{1}{C_R^*} \frac{dC_R(0, z)}{dz} \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{1}{C_R^*} \frac{dC_R(0, z)}{dz} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{\exp\left(-\frac{j^2 l^2 \sigma}{D_R(\sigma t - z)}\right)}{\sqrt{\sigma t - z}} dz \right] \quad (3.134)$$

Tabla 3.9

Funciones de corriente de redisolución para electrodos de película de mercurio
(Ecuación 3.133)

$(E-E_1/2)$	$Z(\sigma, \lambda) \times 10^4 \text{ (cm seg}^{-1}\text{)}$					
	$\lambda = 1 \text{ } \mu\text{m}$	$\lambda = 5 \text{ } \mu\text{m}$	$\lambda = 7 \text{ } \mu\text{m}$	$\lambda = 10 \text{ } \mu\text{m}$	$\lambda = 14 \text{ } \mu\text{m}$	$\lambda = 20 \text{ } \mu\text{m}$
- 0,205	0	0	0	0	0	0
- 0,180	0,008	0,010	0,010	0,010	0,012	0,025
- 0,154	0,038	0,040	0,050	0,050	0,053	0,054
- 0,128	0,198	0,201	0,219	0,235	0,240	0,251
- 0,103	0,325	0,715	0,718	0,728	0,736	0,751
- 0,077	0,248	1,284	1,387	1,582	1,749	1,848
- 0,051	0,118	1,240	1,811	2,375	2,646	3,240
- 0,025	0,051	0,743	1,480	2,373	3,507	4,680
+ 0,000	0,020	0,355	0,781	1,605	2,814	4,799
+ 0,025	0,008	0,134	0,301	0,693	1,282	2,983
+ 0,051	0,003	0,049	0,101	0,206	0,393	1,109
+ 0,077	< 0,001	0,017	0,032	0,063	0,119	0,327
+ 0,103	< 0,001	0,005	0,010	0,020	0,038	0,092
+ 0,128	< 0,001	0,002	0,003	0,005	0,012	0,027
+ 0,154	< 0,001	< 0,001	0,001	0,002	0,004	0,008

Tabla 3.10

Valores máximos de funciones de corriente para
electrodos de película de mercurio

Espesor (μm)	$\ln \psi + \sigma t$ (*) máximo	$(E - E_{1/2})_n$ (volts)	$Z \cdot 10^4$ (cm seg^{-1})
1	- 3,80	- 0,098	0,329
5	- 2,20	- 0,057	1,332
7	- 1,90	- 0,049	1,828
10	- 1,30	- 0,033	2,556
14	- 0,90	- 0,023	3,548
20	- 0,60	- 0,015	4,976

(*) Potencial inicial, - 0,206 volts
vs $E_{1/2}$; $\ln \psi = - 8$.

que, con la definición de la derivada de la concentración dada en (3.129) y reordenando, queda

$$\begin{aligned}
 z = \sqrt{D_R \sigma} & \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{(1+\psi)\psi e^z}{(1+\psi e^z)^2} \frac{dz}{\sqrt{\sigma t-z}} - \right. \\
 & - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \left(\frac{P \psi e^z}{(1+\psi e^z)^2} - \frac{1}{1+\psi e^z} \frac{dP}{dz} \right) \frac{dz}{\sqrt{\sigma t-z}} + \\
 & + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \left(\frac{[P-(1+\psi)] \psi e^z}{(1+\psi e^z)^2} - \frac{1}{1+\psi e^z} \frac{dP}{dz} \right) \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} x \\
 & \left. x \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t-z)}\right)}{\sqrt{\sigma t-z}} dz \right] \quad (3.135)
 \end{aligned}$$

Cuando el espesor del electrodo tiende a infinito, P y dP/dz valen cero para cualquier valor del potencial, y la sumatoria de exponenciales también resulta ser igual a cero; en ese caso (3.135) se reduce al primer sumando

$$z = \frac{\sqrt{D_R \sigma}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{(1 + \psi) \psi e^z}{(1 + \psi e^z)^2} \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}} \quad (3.136)$$

Cuando ψ es suficientemente pequeño, se puede demostrar fácilmente * que

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{(1 + \psi) \psi e^z}{(1 + \psi e^z)^2} \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}} = (1 + \psi) \sqrt{\pi} \chi(\sigma t) \quad (3.137)$$

donde $\chi(\sigma t)$ es la función de corriente definida y calculada por Nicholson y Shain (43) para cronoamperometría y cuya aplicación en redisolución anódica se discute en la Sección 2.1.

 * En efecto, la integral de (3.136) se puede escribir

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{(1 + \psi) \psi e^z}{(1 + \psi e^z)^2} \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}} &= \frac{(1 + \psi)}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \frac{e^{\ln \psi + z}}{(1 + e^{\ln \psi + z})^2} \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}} = \\ &= \frac{1 + \psi}{4\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \cosh^2 \left(\frac{\ln \psi + z}{2} \right) \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}} \end{aligned}$$

y por la ecuación (33) de la referencia 43, si el potencial inicial es suficientemente negativo y es un proceso de oxidación,

$$\chi(\sigma t) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\sigma t} \cosh^2 \left(\frac{\ln \psi + z}{2} \right) \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}}$$

La ecuación (3.135) se puede escribir convenientemente en la forma

$$Z = \sqrt{\sigma D_R} \left[(1+\Psi) \pi \chi(\sigma t) - \phi(\sigma t, \ell) + \Lambda(\sigma t, \ell) \right] \quad (3.138)$$

donde

$$\phi(\sigma t, \ell) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \left[\frac{P \Psi e^z}{(1+\Psi e^z)^2} - \frac{1}{1+\Psi e^z} \frac{dP}{dz} \right] \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}} \quad (3.139)$$

$$\Lambda(\sigma t, \ell) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \left\{ \left[\frac{(P - (1+\Psi)) \Psi e^z}{(1+\Psi e^z)^2} - \frac{1}{1+\Psi e^z} \frac{dP}{dz} \right] \times \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t - z)}\right)}{\sqrt{\sigma t - z}} \right\} dz \quad (3.140)$$

En (3.138) el primer sumando representa la función de corriente para el electrodo de espesor infinito y las otras dos son correcciones debidas al espesor finito del electrodo. Tanto $\phi(\sigma t, \ell)$ y $\Lambda(\sigma t, \ell)$ son adimensionales; ϕ es positiva o negativa según el valor del potencial y el espesor, mientras que Λ es siempre negativa. Funciones ϕ y Λ para distintos espesores están representadas en la figura 3.8.

El cálculo de las integrales que aparecen en las funciones ϕ y Λ se hizo por un método numérico, ya que no parece haber una solución cerrada.

La integral de Λ no presenta dificultades. La suma de exponenciales se calcula fácilmente para los valores del espesor elegidos, ya que converge rápidamente. La integral que representa a ϕ , en cambio, presenta el problema de requerir la eliminación del punto de singularidad que aparece cuando $z = \sigma t$. Esto se logra integrando por partes, con lo cual

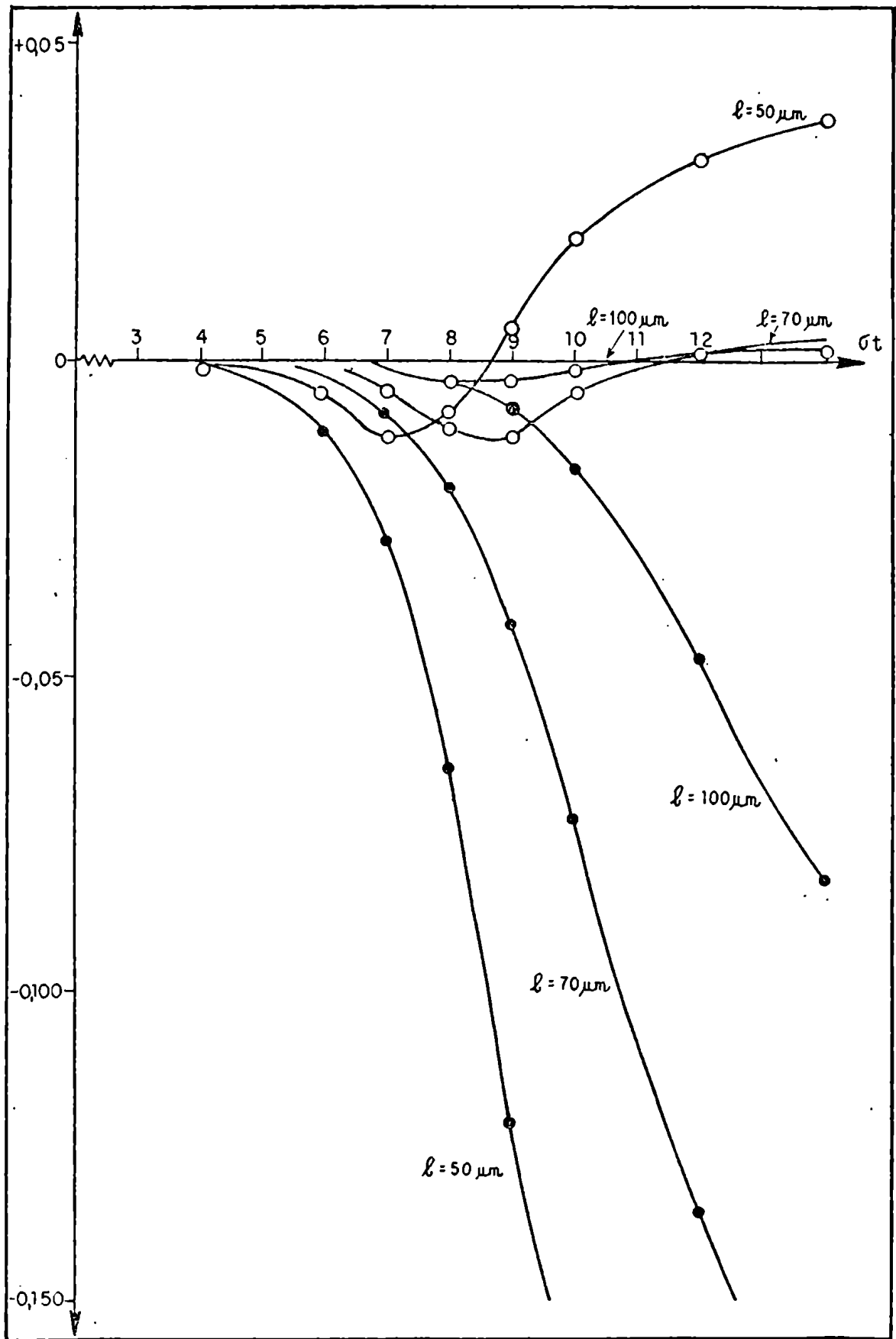


Fig. 3.8

Las funciones de corrección por espesor finito,
 $\varnothing(\sigma t, l)$ (—○—) y $\Lambda(\sigma t, l)$ (—●—)

$$\varnothing(\sigma t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \left(\frac{1}{1+\psi e^z} \frac{d^2 P}{dz^2} - \frac{P\psi e^z(1-\psi e^z)}{(1+\psi e^z)^3} - \frac{2\psi e^z}{(1+\psi e^z)^2} \frac{dP}{dz} \right) \sqrt{(\sigma t - z)} dz \quad (3.141)$$

que es la forma que se utiliza en el cálculo.

Este procedimiento de cálculo, basado en la ecuación (3.135), aunque no resulta mucho más complicado que en el caso de la aplicación de la ecuación (3.133), es más largo ya que es necesario calcular las integrales para cada valor del potencial.

Igual que en caso anterior, se calculó para $\sigma = 1$ y un potencial inicial de $-0,206$ volts vs. $E_{1/2}$.

Un ejemplo de cálculo basado en (3.135) se da en el Apéndice V. Valores de la función de corriente para varios espesores se dan en las Tablas 3.11 y 3.12. Los valores para espesor infinito han sido tomados de la literatura (43).

Con el fin de comprobar si la ecuación (3.135) puede utilizarse también para espesores pequeños, y si los resultados dados por (3.133) y (3.135) son similares, se la utilizó para calcular algunos valores de la función de corriente para un electrodo de $10 \mu\text{m}$ de espesor. Los resultados se muestran en la Tabla 3.13 y son enteramente satisfactorios, ya que solo difieren entre sí en aproximadamente 1%. Sin embargo, como ya se ha señalado, el cálculo resulta mucho más sencillo para este espesor con la ecuación (3.133). Además las funciones \varnothing y Λ para $10 \mu\text{m}$ y los valores del potencial elegido tienen ambos valores relativamente elevados lo cual tiende a aumentar el probable error final del cálculo.

Funciones de corriente $Z(\sigma t, \ell)$ para electrodos de diversos espesores están ilustrados en la figura 3.9.

Tabla 3.11

Funciones de corriente para electrodos de película de mercurio (ecuación 3.135)

$(E-E_{1/2})_n$ (volts)	$Z(\sigma t, \ell) \times 10^4$ (cm seg ⁻¹)			
	$\ell = 50 \mu\text{m}$	$\ell = 70 \mu\text{m}$	$\ell = 100 \mu\text{m}$	$\ell = \infty$
- 0,103	0,60	--	0,63	0,63
- 0,051	3,52	3,70	3,70	3,70
- 0,025	7,07	7,48	7,59	7,59
0,000	10,24	11,75	11,99	12,01
+ 0,025	10,08	13,14	13,92	14,07
+ 0,051	7,02	11,18	12,83	13,31
+ 0,103	1,41	5,53	8,36	9,99
+ 0,154	--	--	5,12	7,75

Tabla 3.12

Valores máximos de funciones de corriente para electrodos de película de mercurio

Espesor (μm)	$\ln \Psi + \sigma t$ (*) máximo	$(E-E_{1/2})_n$ (volts)	$Z(\sigma t, \ell)_{\text{max}} \times 10^4$ (cm seg ⁻¹)
50	+ 0,40	+ 0,010	11,16
70	+ 0,70	+ 0,018	13,18
100	+ 1,10	+ 0,028	13,99
∞	+ 1,14	+ 0,029	14,11

(*) Potencial inicial, - 0,206 volts vs $E_{1/2}$;
 $\ln \Psi = - 8$

Tabla 3.13

Comparación entre valores de funciones de corriente calculados con las ecuaciones (3.133) y (3.135). Espesor: 10 μm .

$(E-E_{1/2})_n$ (volts)	$Z(\sigma t, \ell) \times 10^4$ (cm seg ⁻¹)	
	Ec. 3.133	Ec. 3.135
- 0,051	2,375	2,403
- 0,026	2,373	2,397

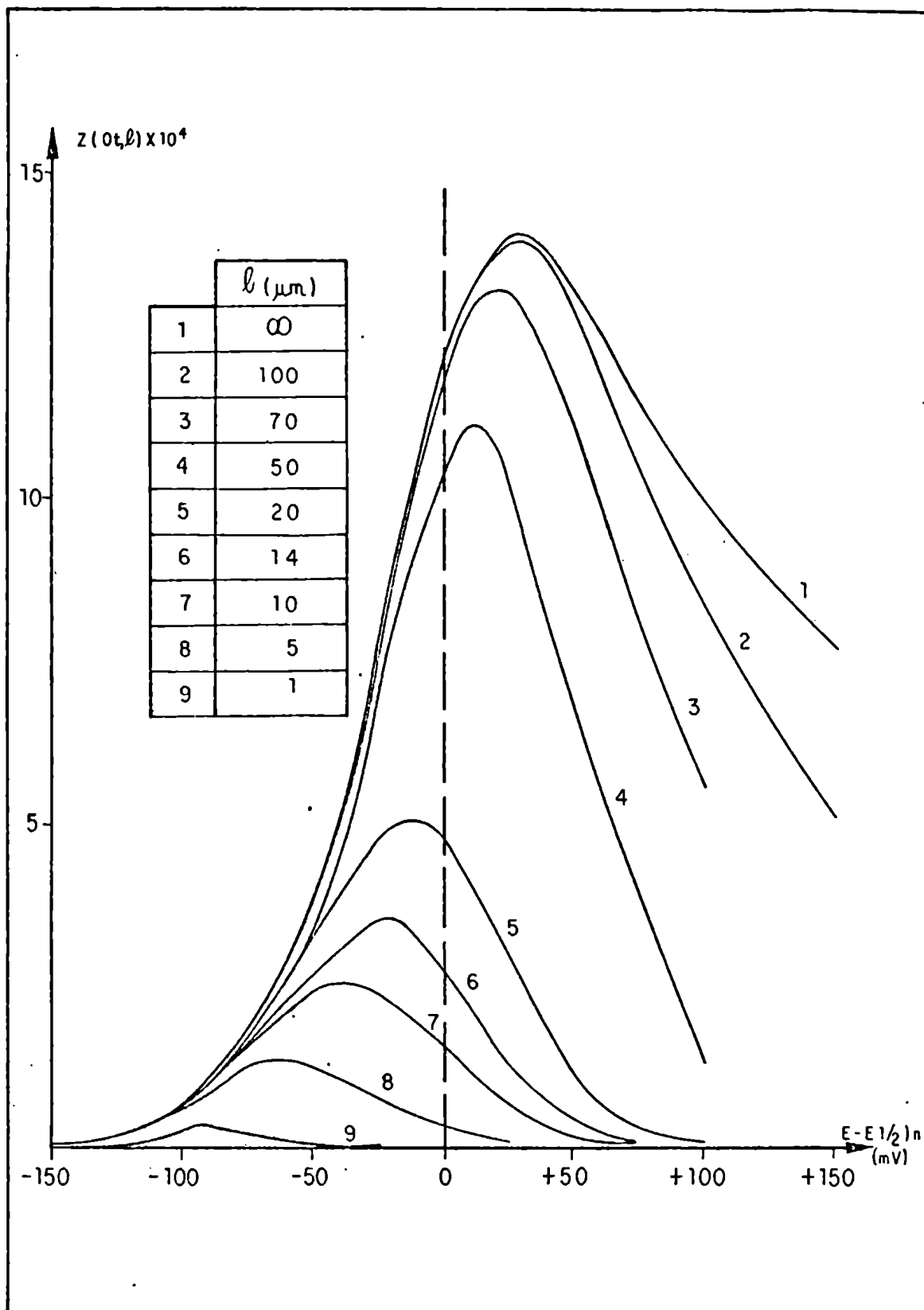


Fig. 3.9

Funciones de corriente para electrodos de película de mercurio

3.3.3 Relaciones entre la corriente de redisolución y los parámetros experimentales

En esta Sección se discuten las relaciones entre la corriente de redisolución y los parámetros experimentales, tales como concentración, condiciones de preelectrólisis, espesor de la película de mercurio, velocidad de barrido de potencial, potencial inicial.

3.3.3.1 Concentración

La ecuación para la corriente

$$i = nFAC_R^* Z(\sigma t, \ell) \quad (3.142)$$

indica que, al ser Z siempre independiente de la concentración, la corriente de redisolución es directamente proporcional a la concentración inicial de la especie reducida en el electrodo de película de mercurio. Por lo tanto, de acuerdo con lo discutido en las Secciones 3.1 y 3.2, también es directamente proporcional a la concentración inicial de la especie oxidada correspondiente en la solución.

3.3.3.2 Condiciones de preelectrólisis

Teniendo en cuenta la ecuación (3.49) la corriente de redisolución se puede expresar

$$i = \frac{nFAC_0^*}{\ell} \left[\frac{D_0 t_e}{\delta} + 2 \sqrt{\frac{D_0 t_r}{\pi}} \right] Z(\sigma t, \ell) \quad (3.143)$$

Como Z es independiente de las condiciones de preelectrólisis, las relaciones entre la corriente y el tiempo de preelectrólisis, tiempo de reposo y velocidad de agitación son las que se deducen directamente de la ecuación. La velocidad de agitación está implícita en el valor de δ y la relación exacta entre ambas está generalmente

mal definida desde el punto de vista cuantitativo, aunque cualitativamente a un aumento de la velocidad de agitación corresponde una disminución de δ . En el caso particular en que la agitación se hace por rotación del electrodo se puede considerar que la situación es comparable a la de un electrodo de disco rotatorio. En este caso, de acuerdo con la teoría de Levich (74)

$$\delta = 1,52 \frac{v^{1/6} D_0^{1/3}}{(2 \pi N)^{1/2}} \quad (3.144)$$

donde N es el número de revoluciones por segundo del electrodo. Esta expresión, válida con bastante aproximación dentro del ámbito entre 3 y 30 revoluciones por segundo, implica que para que el espesor de la capa de difusión se reduzca a la mitad, de modo que la sensibilidad se duplique, es necesario aumentar la velocidad de rotación cuatro veces. Esto no siempre es práctico y resulta más conveniente fijar las condiciones de agitación de acuerdo con la geometría de la celda y variar el tiempo de preelectrólisis de manera de obtener la sensibilidad que sea adecuada.

3.3.3.3 Espesor del electrodo de mercurio

La función de corriente Z depende del espesor del electrodo de mercurio. Esta dependencia está ilustrada en la figura 3.10 y va desde una relación aproximadamente lineal para pequeños espesores, hasta hacerse virtualmente independiente del espesor cuando éste es del orden de 200 μm , tal como lo predice la teoría de los electrodos de espesor infinito (43, 44, 45).

Esto se ve más claramente si se considera la expresión general de Z que se puede deducir de la ecuación (3.68)

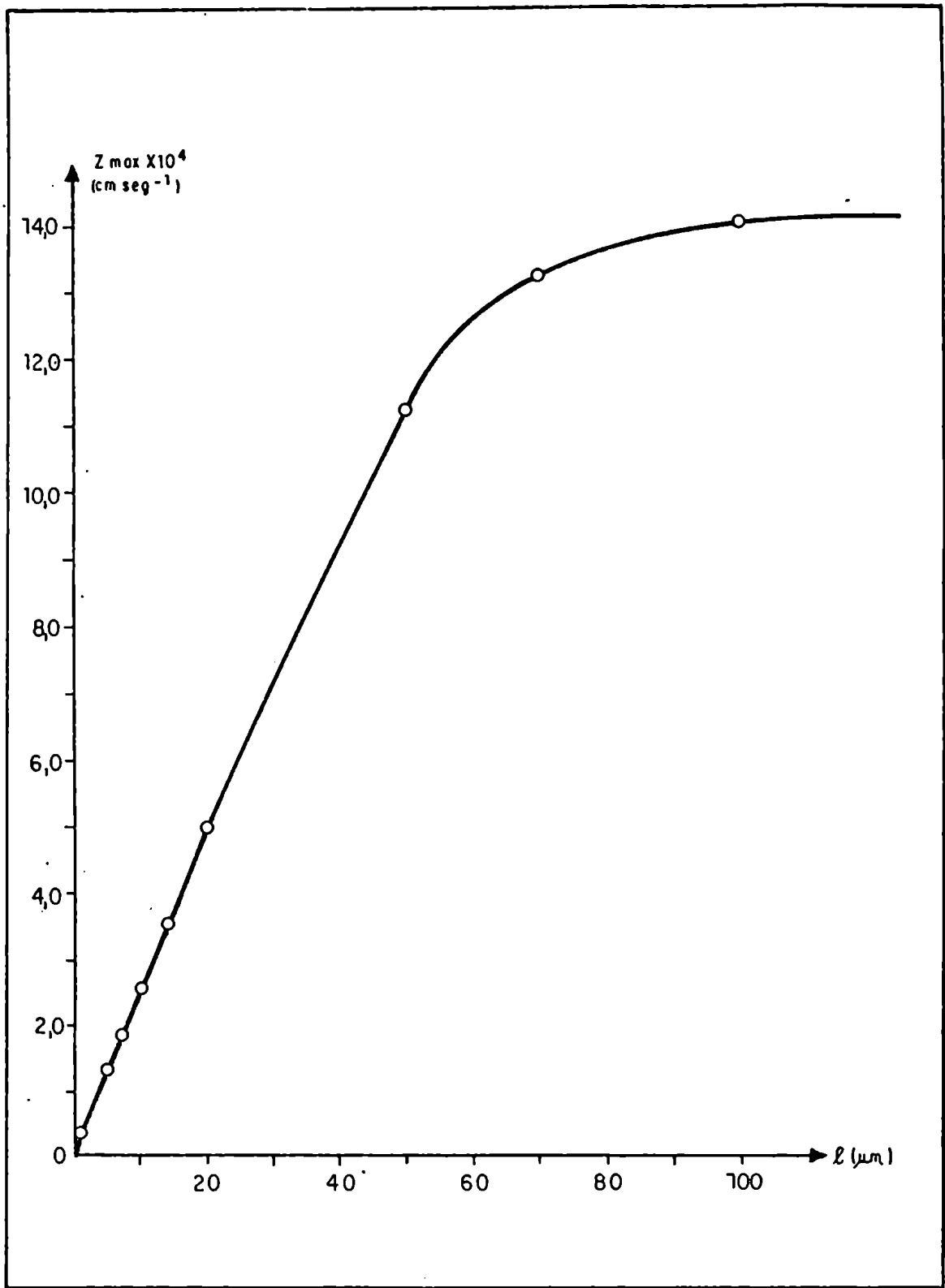


Fig. 3.10

La función $Z_{\text{máx}}$ vs. el espesor de película de mercurio

$$Z(\sigma t, \ell) = \ell \sigma \sum_{j=1}^{\infty} \xi_j \frac{\ell^{2j-2} \sigma^{j-1}}{D_R^{j-1}} \frac{1}{C_R^*} \frac{\partial^j C_R(0, z)}{\partial z^j} \quad (3.145)$$

donde ξ_j representa los coeficientes de recurrencia que incluyen los valores de j y el número de Bernouilli. De la ecuación (3.145) y la (3.138) se puede deducir que el valor de la sumatoria, cuando ℓ tiende a infinito, será

$$\sum_{j=1}^{\infty} \xi_j \frac{\ell^{2j-2} \sigma^{j-1}}{D_R^{j-1}} \frac{1}{C_R^*} \frac{\partial^j C_R(0, z)}{\partial z^j} = \frac{\sqrt{\pi D_R} \chi(\sigma t)}{\ell \sqrt{\sigma}} \quad (3.146)$$

Esta igualdad se cumple a partir de valores de ℓ/D_R del orden de 1500. La función $\chi(\sigma t)$ depende solamente del potencial como se ha discutido previamente (42, 43, 45) y en consecuencia la dependencia de Z con ℓ varía con el espesor ℓ . La dependencia entre la función $Z/\ell\sigma$ y el espesor está ilustrada en la figura 3.11. No existe un rango de espesores en que la función $Z/\ell\sigma$ se haga independiente del espesor del electrodo.

Para pequeños espesores ($\ell < 10 \mu\text{m}$) donde la función de corriente está dada prácticamente por

$$Z(\sigma t, \ell) = \ell \sigma \frac{1}{C_R^*} \frac{\partial C_R(0, \sigma t)}{\partial z} \quad (3.147)$$

la relación no es enteramente lineal, como parecería a primera vista, debido a que la derivada de la concentración superficial con respecto de σt está influenciada por P y dP/dZ , que son funciones del espesor. Esta influencia se

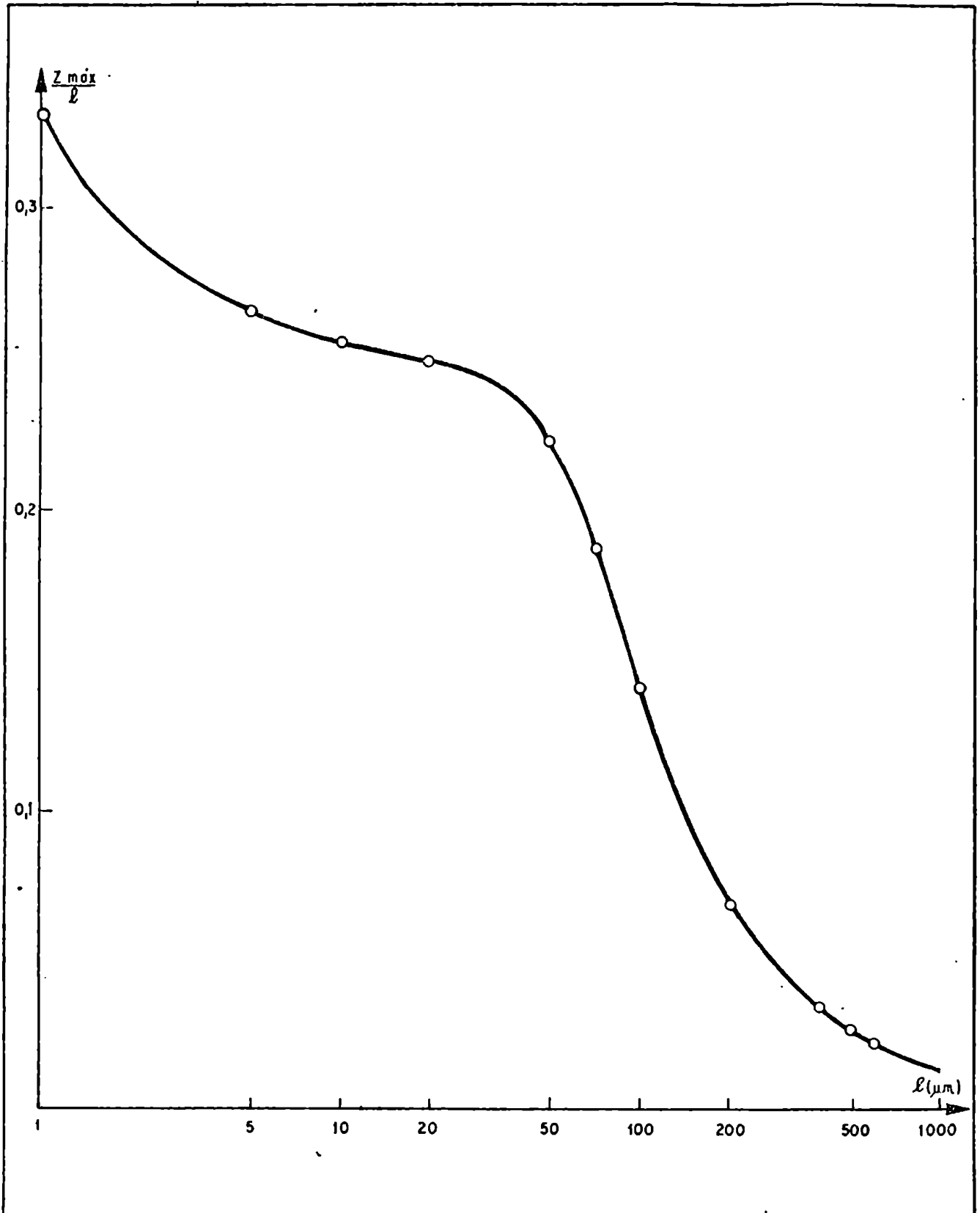


Fig. 3.11

La dependencia entre la función Z/l y el espesor del electrodo de mercurio

hace cada vez más importante a medida que el espesor disminuye. Esto se puede observar claramente en las curvas de concentración de superficie en función de potencial de la figura 3.12; para valores del espesor iguales o menores que 10 μm , la forma de la curva de concentración depende casi exclusivamente de los valores de P.

Como a su vez la pendiente máxima de la curva P en función del potencial aumenta a medida que disminuye el espesor, resulta lógico que el valor máximo de la derivada de la concentración de superficie en función del potencial aumenta con la disminución del espesor.

En la Tabla 3.14 se presentan valores máximos de la derivada de la concentración de superficie para espesores entre 0 y 14 μm . Estos valores fueron calculados a partir

Tabla 3.14

Valores máximos de la derivada de la concentración superficial con respecto al potencial para distintos valores del espesor del electrodo de película de mercurio

Espesor (μm)	$(1/C_R^*)(\partial C_R(0, \sigma t)/\partial z)_{\text{máx}}$
0	- 1,000
1	- 0,329
5	- 0,256
7	- 0,251
10	- 0,256
14	- 0,253

de la ecuación (3.129). Para $\ell = 0$, esta ecuación resulta

$$\frac{1}{C_R^*} \frac{\partial C_R(0, \sigma t)}{\partial z} = - \frac{2\psi + e^{-\sigma t}}{(1 + \psi e^{\sigma t})^2} \quad (3.148)$$

debido a que $P = 1 - e^{-\sigma t}$, de acuerdo con la ecuación (3.107). El valor máximo de (3.148) se obtiene para $\sigma t = 0$.

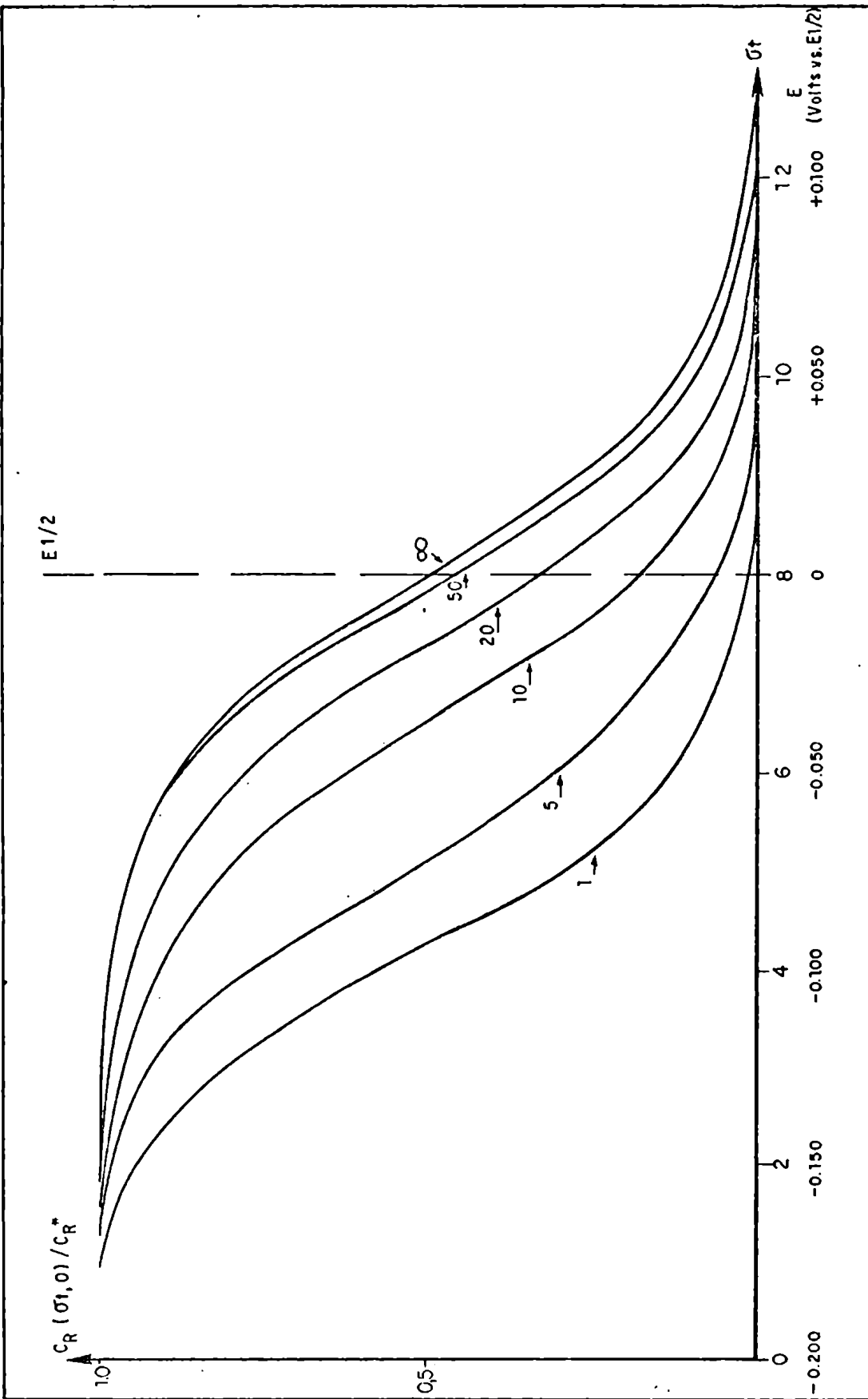


Fig. 3.12

Variaciones de $C_R(0, \sigma t) / C_R^*$ en función del potencial de redisolución para distintos valores del espesor de película de mercurio

Estos resultados explican la ausencia de una región independiente del espesor en la función $Z/\ell\sigma$ de la figura 3.11. El apartamiento de la linealidad se hace particularmente notable para valores de espesor inferiores a $3 \mu\text{m}$. Algunos valores de la función de corriente para electrodos de espesor menor de $5 \mu\text{m}$ se dan en la Tabla 3.15 y en la figura 3.13.

Tabla 3.15

Funciones de corriente máxima para electrodos de película de mercurio de espesor $\ell \leq 5 \mu\text{m}$

Espesor (μm)	$Z(\sigma t, \ell) \times 10^4$ máx. (cm seg^{-1})	Espesor (μm)	$Z(\sigma t, \ell) \times 10^4$ máx. (cm seg^{-1})
0	0	2	0,620
0,1	0,050	3	0,870
0,5	0,195	4	1,12
1	0,329	5	1,33

Estos resultados, de todos modos, solo tienen valor desde el punto de vista académico pues parece poco probable que sea posible obtener en la práctica verdaderas películas de mercurio de espesor por debajo de $5 - 10 \mu\text{m}$ (16, 60), aunque algunos autores citan experimentos con películas de espesores del orden de $1 \mu\text{m}$ o menos (20, 75). En las otras teorías de la redisolución anódica que se han publicado, DeVries y Van Dalen (48) deducen que por debajo de un cierto espesor, aproximadamente $15 \mu\text{m}$, la corriente depende linealmente del espesor; en esa región la pendiente de la recta es 0,297. Roe y Toni (49) también consideran una dependencia lineal entre corriente y espesor para espesores del orden de $1 \mu\text{m}$ y en este caso la pendiente es 0,358. En ambos casos las deducciones provienen de tratamientos aproximados, como se discute en la Sección 2.3.

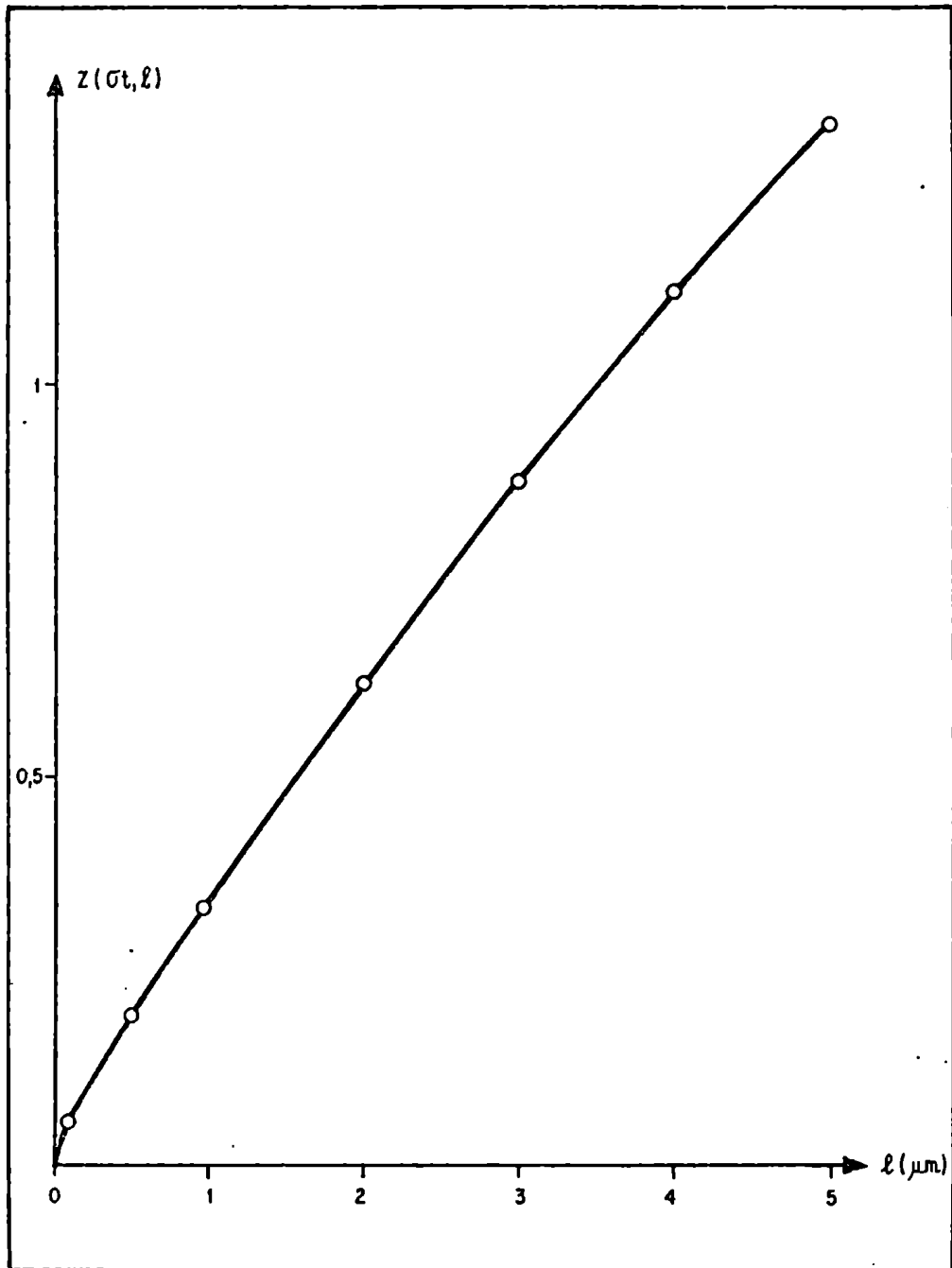


Fig. 3.13

Funciones de corriente para electrodos de película de mercurio de pequeños espesores

En el presente tratamiento se observa que la función $Z/l\sigma$ en el ámbito entre 5 y 20 μm varía en forma relativamente lenta. Si en esa región se toma un valor medio para la función de 0,255, el error máximo que se comete es inferior a 2,5 % y el error medio resulta menor que ± 1 %*.

* Error medio calculado a partir de la desviación tipo des-

Extendiendo el ámbito hasta 4 μm el valor medio resulta 0,264, el error máximo es inferior a 6 % y el error medio aproximadamente $\pm 4,2$ % y si se lo extiende a 1×10^{-4} el valor medio es 0,290 y el error alrededor de 15 %.

La importancia práctica real de las conclusiones anteriores es aparente cuando se expresa la corriente máxima de redisolución para el intervalo entre 5 y 20 μm en función del valor medio de $Z/\ell\sigma$

$$i_{\text{max}} = 0,255 \text{ nFAC}_R * \ell\sigma \quad (3.149)$$

y se le combina luego con (3.49), con lo que resulta

$$i_{\text{max}} = 0,255 \text{ nFAC}_0 * \sigma \left[\frac{D_0 t_e}{\delta} + 2 \sqrt{\frac{D_0 t_r}{\pi}} \right] \quad (3.150)$$

donde ninguno de los factores es función del espesor. Esto significa que dentro de este ámbito de espesores no es necesario poner particular cuidado en el control del espesor del electrodo y que patrones y muestras son comparables si el espesor del electrodo en que se han realizado las respectivas determinaciones está incluido dentro de dicho intervalo. En la práctica parece posible controlar el espesor de la película de mercurio, ya sea obtenida previamente o "in situ" por codepósito, dentro de un 10 %, de manera que el error que esta imprecisión introduce debe ser despreciable frente a otros errores experimentales dentro de un intervalo considerablemente más extenso que el discutido anteriormente y que se puede extender entre 1 y 30 μm . En este intervalo más extendido debe entenderse que las diferencias de espesor entre electrodos usados para patrones y muestras no pueden ser tan amplias como en el intervalo en-----
de la regresión para una recta ajustada.

tre 5 y 20 μm .

Entre 20 y 100 μm la dependencia entre función de corriente y espesor deja de ser lineal y por encima de 200 μm la función de corriente se hace prácticamente independiente del espesor, de acuerdo con la ecuación (3.146). También se puede interpretar que en la ecuación (3.138) las funciones $\varnothing(\sigma t, \ell)$ y $\Lambda(\sigma t, \ell)$ tienden a cero por encima de ese valor del espesor. El electrodo se comporta como un electrodo de espesor infinito y en consecuencia

$$i_{\text{máx}} = nFAC_R^* \sqrt{\pi D_R \sigma} \chi(\sigma t)_{\text{máx}} \quad (3.151)$$

como ha sido previsto por la teoría de Nicholson y Shain (43). Tomando $\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)_{\text{máx}} = 0.4463$ y $D_R = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ resulta

$$i_{\text{máx}} = 1.41 \times 10^{-3} nFAC_R^* \sqrt{\sigma} \quad (3.152)$$

que combinada con (3.49) resulta

$$i_{\text{máx}} = 1.41 \times 10^{-3} nFA \frac{C_0^*}{\ell} \sqrt{\sigma} \left[\frac{D_0 t_e}{\delta} + 2 \sqrt{\frac{D_0 t_r}{\pi}} \right] \quad (3.153)$$

La comparación entre las ecuaciones (3.150) y (3.153) hace resaltar inmediatamente las desventajas del electrodo grueso ($\ell > 100 \mu\text{m}$) respecto del electrodo de película. Estas serían, principalmente a) la virtual independencia del espesor que ofrece el electrodo de película y b) la mayor sensibilidad del electrodo de película. De las ecuaciones (3.150) y (3.153) se deduce que la relación de corriente máxima entre un electrodo de película (espesor entre 4 y 20 μm) y un electrodo grueso de espesor ℓ es

$$\frac{(i_{\text{máx}})_{\text{película}}}{(i_{\text{máx}})_{\text{grueso}}} = 187 \ell \sqrt{\sigma} \quad (3.154)$$

De acuerdo con ésto, un electrodo de película resulta ser aproximadamente 3,7 veces más sensible que un electrodo grueso de 200 μm de espesor e igual área.

3.3.3.4 Velocidad de barrido de potencial

La función de corriente Z depende de la velocidad de barrido de potencial. Esta dependencia está ilustrada en la figura 3.14. Esta relación es virtualmente lineal para

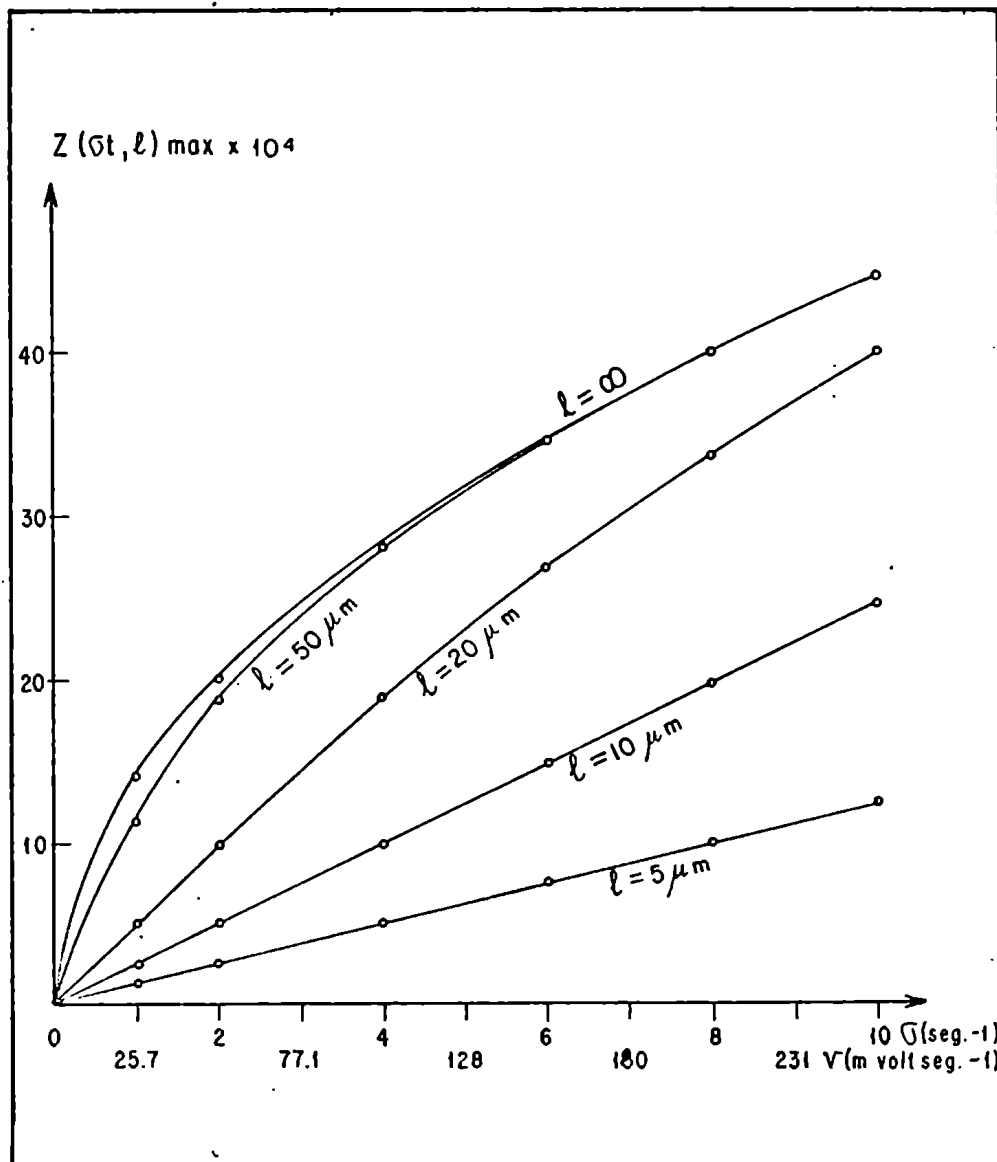


Fig. 3.14

Relación entre $Z_{\text{máx}}$ y velocidad de barrido de potencial para electrodos de distintos espesores

pequeños espesores hasta pasar a una dependencia de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para electrodos de espesor infinito. A medida que el producto $\ell\sqrt{\sigma}$ aumenta, el valor de Z tiende al límite correspondiente al del electrodo de espesor infinito. Los valores límites de Z se alcanzan prácticamente cuando $\ell\sqrt{\sigma} > 150 \mu\text{m seg}^{-1/2}$.

Para pequeños espesores se puede inferir una relación, en principio lineal, a partir de la ecuación aproximada (3.147). Sin embargo, esta relación no es enteramente lineal ya que la derivada de la concentración superficial depende de P y ésta depende de la velocidad de barrido. Como ya se ha discutido en la Sección 3.3.1.2, cuando se tiene un electrodo de espesor ℓ y se cambia la velocidad de barrido de manera de pasar de $\sigma = 1$ a cualquier otro valor, los valores de la función P para esta nueva situación corresponden a los de un electrodo de espesor $\ell\sqrt{\sigma}$. Como para un electrodo de pequeño espesor la forma y valor de la derivada de la concentración superficial depende casi exclusivamente de P , en la práctica el pasaje de $\sigma = 1$ a otro valor resulta en el cambio del valor de la derivada de la concentración del correspondiente a un electrodo de espesor ℓ a otro de espesor $\ell\sqrt{\sigma}$. Como para un electrodo de pequeño espesor este cambio es relativamente lento, la variación de Z con la velocidad de barrido es virtualmente lineal para electrodos cuyo espesor no supera los $10 \mu\text{m}$ y hasta valores de $\sigma < 20 \text{ seg}^{-1}$ (correspondiente a velocidad de barrido de aproximadamente $0,5 \text{ volt seg}^{-1}$). Este ámbito de velocidades de barrido cubre con creces los valores usados habitualmente en la práctica. Las pequeñas desviaciones de la linealidad que se observan para electrodos de espesor entre 1 y $10 \mu\text{m}$ se pueden apreciar mejor en los valores de $Z_{\text{máx}}$ que se dan en la Tabla 3.15. La desviación de la linealidad se pue-

Tabla 3.16

Valores de $Z_{\text{máx}}$ para distintas velocidades de barrido de potencial

Velocidad de barrido (volt seg^{-1})	σ (seg^{-1})	$Z_{\text{máx}}$ (cm seg^{-1}) $\times 10^4$						∞
		1 μm	5 μm	10 μm	20 μm	50 μm	100 μm	
0,026	1	0,33	1,33	2,56	4,98	11,2	14,0	14,1
0,051	2	0,64	2,61	5,06	9,84	18,8	19,9	19,9
0,103	4	1,24	5,11	9,96	18,9	28,0	28,2	28,2
0,154	6	1,80	7,50	14,9	27,0	34,5	34,5	34,5
0,205	8	2,34	10,0	19,7	33,6	39,8	39,8	39,8
0,257	10	2,88	12,5	24,4	39,8	44,6	44,6	44,6

de observar ya claramente cuando $l\sqrt{\sigma}$ supera $20 \mu\text{m seg}^{-1/2}$. Aquí la dependencia pasa a ser con σ^m , donde m toma valores entre 1 y 0,5 según sea el valor de l .

El acercamiento a un comportamiento similar al del electrodo de espesor infinito se puede apreciar más claramente en la figura 3.15 en que se representa $Z_{\text{máx}}$ en función de la raíz cuadrada de σ .

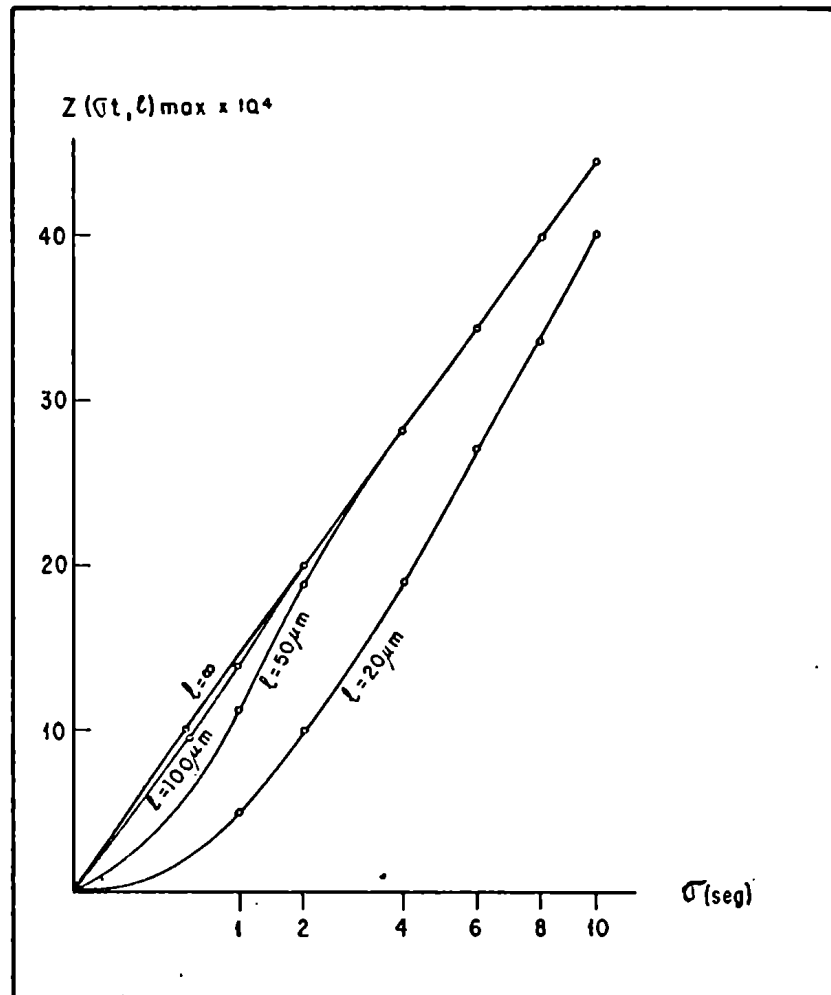


Fig. 3.15

Relación entre $Z_{\text{máx}}$ y $\sqrt{\sigma}$ para electrodos de distintos espesores

El comportamiento de los electrodos de película delgada con respecto a la variación de la velocidad de barrido de potencial es pues otra ventaja que presentan con respecto a los electrodos gruesos ya que en los primeros

la sensibilidad aumenta en forma virtualmente lineal con el aumento de la velocidad de barrido.

La relación de sensibilidad que resulta de la ecuación (3.154) indica que la sensibilidad de un electrodo de película, que es unas 3,7 veces mayor que la de un electrodo grueso ($\ell = 200 \mu\text{m}$) cuando la velocidad de barrido es de 25,7 mV/seg pasa a ser 7,5 veces mayor cuando la velocidad de barrido es de 103 mV/seg.

3.3.3.5 Potencial inicial

En tanto que el potencial inicial esté suficientemente alejado del potencial de media onda del sistema su influencia sobre la función Z es virtualmente nula, ya que la forma y valor máximo de la derivada de la concentración superficial en todos los casos depende de $\psi e^{\sigma t}$, es decir de la diferencia entre $\ln \psi$ y σt , o, dicho en otras palabras, de la diferencia $E - E_{1/2}$ y no de un valor absoluto de potencial.

3.3.4 Otras propiedades de la corriente de redisolución

Otras propiedades de importancia de la corriente de redisolución son las que se relacionan con el potencial de pico y el ancho de los picos de redisolución.

3.3.4.1 Potencial de pico

El potencial de pico se corre hacia valores más catódicos a medida que se disminuye el espesor del electrodo. Su valor se podría calcular, al menos en electrodos de espesor igual o menor que $10 \mu\text{m}$, a partir de la expresión aproximada de Z de la ecuación (3.147) por el procedimiento convencional de derivar Z respecto de σt , igualar a cero y despejar de ahí el valor de σt para el cual la derivada se anula. Infortunadamente no se dispone de una expresión ex-

plícita de P que permita realizar este cálculo en forma simple. Empíricamente, sin embargo se encuentra una correlación casi lineal entre el potencial de $Z_{\text{máx}}$ y el logaritmo de $\ell\sqrt{\sigma}$, como se representa en la figura 3.16. A partir de los

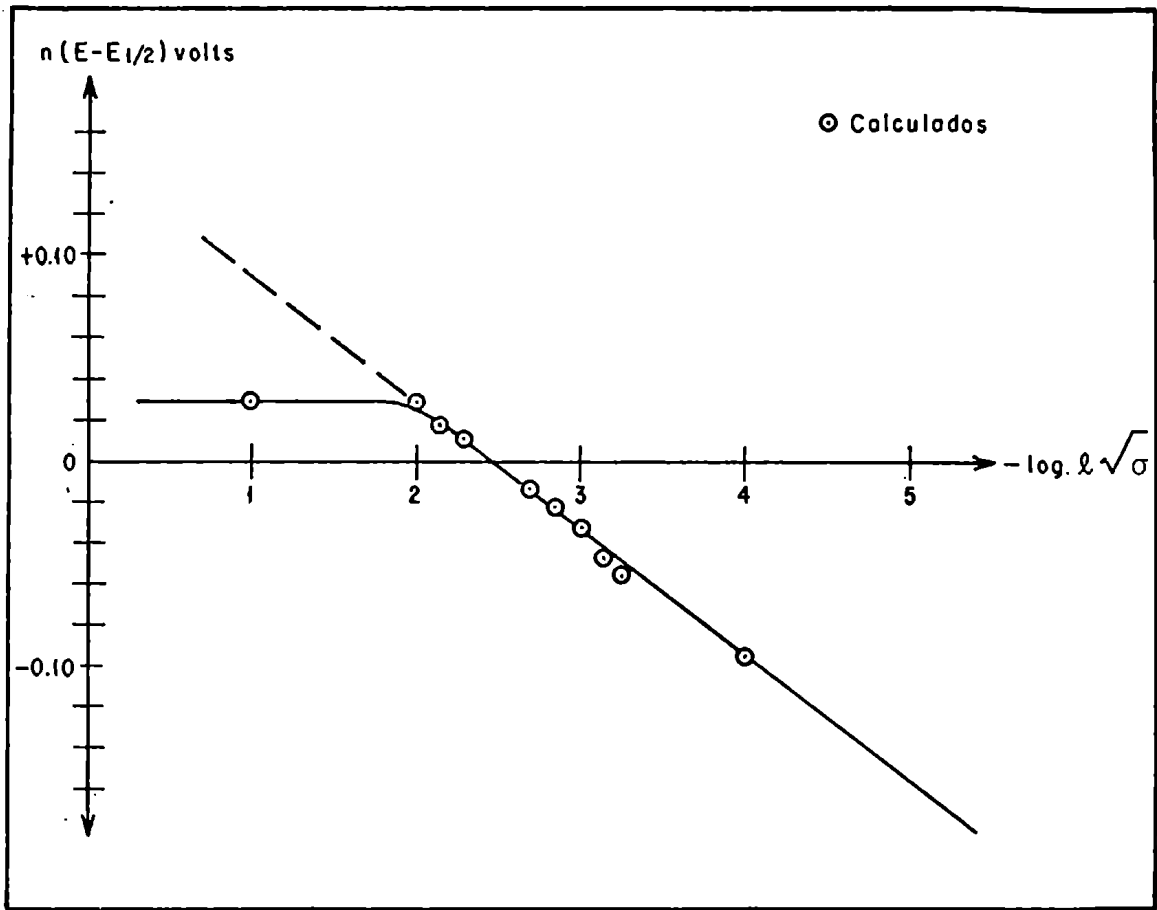


Fig. 3.16

Dependencia del potencial de $Z_{\text{máx}}$
con la función $\ell\sqrt{\sigma}$

datos de las Tablas 3.10 y 3.12 se puede obtener, por cuadrados mínimos, la expresión

$$n(E_{\text{máx}} - E_{1/2}) = 0,1506 + 0,0612 \log \ell\sqrt{\sigma} \text{ (volts)} \quad (3.155)$$

$$n(E_{\text{máx}} - E_{1/2}) = -0,0025 + 0,0306 \log \frac{\ell^2 \sigma}{D_R} \text{ (volts)} \quad (3.156)$$

Estos resultados sugieren que la correlación debe ser

$$n(E_{\text{máx}} - E_{1/2}) = \frac{RT}{F} \ln \frac{\ell \sqrt{\sigma}}{\sqrt{D_R}} \quad (3.157)$$

o en términos de σt ,

$$\sigma t_{\text{máx}} = \ln \Psi - \ln \frac{\ell \sqrt{\sigma}}{\sqrt{D_R}} \quad (3.158)$$

Por encima de valores del espesor de 100 μm el potencial de pico tiende al valor constante correspondiente al electrodo de espesor infinito. Es evidente que la diferencia entre el potencial correspondiente a $Z_{\text{máx}}$ y el potencial de media onda polarográfico no tiene significación termodinámica ya que depende de los parámetros experimentales Ψ , ℓ y σ .

3.3.4.2 Ancho de los picos de redisolución

El ancho de los picos de redisolución, medido a la mitad de la altura, disminuye a medida que se disminuye el espesor del electrodo de mercurio. Infortunadamente el método de cálculo utilizado no permite calcular en forma simple este parámetro y se estima que las incertidumbres provenientes del cálculo de P y dP/dz que se introducen en el cálculo de la derivada de la concentración superficial solo permiten determinar el ancho de pico en forma semi-cuantitativa. Los valores obtenidos a partir de las Tablas 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12 están resumidos en la Tabla 3.17.

Aún con las salvedades ya hechas, estos datos muestran una tendencia a que a medida que disminuye el espesor también disminuye el ancho del pico sin tender a un valor constante como se infiere de otras teorías (47, 48). Esto estaría en total concordancia con el hecho que tampoco se tiene un valor constante de Z cuando el espesor del electrodo tiende a cero y se explicaría por las mismas ra-

zones.

Tabla 3.17

Valores del ancho de los picos de redisolución
para $i = 0,5 i_p$ ($v = 25,7 \text{ mV seg}^{-1}$)

ℓ μm	ancho del pico (volts)	ℓ μm	ancho del pico (volts)
1	0,069	20	0,099
5	0,085	50	0,103
7	0,093	70	0,120
10	0,095	100	0,152

3.3.5 Propiedades de las funciones de corriente: explicación teórica

Los desarrollos matemáticos y las conclusiones derivadas de ellos presentadas en las secciones anteriores permiten explicar satisfactoriamente las propiedades de las funciones de corriente - es decir, su forma y posición - que se obtienen en electrodos planos de mercurio. Esto es equivalente a discutir la forma de las curvas corriente de redisolución - potencial que se obtendrían si la concentración inicial de R fuera constante en el electrodo, independientemente de su espesor.

El comportamiento del electrodo depende fundamentalmente de dos parámetros experimentales: el espesor ℓ y el parámetro σ que es proporcional a la velocidad de barrido de potencial y al número de electrones que intervienen en la reacción electroquímica. La relación $\ell\sqrt{\sigma}/\sqrt{n}$ ($\text{cm seg}^{-1/2}$) se utilizará como criterio para la discusión de las propiedades de los distintos tipos de electrodos.

Electrodos en que $\ell\sqrt{\sigma}/\sqrt{n} \gg 0,1$ se comportan

como de espesor infinito. Esto concuerda con la definición de Reinmuth (52), según la cual un sistema puede considerarse de extensión infinita cuando

$$l \gg \sqrt{Dt} \quad (3.159)$$

donde t es el tiempo que dura la experiencia. Como las experiencias de redisolución están habitualmente limitadas a variaciones de potencial de menos de 1 volt y tomando

$D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ resulta que un electrodo se comportará como si fuera de espesor infinito si

$$\frac{l \sqrt{\sigma}}{\sqrt{n}} \gg 2 \times 10^{-2} \quad (3.160)$$

En estos electrodos la función de corriente está controlada por la difusión en todo momento; no habrá variación de la concentración en el seno del electrodo y el potencial de pico será independiente de la concentración.

Electrodos en que $l\sqrt{\sigma} / \sqrt{n}$ está comprendida entre 0,1 y 0,01, aproximadamente, tienen un comportamiento ligeramente diferente de los anteriores. En ellos la función de corriente está controlada por la difusión por lo menos hasta que se alcanza el potencial correspondiente al pico. A potenciales más positivos la función de corriente tiende a disminuir más rápidamente que en el electrodo de espesor infinito y en consecuencia se tiene mejor resolución en picos sucesivos. Esto se debe a que por encima de un cierto potencial la velocidad de difusión de R dentro de la fase amalgama es lo suficientemente grande como para que la concentración de R en el seno del electrodo comience a disminuir con respecto a la concentración inicial y en consecuencia el gradiente de concentración disminuya con mayor velocidad que para el electrodo de espesor infinito.

El empobrecimiento de R en el seno del electrodo

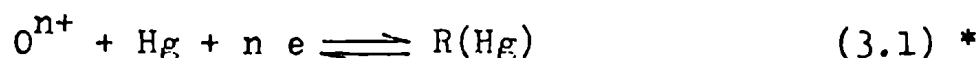
comienza a cobrar mayor importancia para electrodos en que $\ell\sqrt{\sigma} / \sqrt{n}$ esté comprendido entre 0,01 y 0,0015, aproximadamente. Aquí la disminución de la concentración de R en el seno del electrodo comienza a ser notable ya a potenciales considerablemente más negativos que el correspondiente al potencial de pico de un electrodo de espesor infinito. Hasta un cierto valor del potencial, que dependerá del espesor del electrodo y la velocidad de barrido de potencial usada, la función de corriente es controlada por la difusión. Cuando ese valor de potencial es superado la concentración de R en el seno del electrodo comienza a disminuir en forma apreciable, lo que determina la disminución del gradiente de concentración y su eventual desaparición. La función de corriente pasa a depender fundamentalmente de $\ell(\partial C_R / \partial t)_{x=0}$; como la función de la concentración superficial vs. el tiempo (o el potencial) tiene forma sigmoidea, su derivada tendrá forma triangular, y ésta es la forma que va tomando la función de corriente a medida que va siendo controlada por $(\partial C_R / \partial t)_{x=0}$. Los picos van haciéndose más agudos y la resolución aumenta rápidamente. También el potencial de pico se ve afectado y va haciéndose más negativo a medida que $\ell\sqrt{\sigma} / \sqrt{n}$ disminuye; este fenómeno es también atribuible al empobrecimiento de R, que influye en la forma de la función concentración superficial vs. tiempo en lo que respecta a la ubicación del punto de máxima pendiente y al valor de la misma.

Lo discutido en el párrafo anterior también es válido para electrodos en que $\ell\sqrt{\sigma} / \sqrt{n}$ es menor que 0,0015, aunque en éstos el valor del potencial por debajo del cual la función de corriente es controlada por la difusión es tan pequeña que virtualmente no hay control difusional en ningún momento y el gradiente de concentración es prácticamente nulo en toda la redisolución.

En estos electrodos el empobrecimiento de R es tan grande que prácticamente todo (> 95%) el metal que ha sido depositado se ha redisuelto a valores de potencial inferiores a + 0,2 volts vs. el potencial formal del sistema, lo que puede a menudo ser alcanzable sin que se produzca la oxidación del electrolito soporte o el solvente. En estos casos el electrodo podría teóricamente ser reusado indefinidamente si que se observaran efectos de memoria importantes.

3.4 Discusión

La teoría que se ha presentado en las Secciones 3.1, 3.2 y 3.3 es válida para una reacción



que ocurre reversiblemente sobre un electrodo plano constituido por una capa de mercurio depositada sobre un soporte inerte. Los puntos principales de la teoría se presentan a continuación.

3.4.1 Etapas de preelectrólisis y de reposo

Para la preelectrólisis el potencial se fija en un valor lo suficientemente catódico con respecto del potencial de media onda del sistema como para asegurar que ésta funcione eficientemente. La electrólisis se realiza en condiciones de transporte de masa por convección (rotación del electrodo o agitación de la solución). En estas condiciones el flujo resulta virtualmente constante. La solución de las ecuaciones de difusión para la especie reducida en la fase amalgama, con las condiciones de contorno adecuadas (ecuaciones 3.2, 3.3, 3.4, 3.5) permite calcular la distribución de R en el electrodo de mercurio:

$$C_R(x, t) = \frac{q(0)t}{\ell} + \frac{q(0)\ell}{6 D_R} \left[\frac{3(x+\ell)^2}{\ell^2} - 1 \right] - 2 \frac{q(0)\ell}{\pi^2 D_R} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2 D_R t}{\ell^2}\right) \cos \frac{j\pi(x+\ell)}{\ell} \quad (3.29)$$

donde el valor del flujo constante está dado por

$$q(0) = \frac{D_0 C_0^*}{\delta} \quad (3.25)$$

* Las ecuaciones en la Sección 3.4 llevan la misma numeración con la que se las ha designado en las Secciones 3.1, 3.2 y 3.3.

La ecuación (3.29) permite deducir que la distribución de la especie reducida en el mercurio es prácticamente uniforme aún para electrodos de espesores del orden de 100 μm con tal que la electrólisis dure algunos centenares de segundos. Para electrodos de espesores de 10 μm o menos la distribución uniforme se alcanza con tiempos menores de 10 segundos.

La concentración media de la especie reducida al cabo de un tiempo de preelectrólisis t_e es

$$\bar{C}_R = \frac{D_0 C_0^* t_e}{\ell \delta} \quad (3.37)$$

tal como se puede deducir independientemente de la ecuación (3.29) y de las leyes de Faraday.

En la etapa de reposo se eliminan las condiciones que provocan la convección. El flujo decae a un valor considerablemente menor que el de la etapa de preelectrólisis, pero suficientemente grande como para producir una acumulación adicional de material; la concentración promedio de la especie reducida aumenta en una cantidad

$$\bar{C}_R = \frac{2 C_0^*}{\ell} \sqrt{\frac{D_0 t_r}{\pi}} \quad (3.40)$$

que puede ser apreciable con respecto de la acumulada en la etapa de preelectrólisis según sean los valores de los tiempos t_e y t_r .

Durante el período de reposo se produce una distribución más uniforme de la especie reducida en el electrodo de mercurio. Cuando el tiempo de preelectrólisis es suficientemente largo y el espesor del electrodo es tal que la distribución de la especie reducida es uniforme al cabo de la preelectrólisis la etapa de reposo parece innecesaria. Sin embargo es indispensable para asegurar que la

etapa de redisolución comience en condiciones tales que el transporte de la especie oxidada en la solución ocurra por difusión pura.

La concentración final, uniforme, de la especie reducida en el electrodo al cabo de las etapas de preelectrólisis y reposo, está dado por la suma de las ecuaciones (3.37) y (3.40)

$$C_R = \frac{C_O^*}{\ell} \left[\frac{D_O t_e}{\delta} + 2 \sqrt{\frac{D_O t_r}{\tau}} \right] \quad (3.49)$$

Esta concentración es a su vez la concentración inicial C_R^* de la especie reducida en la etapa de redisolución.

3.4.2 Etapa de redisolución

En la etapa de redisolución el potencial del electrodo es desplazado desde el valor del potencial de la preelectrólisis, E_i , hacia valores anódicos. Este desplazamiento se hace por barrido lineal del potencial. En cualquier momento el potencial será

$$E = E_i + vt \quad (3.51)$$

La solución de las ecuaciones de difusión con las condiciones de contorno adecuadas (3.53, 3.54, 3.55) permite deducir dos expresiones para la corriente de redisolución que son enteramente equivalentes:

$$\frac{i}{nFA} = - \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{(2 \cdot 2^{j-1}) 2^{2j}}{(2j)!} B_j \frac{\ell^{2j-1}}{D_R^{j-1}} \frac{\partial^j C_R(0,t)}{\partial t^j} \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} \frac{i}{nFA} = & - \sqrt{\frac{D_R}{\tau}} \int_0^t \frac{\partial C_R(0,z)}{\partial z} \frac{dz}{\sqrt{t-z}} + \\ & + 2 \int_0^t \frac{\partial C_R(0,z)}{\partial z} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2}{D_R(t-z)}\right)}{\sqrt{t-z}} dz \end{aligned} \quad (3.83)$$

Estas dos ecuaciones se complementan desde el punto de vista de los cálculos: (3.68) converge rápidamente para electrodos de espesor 20 μm o menor, mientras que (3.83) es adecuada para espesores mayores de 20 μm .

Fundamentalmente las ecuaciones (3.68) y (3.83) muestran que la forma de las curvas intensidad - tiempo o intensidad - potencial (ya que los parámetros tiempo y potencial están interrelacionados por (3.51)) dependerá fuertemente de la forma de la función de la concentración superficial respecto del tiempo. Para un electrodo de espesor infinito es válida la relación

$$\gamma C_O(0, t) + C_R(0, t) = \gamma C_O^* + C_R^* \quad (3.95)$$

que se deduce de la condición de igualdad de flujos para las especies oxidada y reducida en la superficie del electrodo. Cuando el sistema funciona reversiblemente y se encontraba previamente en equilibrio electroquímico, la concentración de superficie en función del tiempo resulta

$$C_R(0, t) = \frac{C_R^*(1 + \psi)}{1 + \psi e^{\sigma t}} \quad (3.97)$$

Cuando el medio en que difunde la especie reducida tiene espesor finito la ecuación (3.95) deja de ser válida. La resolución de las ecuaciones de difusión para ambas especies con las condiciones de contorno adecuadas para cada una produce una solución en el plano de la transformada de Laplace de la forma

$$\gamma \left(\frac{C_O^*}{s} - \bar{C}_O(0, s) \right) = \left(\bar{C}_R(0, s) - \frac{C_R^*}{s} \right) \tanh \sqrt{\frac{s}{D_R}} \ell \quad (3.101)$$

cuya transformación no es inmediata pero que implica la existencia de un miembro adicional en la ecuación (3.95) que toma la forma

$$\gamma C_O(0,t) + C_R(0,t) = \gamma C_O^* + C_R^* - C_R^* P \quad (3.106)$$

donde P es un parámetro adimensional que se deduce de (3.101) y que representa el agotamiento de la especie reducida en el seno del electrodo. El valor de P varía entre cero y uno. El valor cero implica que no hay agotamiento, i.e., la concentración en el seno del electrodo mantiene siempre su valor C_R^* , mientras que $P = 1$ implica que el agotamiento es total y que la concentración de la especie reducida en el seno del electrodo es nula. La función $C_R(0,t)$ es ahora

$$C_R(0,t) = \frac{C_R^*(1 + \psi - P)}{1 + \psi e^{\sigma t}} \quad (3.115)$$

Este es el punto más importante de la nueva teoría: la forma y posición de las curvas de redisolución dependen principalmente del agotamiento de la especie reducida en la fase amalgama. Cuanto menor es el espesor del electrodo más rápidamente se produce el agotamiento de la especie reducida; a su vez, a medida que se aumenta el espesor, menor será el valor de P para un valor dado de potencial y el comportamiento del electrodo se irá aproximando cada vez más al que corresponde a un electrodo de espesor infinito. Para este electrodo hipotético P es igual a cero para cualquier valor del potencial. Para un electrodo de espesor finito, P está dado por

$$P(\ell, \sigma t) = \frac{2\ell\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\pi}D_R} \left[\int_0^{\sigma t} \frac{\psi e^{z-\psi}}{1+\psi e^z} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} j \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t-z)}\right)}{(\sigma t-z)^{3/2}} dz + \int_0^{\sigma t} \frac{P(\ell, z)}{1+\psi e^z} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} j \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t-z)}\right)}{(\sigma t-z)^{3/2}} dz \right] \quad (3.118)$$

P está expresado aquí en función del parámetro adimensional σt vinculado en forma directa al potencial a través de la ecuación (3.50) y cuya definición es (Apéndice I):

$$\sigma t = \frac{nFvt}{RT} = \frac{nF}{RT} (E - E_i) = \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) - \ln \psi$$

El parámetro P resulta independiente del potencial inicial y depende del potencial, del espesor de la capa de mercurio y de la velocidad de barrido de potencial.

La ecuación (3.118) no fue resuelta analíticamente; los valores de P se computaron por un procedimiento de aproximaciones sucesivas y por lo tanto están sujetos a un cierto error que no ha podido determinarse en forma rigurosa pero se estima que no debe superar algunas unidades por ciento. Otra propiedad importante de P, que se agrega a la ya citada del aumento de P con la disminución del espesor, es que la pendiente máxima de las curvas P vs. potencial aumenta a medida que disminuye el espesor.

Conociendo los valores de P resulta posible calcular ahora la corriente de redisolución para electrodos de diferentes espesores y con distintas velocidades de barrido de potencial. Se ha encontrado conveniente definir una función de corriente

$$Z(l, \sigma t) = \frac{i}{nFAC_R^*} \quad (3.131)$$

y realizar los cambios de variables necesarios en las ecuaciones (3.68) y (3.83) para expresar los resultados en función de σt , i.e., del potencial. La ecuación (3.68) se ha utilizado para calcular funciones de corriente para electrodos de espesores entre 1 y 20 μm ; dentro de este inter-

valo se pueden despreciar los términos que contienen derivadas de orden superior al segundo, con lo que (3.68) se reduce a

$$Z(\ell, \sigma t) = - \ell \sigma \left[\frac{1}{C_R^*} \frac{\partial C_R(0, t)}{\partial(\sigma t)} - \frac{\ell^2 \sigma}{3D_R C_R^*} \frac{\partial^2 C_R(0, \sigma t)}{\partial(\sigma t)^2} \right] \quad (3.132)$$

Para electrodos entre 1 y 10 μm el término que contiene la segunda derivada también puede considerarse despreciable. En este caso, teniendo en cuenta la definición de $C_R(0, t)$ dada en (3.115), resulta

$$Z(\ell, \sigma t) = - \ell \sigma \left[\frac{[P - (1 + \Psi)] \Psi e^{\sigma t}}{(1 + \Psi e^{\sigma t})^2} - \frac{1}{1 + \Psi e^{\sigma t}} \frac{\partial P}{\partial(\sigma t)} \right] \quad (3.133)$$

En cuanto a (3.83), que se ha utilizado para calcular funciones de corriente para electrodos de espesor mayor de 20 μm , los cambios de variables y la introducción del valor de la derivada de la concentración superficial conduce a

$$Z(\ell, \sigma t) = \sqrt{\sigma D_R} \left[(1 + \Psi) \sqrt{\pi} \chi(\sigma t) - \emptyset(\sigma t, \ell) + \Lambda(\sigma t, \ell) \right] \quad (3.138)$$

donde $\chi(\sigma t)$ es la función calculada por Nicholson y Shain (43) para cronoamperometría sobre un electrodo plano de espesor infinito y \emptyset y Λ están definidas por

$$\emptyset(\ell, \sigma t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \left[\frac{P \Psi e^z}{(1 + \Psi e^z)^2} - \frac{1}{1 + \Psi e^z} \frac{\partial P}{\partial z} \right] \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}} \quad (3.139)$$

$$\Lambda(\ell, \sigma t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \left[\left(\frac{[P - (1 + \psi)] \psi e^z}{(1 + \psi e^z)^2} - \frac{1}{1 + \psi e^z} \frac{\partial P}{\partial z} \right) \times \right. \\ \left. \times \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R(\sigma t - z)}\right)}{\sqrt{\sigma t - z}} \right] dz \quad (3.140)$$

La importancia de (3.138) reside en que esta expresión conecta directamente la teoría de la redisolución en un electrodo de espesor infinito con la de la redisolución en electrodos de película fina. Los valores de ϕ y Λ disminuyen con el aumento del espesor. Aunque rigurosamente $\phi = \Lambda = 0$ solo se cumple cuando $\ell = \infty$, el valor de ϕ se hace despreciable para todos los valores de potencial que interesan para una curva intensidad - potencial para electrodos de espesor $\ell \gg 200 \mu\text{m}$; en el caso de Λ esto ocurre cuando el espesor es del orden de $1000 \mu\text{m}$.

Utilizando las ecuaciones (3.132) y (3.138) se han calculado funciones de corriente para electrodos de distintos espesores y para $\sigma = 1$. Estos resultados se dan en las tablas 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12.

Las funciones de corriente calculadas han permitido establecer relaciones entre la corriente de redisolución y los parámetros experimentales que resultan de particular interés. La combinación de las ecuaciones (3.49) y (3.141) da para la corriente de redisolución máxima (corriente de pico):

$$i_{\text{máx}} = \frac{nFAC_0^*}{\ell} \left(\frac{D_0 t_e}{\delta} + 2 \sqrt{\frac{D_0 t_r}{\pi}} \right) Z(\sigma t, \ell)_{\text{máx}} \quad (3.147)$$

Esta ecuación combina las condiciones de preelectrólisis, reposo y redisolución. Como Z es independiente de la concentración y de las condiciones de preelectrólisis la corriente máxima resulta ser directamente proporcional a la concentración inicial de la especie oxidada en la solución y a las condiciones de preelectrólisis.

La corriente de redisolución depende del espesor del electrodo. Esta relación no es sencilla, ya que también Z es función del espesor. Cuando el espesor es pequeño ($\ell \ll 10 \mu\text{m}$), donde Z está dado por (3.133), la relación entre Z y ℓ no es enteramente lineal, como aparecería a primera vista, porque P es también función del espesor; por esta razón la relación $Z_{\text{máx}}/\ell$ no resulta constante para ningún valor del espesor. Dentro del intervalo entre 5 y 20 μm , sin embargo, esta relación se puede considerar constante con un error menor de $\pm 1\%$; en ese ámbito

$$i_{\text{máx}} = 0,255 nFAC_R^* \ell \sigma \quad (3.149)$$

y

$$i_{\text{máx}} = 0,255 nFAC_0^* \sigma \left(\frac{D_0 t_e}{\delta} + 2 \sqrt{\frac{D_0 t_r}{\pi}} \right) \quad (3.150)$$

En consecuencia, si se trabaja con electrodos de espesor comprendido entre 5 y 20 μm , patrones y muestras son comparables entre sí independientemente de cual haya sido el espesor real del electrodo en tanto esté dentro de este ámbito. Fuera de ese intervalo, ya sea para electrodos de espesor menor de 5 μm como mayor de 20 μm , la relación $Z_{\text{máx}}/\ell$ varía con mayor rapidez y la reproducibilidad entre los electrodos usados para patrones y muestras debe ser controlada con mayor cuidado. Por otra parte, electrodos de espesor del orden de 200 μm o mayor se comportan virtualmente como electrodos de espesor infinito. En ellos

$$i_{\text{máx}} = 1,41 \times 10^{-3} nFA\sqrt{\sigma} C_R^* \quad (3.151)$$

y

$$i_{\text{máx}} = 1,41 \times 10^{-3} \frac{nFA\sqrt{\sigma} C_0^*}{\ell} \left[\frac{D_0 t_e}{\delta} + 2\sqrt{\frac{D_0 t_r}{\pi}} \right] \quad (3.153)$$

lo que demuestra que para electrodos gruesos la sensibilidad del electrodo es inversamente proporcional al espesor del mismo.

Para electrodos de espesor comprendido entre 20 y 200 μm la dependencia de la corriente de redisolución con el espesor variará entre la casi independencia para los electrodos de espesor menor de 20 μm a la dependencia con $1/\ell$ que muestra el electrodo de espesor grande.

La función de corriente Z depende también de la velocidad de barrido de potencial y en consecuencia también lo hace la corriente máxima. La relación es aproximadamente lineal hasta valores de $\ell\sqrt{\sigma} \ll 20 \mu\text{m} \text{seg}^{-1/2}$. Para valores superiores la corriente se hace función de σ^m donde m es menor de uno y mayor de 0,5. Cuando el producto $\ell\sqrt{\sigma}$ es mayor de $100 \mu\text{m} \text{seg}^{-1}$, m tiende asintótica-

mente al valor 0,5, que corresponde estrictamente al electrodo de espesor infinito.

Finalmente, la forma de la curva corriente de redisolución - potencial es independiente del potencial inicial, en tanto éste esté suficientemente alejado del potencial de media onda del sistema.

Otras dos propiedades importantes de las curvas de redisolución, el potencial de pico y el ancho de los picos de redisolución, podrían deducirse analíticamente de las expresiones de Z , pero infortunadamente su complejidad lo impide a menos que se recurra a aproximaciones no siempre justificables. Sin embargo, se puede deducir empíricamente que para electrodos en que $\ell\sqrt{\sigma} \ll 100 \mu\text{m seg}^{-1}$ el potencial de pico depende de los parámetros experimentales ℓ y σ y de D_R a través de

$$n(E_{\text{máx}} - E_{1/2}) = \frac{RT}{F} \ln \frac{\ell\sqrt{\sigma}}{\sqrt{D_R}} \quad (3.160)$$

Por encima del valor citado (que para $\sigma = 1$ corresponde a $100 \mu\text{m}$ de espesor) el potencial de pico tiende al valor constante correspondiente al electrodo de espesor infinito.

En cuanto al ancho de pico (expresado como ancho del pico medido para $i = i_{\text{máx}}/2$), solo pueden sacarse conclusiones semicuantitativas que indican que el ancho disminuye a medida que disminuye el espesor del electrodo, es decir que la resolución entre picos sucesivos aumenta al disminuir el espesor. El aumento de la velocidad de barrido de potencial, que es equivalente al aumento del espesor del electrodo desde el punto de vista de las propiedades de Z , produce en consecuencia una disminución en la resolución.

3.5 Conclusiones

La teoría que se acaba de exponer permite alcanzar las conclusiones siguientes:

1. En la preelectrólisis, en la que el transporte de masa es por convección (solución agitada), el flujo es virtualmente constante y directamente proporcional a la concentración de la especie oxidada en la solución. La concentración de la especie reducida en la fase amalgama resulta ser directamente proporcional a la concentración de la especie oxidada en solución y al tiempo de preelectrólisis, inversamente proporcional al espesor del electrodo e independiente del área del mismo.
2. En la etapa de reposo se produce una acumulación adicional de material, que puede ser o no importante respecto del material acumulado en la etapa de preelectrólisis previa según sean los valores de los tiempos de preelectrólisis y de reposo. El material acumulado es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de reposo.
3. En la etapa de reposo se produce una distribución uniforme del material depositado en el electrodo de mercurio.
4. La forma de las curvas de corriente de redisolución vs. potencial depende fuertemente de la variación de la concentración de la especie reducida en la superficie del electrodo con el cambio de potencial aplicado al mismo. A su vez, la concentración de superficie depende, además del potencial, del espesor del electrodo de mercurio y de la velocidad con que se varía

dicho potencial a través de un parámetro adimensional P que representa el agotamiento de la especie reducida en el seno del electrodo. Dicho en otras palabras, la forma y posición de las curvas de redisolución depende principalmente del agotamiento de la especie reducida en la fase amalgama.

5. La teoría permite deducir expresiones explícitas para las relaciones de concentración de las especies oxidada y reducida en la interfase solución - electrodo y en el seno de la solución y del electrodo, respectivamente, válidas para electrodos de cualquier espesor.
6. La teoría permite calcular una función de corriente Z que es aplicable al cálculo de corrientes de redisolución en electrodos de mercurio de cualquier espesor, desde espesores inferiores a $1 \mu\text{m}$ hasta mayores de 1 mm . Además es posible obtener una expresión equivalente de dicha función de corriente, válida para electrodos de pequeño espesor, que permite calcular en forma más simple corrientes de redisolución para electrodos de espesor menor de $20 \mu\text{m}$.
7. La corriente de redisolución, cualquiera sea el espesor del electrodo o la velocidad de barrido del potencial, es siempre proporcional a la concentración original de la especie oxidada en la solución.
8. La corriente de redisolución depende del espesor del electrodo. Esta relación varía desde una casi total independencia, para electrodos de pequeño espesor y/o a velocidades de barrido de potencial bajas ($l\sqrt{v} < 20 \mu\text{m seg}^{-1/2}$), hasta hacerse virtualmente inversamente proporcional al espesor en electrodos de espesor grande y/o a velocidades de barrido de potencial elevadas

($\ell\sqrt{\sigma} > 200 \mu\text{m seg}^{-1/2}$). Debe notarse claramente que aunque para electrodos en que $\ell\sqrt{\sigma} < 20 \mu\text{m seg}^{-1/2}$ la corriente de redisolución es casi independiente del espesor, rigurosamente no existe ningún caso real en que la independencia sea completa. En este punto la presente teoría difiere de las expuestas anteriormente (48, 49).

9. La corriente de redisolución depende de la velocidad de barrido de potencial. Esta dependencia varía desde una relación aproximadamente lineal para electrodos de pequeño espesor y/o a velocidad de barrido baja ($\ell\sqrt{\sigma} < 20 \mu\text{m seg}^{-1/2}$), hasta hacerse virtualmente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para electrodos de espesor grande y/o a velocidad de barrido alta ($\ell\sqrt{\sigma} > 100 \mu\text{m seg}^{-1/2}$).
10. El potencial correspondiente al valor máximo de la corriente de redisolución (potencial de pico) depende del espesor del electrodo de mercurio y de la velocidad de barrido de potencial para electrodos en que $\ell\sqrt{\sigma} < 100 \mu\text{m seg}^{-1/2}$. Para electrodos en que $\ell\sqrt{\sigma} > 100 \mu\text{m seg}^{-1/2}$ toma el valor constante correspondiente a un electrodo de espesor infinito.
11. El ancho del pico de redisolución, y en consecuencia la resolución del método, disminuye a medida que disminuye el parámetro $\ell\sqrt{\sigma}$, debido al agotamiento de la especie reducida en el electrodo.

Las conclusiones 1, 3, 9, 10 y 11 coinciden con las que se obtienen de las teorías anteriores (47, 48, 49). La conclusión 2 no ha sido tomada en cuenta en las

otras teorías de redisolución con electrodos de película de mercurio, pero coincide con teorías de depósito en condiciones de difusión pura (50). Las conclusiones 4 y 5 han sido esbozadas en forma cualitativa anteriormente (Refs. 48 y 45, respectivamente), pero ésta es la primera vez que se obtienen expresiones explícitas. La conclusión 8 difiere de las otras teorías, mientras que la expresión general a que se refiere la conclusión 6 no ha sido obtenida en teorías anteriores.

4. BIBLIOGRAFIA

- (1) Zbinden, C., Bull. Soc. Chim. Biol., 13, 35 (1931).
- (2) Lord, S. S., O'Neill, R. G., Rogers, L. B., Anal. Chem., 24, 209 (1952).
- (3) Gardiner, K. W., Rogers, L. B., Anal. Chem., 25, 1393 (1953).
- (4) Marple, T. L., Rogers, L. B., Anal. Chim. Acta, 11, 574 (1954).
- (5) Kemula, W., Galus, Z., Kublik, Z., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 6, 561 (1958).
- (6) Kemula, W., Galus, Z., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 7, 553 (1959).
- (7) Kemula, W., Galus, Z., Kublik, Z., Nature, 182, 1228 (1958).
- (8) Kemula, W., Galus, Z., Kublik, Z., Nature, 184, 56 (1959).
- (9) Kemula, W., en "Advances in Polarography" (Editor: I. S. Longmuir), Pergamon Press, Londres, 1960, pág. 108.
- (10) Berendrecht, E., en "Electroanalytical Chemistry" (Editor: A. J. Bard), Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1967, Vol. 2, pág. 53.
- (11) Neeb, R., Z. anal. Chem., 180, 161 (1961).
- (12) Gerischer, H., Z. physik. Chem., 202, 302 (1953).
- (13) Ross, J. W., DeMars, R. D., Shain, I., Anal. Chem., 28, 1768 (1956).
- (14) De Mars, R. D., Shain, I., Anal. Chem., 29, 1825 (1957).
- (15) Kemula, W., Kublik, Z., Anal. Chim. Acta, 18, 104 (1958).
- (16) Matson, W. R., Roe, D. K., Carritt, D. E., Anal. Chem., 37, 1595 (1965).

- (17) Florence, T. M., J. Electroanal. Chem., 27, 273 (1970).
- (18) "Glassy Carbon Brochure", Tokai Electrode Manufacturing Co. Ltd., Tokio, Japan.
- (19) Stulikova, M., J. Electroanal. Chem., 48, 33 (1973).
- (20) Batley, G. E., Florence, T. M., J. Electroanal. Chem., 55, 23 (1974).
- (21) Matheson, L. A., Nichols, N., Trans. Electrochem. Soc., 73, 193 (1938).
- (22) Nikelly, J. G., Cooke, W. D., Anal. Chem., 29, 933 (1957).
- (23) Neeb, R., Z. anal. Chem., 171, 321 (1959).
- (24) Ellis, W. D., J. Chem. Educ., 50, A131 (1973).
- (25) Perone, S. P., Mueller, T. R., Anal. Chem., 37, 3 (1965).
- (26) Perone, S. P., Birk, J. R., Anal. Chem., 37, 9 (1965).
- (27) Perone, S. P., Stapelfeldt, H. E., Anal. Chem., 38, 796 (1966).
- (28) Mamantov, G., Papoff, P., Delahay, P., J. Am. Chem. Soc., 79, 6358 (1957).
- (29) Hickling, A., Maxwell, J., Shennan, J. V., Anal. Chim. Acta, 14, 287 (1956).
- (30) Barker, G. C., Atomic Energy Research Establishment Report AERE C/R-1563 (1957).
- (31) Barker, G. C., Anal. Chim. Acta, 18, 118 (1958).
- (32) Kemula, W., Kublik, Z., Roczniki Chem., 30, 1005 (1956).
- (33) Kalvoda, R., Anal. Chim. Acta, 18, 132 (1958).
- (34) Underkofler, W. L., Shain, I., Anal. Chem., 37, 218 (1965).
- (35) Krause, M. S., Ramaley, L., Anal. Chem., 41, 1365 (1969).

- (36) Vydra, F., Stulikova, M., Petak, P., J. Electroanal. Chem, 40, 99 (1972).
- (37) Stulikova, M., Vydra, F., J. Electroanal. Chem., 42, 127 (1972).
- (38) Flato, J. B., Anal. Chem., 44 (11), 75A (1972).
- (39) Copeland, T. R., Christie, J. H., Osteryoung, R. A., Skogerboe, R. K., Anal. Chem., 45, 2171 (1973).
- (40) Osteryoung, R. A., Christie, J. H., Anal. Chem., 46, 351 (1974).
- (41) Randles, J. E. B., Trans. Faraday Soc., 44, 327 (1948).
- (42) Sevcik, A., Coll. Czech. Chem. Commun., 13, 349 (1948).
- (43) Nicholson, R., Shain, I., Anal. Chem., 36, 706 (1964).
- (44) Shain, I., Lewinson, J., Anal. Chem., 33, 187 (1961).
- (45) Reinmuth, W. H., Anal. Chem., 33, 185 (1961).
- (46) DeVries, W. T., Van Dalen, E., J. Electroanal. Chem., 8, 366 (1964).
- (47) DeVries, W. T., J. Electroanal. Chem., 9, 448 (1965).
- (48) DeVries, W. T., Van Dalen, E., J. Electroanal. Chem., 14, 315 (1967).
- (49) Roe, D. K., Toni, J. E. A., Anal. Chem., 37, 1503 (1965).
- (50) Phillips, S. L., Karr, L. F., Anal. Chem., 39, 1301 (1967).
- (51) Delahay, P., "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1954, pag. 53.
- (52) Reinmuth, W. H., Anal. Chem., 34, 1446 (1962).
- (53) Churchill, R. V., "Modern Operational Mathematics in Engineering", McGraw-Hill, Nueva York, 1954.
- (54) Spiegel, M. R., "Laplace Transforms", Schaum Publ. Co., Nueva York, 1965.

- (55) Frankenthal, R. P., Shain, I., J. Am. Chem. Soc., 78, 2959 (1956).
- (56) Nicholson, M. M., J. Am. Chem. Soc., 76, 2539 (1954).
- (57) Reinmuth, W. H., J. Am. Chem. Soc., 79, 6358 (1957).
- (58) Beyerleyn, F. H., Nicholson, R. S., Anal. Chem., 44, 1547 (1972).
- (59) Huber, A., Monatshefte für Mathematik und Physik, 47, 240 (1939).
- (60) Perone, S. P., Davenport, K. K., J. Electroanal. Chem., 12, 269 (1965).
- (61) Ref. 54, págs. 201 y sigtes.; pág. 254.
- (62) Lingane, J. J., "Electroanalytical Chemistry", Interscience Publishers, Inc., Nueva York, 1958, págs. 222 - 228.
- (63) Dwight, H. B., "Tables of Integrals and Other Mathematical Data", Mc Millan, Nueva York, 1968, pág. 90, form. 41c.11.
- (64) Carslaw, H. S., Jaeger, J. C., "Conduction of Heat in Solids" Clarendon Press, Oxford, 1947, pág. 104.
- (65) Miller, W. L., Gordon, A. R., J. Phys. Chem., 35, 2875 (1931).
- (66) Ref. 54, pág. 254.
- (67) Ref. 63, pág. 13, form. 48.12.
- (67) Ref. 63, pág. 11.
- (68) Davis, H. T., "Tables of the Higher Mathematical Functions", Principia Press, Bloomington, Indiana, 1935, Vol. 2, pág. 230.
- (69) Keller, H. E., Reinmuth, W. H., Anal. Chem., 44, 434 (1972).
- (70) Birke, R. L., Anal. Chem., 45, 2293 (1973).
- (71) Wagner, C., J. Math. Phys., 32, 289 (1954).
- (72) Olmstead, M. L., Nicholson, R., J. Electroanal. Chem., 16, 145 (1958).

- (73) Nielsen, K. L., "Methods in Numerical Analysis", The MacMillan Co., Nueva York, 1956, pág. 100 y sigts.
- (74) Ref. 51, pág. 230.
- (75) Perone, S. P., Blumfield, A., J. Electroanal. Chem., 13, 124 (1957).

H. W. W. W.

APENDICE I

Significado de los símbolos usados

- A, el área del electrodo (cm^2).
- B_j , los números de Bernouilli.
- C_O , $C_O(x,t)$, la concentración de la especie oxidada
(mol cm^{-3}).
- C_O^* , C_R^* , las concentraciones iniciales de las especies
(mol cm^{-3}).
- C_R , $C_R(x,t)$, la concentración de la especie reducida
(mol cm^{-3}).
- \bar{C}_R , la concentración media de la especie R en la amal-
gama (mol cm^{-3}).
- D, D_O , D_R , los coeficientes de difusión de las especies
($\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$).
- E, $E(t)$, el potencial (vs. un electrodo de referencia)
del electrodo de mercurio en cualquier momento
de la redisolución (volts).
- E° , el potencial formal del par O/R (volts).
- E_i , el potencial inicial del electrodo de mercurio (volts).
- E_p , el potencial de pico (volts).
- $E_{1/2}$, el potencial de media onda polarográfico,

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_R}{D_O}} \quad (\text{volts}).$$
- ϵ , un parámetro definido por la ecuación (2.40).

F, el faraday = 96.500 coulomb mol⁻¹.

\mathcal{F} , una función de corrección de la concentración (mol cm⁻³).

$\bar{F}(s)$, la transformada de Laplace,

$$\bar{F}(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt.$$

i , la intensidad de corriente (amperios).

i_p , la corriente de pico (amperios).

j , un número entero, real y positivo, el índice de una sumatoria.

ℓ , el espesor del electrodo de película de mercurio (cm).

\mathcal{L} , el operador de Laplace, $\mathcal{L}[F(t)] = \bar{F}(s)$.

\mathcal{L}^{-1} , el operador inverso de Laplace, $\mathcal{L}^{-1}[\bar{F}(s)] = F(t)$.

N , el número de revoluciones por segundo en un electrodo rotado; $2\pi N = \omega$, la frecuencia.

n , el número de electrones que participan en la reacción.

P , una función de corrección de la concentración (adimensional).

$q_0(t)$, $q_R(t)$, el flujo sobre el electrodo =

$$D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} = i/nFA \text{ (mol cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}\text{)}.$$

R , la constante de los gases = 8,31 (joule (°K)⁻¹ mol⁻¹).

r , la distancia radial al centro del electrodo (cm).

r_0 , el radio del electrodo esférico (cm).

s , la variable auxiliar en la transformada de Laplace.

T , la temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$).

t , el tiempo (seg).

t_e , el tiempo de preelectrólisis (seg).

t_r , el tiempo de reposo (seg).

V , el volumen de la solución en que se encuentra disuelta la especie O (cm^3).

v , la velocidad de barrido de potencial (volt seg^{-1}).

x , la distancia normal a la superficie del electrodo (cm).

$Z(\sigma t, \ell)$, una función de corriente,

$$Z(\sigma t, \ell) = - i/nFAC_R^* \quad (\text{cm seg}^{-1}).$$

z , variable auxiliar de integración.

α , un coeficiente de corrección por volumen finito (adimensional).

β , un coeficiente de corrección por esfericidad (adimensional).

$$\gamma = \sqrt{D_O/D_R}$$

δ , el espesor de la capa de difusión en la aproximación de Nernst (cm).

ξ_j , los coeficientes de recurrencia de una serie.

$$\theta = \exp \left(\frac{nF}{RT} (E_i - E^0) \right) = \frac{C_O^*}{C_R^*}$$

$\Lambda(\sigma t, \ell)$, una función de corriente (adimensional).

λ , una constante de integración.

μ , una constante de integración.

ν , la viscosidad cinemática de una solución (stokes).

σ , un parámetro relacionado con la velocidad de barrido

$$\text{de potencial; } \sigma = \frac{nF\nu}{RT} \text{ (seg}^{-1}\text{)}.$$

σt , un parámetro adimensional relacionado con el potencial,

$$\sigma t = \frac{nF}{RT} (E - E^0) = \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) - \ln \Psi.$$

\mathcal{Z} , variable auxiliar de integración.

$\emptyset(\sigma t, \ell)$, una función de corriente (adimensional).

$\chi(\sigma t)$, una función de corriente (adimensional).

Ψ , un parámetro adimensional,

$$\Psi = \gamma \theta = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - E_{1/2}) \right].$$

$\Omega(\sigma t)$, una función de corrección por esfericidad (adimensional).

APENDICE IIIntegración por partes de la ecuación

$$-\frac{i}{nFA} = \frac{2D_R}{\ell} \int_0^t \frac{dC_R(0,z)}{dz} \sum_{j=1}^{\infty} \exp - \frac{(2j-1)^2 \pi^2 D_R (t-z)}{4 \ell^2} dz$$

Aplicando la fórmula de integración por partes,

$$\int u dv = uv - \int v du \quad (II.1)$$

tomando en la ecuación (3.67)

$$u = \frac{2D_R}{\ell} \frac{dC_R(0,z)}{dz} \quad (II.2)$$

y

$$dv = \exp - \frac{(2j-1)^2 \pi^2 D_R (t-z)}{4 \ell^2} \quad (II.3)$$

se obtiene que

$$uv = \frac{8\ell}{\pi^2} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{dC_R(0,z)}{dz} \frac{\exp - \frac{(2j-1)^2 \pi^2 D_R (t-z)}{4 \ell^2}}{(2j-1)^2} \right) \Bigg|_0^t \quad (II.4)$$

que al aplicar los límites, y teniendo en cuenta que $C_R(0,0) = C_R^*$, una constante, resulta

$$uv = \frac{8\ell}{\pi^2} \frac{dC_R(0,t)}{dt} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{(2j-1)^2} \quad (\text{II.5})$$

y como (51) la sumatoria tiene un valor finito,

$$\sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{(2j-1)^2} = 1 + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \dots = \frac{\pi^2}{8} \quad (\text{II.6})$$

Como la integración de dv y la diferenciación de u no presentan ninguna dificultad se obtiene finalmente

$$-\frac{i}{nFA} = \ell \frac{dC_R(0,t)}{dt} - \frac{8\ell}{\pi^2} \int_0^t \left(\frac{d^2 C_R(0,\tau)}{d\tau^2} \times \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{(2j-1)^2 \pi^2 D_R (t-\tau)}{4 \ell^2}\right)}{(2j-1)^2} \right) d\tau \quad (\text{II.7})$$

Sucesivas integraciones por partes de (II.7) conducen a la expresión (3.68).

APENDICE III

Programa de cálculo para la función

$$\sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{\exp\left(-\frac{j^2 l^2 \sigma}{D_R(t-z)}\right)}{(\sigma t - x)^{3/2}}$$

<u>STEP</u>	<u>KEY</u>	<u>STEP</u>	<u>KEY</u>	<u>STEP</u>	<u>KEY</u>
0 0	CLEAR	1 0	x	2 0	1
1	STOP	1		1	+
2	x	2	e ^x	2	2
3	a	3		3	ROLL
4	STOP	4	a	4	ln x
5	IF FLAG	5	x	5	ROLL
6	3	6		6	x
7	c	7	e ^x	7	
8	x	8		8	e ^x
9	b	9	b	9	
a	2	a	x	a	a
b		b	ACC -	b	x
c	b	c	b	c	
d	ln x	d		d	e ^x

<u>STEP</u>	<u>KEY</u>	<u>STEP</u>	<u>KEY</u>
3 0		4 0	f
1	b	1	ROLL
2	ROLL	2	y
3	1	3	a
4	+	4	END
5	ROLL	5	
6	x	6	
7	CLEAR x	7	
8	ACC +	8	
9	GO TO	9	
a	0	a	
b	4	b	
c	y	c	
d	e	d	

APENDICE IV

Cálculo de funciones de corriente utilizando la ecuación 3.132

La ecuación (3.132),

$$i = - nFA\sigma\ell \left(\frac{d C_R(0, \sigma t)}{dz} - \frac{\ell^2 \sigma}{3D_R} \frac{d^2 C_R}{dz^2} \dots \right) \quad (\text{IV} - 1)$$

permite calcular funciones de corriente para electrodos en que el producto $\sigma\ell < 30 \mu\text{m}/\text{ség}$. Para valores mayores, la influencia de las derivadas superiores se hace relativamente grande y el cálculo se complica en exceso.

El ejemplo que se presenta es el del cálculo de la función de corriente Z para un electrodo de $20 \mu\text{m}$ de espesor, con $\sigma = 1$.

Si se desprecia la influencia de la segunda derivada, teniendo en cuenta (3.129) y la definición (3.131) se llega a la ecuación (3.133)

$$Z = -\sigma\ell \left(\frac{(P - 1 - \Psi)\Psi e^{\sigma t}}{(1 + \Psi e^{\sigma t})^2} - \frac{dP}{dz} \frac{1}{1 + \Psi e^{\sigma t}} \right) \quad (\text{IV} - 2)$$

Conviene disponer el cálculo en forma tabular. En forma simplificada, y despreciando Ψ con respecto de 1 (el valor de Ψ , considerando un potencial inicial de $-0,206$ volts vs. $E_{1/2}$, es de $3,355 \times 10^{-4}$), la ecuación IV.2 se puede escribir

$$Z = \sigma\ell \left[(1 - P)b + \frac{dP}{dz} d \right] \quad (\text{IV} - 3)$$

dónde $b = \Psi e^{\sigma t} / (1 + \Psi e^{\sigma t})^2$ y $d = 1 / (1 + \Psi e^{\sigma t})$. Estas funciones están calculadas, para los diversos valores de σt , en la Tabla IV.1.

El cálculo se presenta en la Tabla IV.2. El valor máximo de la función resulta 4,976 para $\sigma t = 7,4$. Este valor se halla por tanteos, como se muestra en la parte inferior de la tabla. Los valores de P se obtienen de la manera descripta en la Sección 3.3.1.2. Los valores de dP/dz fueron calculados por el método de Stirling (73) en la región entre $6 < \sigma t < 10$ y por el método de las diferencias para el resto de los valores. La curva resultante se suavizó manualmente. Se estima que un error del orden del

± 5% en la evaluación de la derivada introduce un error menor que ± 2% en el valor de Z.

Para un valor de σl como el calculado, la influencia de la segunda derivada podría ser importante. El valor de la segunda derivada está dado por la ecuación (3.130). Despreciando como antes Ψ respecto de 1, y dividiendo por C_R^* , resulta

$$\frac{d^2 C_R(0, t)}{dz^2} = \frac{(P - 1) \Psi e^{\sigma t} (1 - \Psi e^{\sigma t})}{(1 + \Psi e^{\sigma t})^3} + 2 \frac{dP}{dz} \frac{\Psi e^{\sigma t}}{(1 + \Psi e^{\sigma t})^2} - \frac{1}{1 + \Psi e^{\sigma t}} \frac{d^2 P}{dz^2} \quad (IV - 4)$$

Como por la ecuación IV.1,

$$Z = \sigma l \left(- \frac{dC_R(0, t)}{dz} + \frac{l^2 \sigma}{3 D_R} \frac{d^2 C_R(0, t)}{dz^2} \right) \quad (IV - 5)$$

la corrección se obtiene sumando el valor que se obtiene para la segunda derivada, multiplicado por $l^2 \sigma / 3 D_R$, al valor de $- dC_R/dz$ obtenido previamente (penúltima columna de la tabla IV.2). El valor final de Z se obtiene multiplicando luego por $l \sigma$. El cálculo se dispone en forma tabular. La Tabla IV.3 da los valores de la corrección. Considerando que

$D_R = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$, ésta se puede escribir simplificada

$$\frac{l^2 \sigma}{3 D_R} \frac{d^2 C_R}{dz^2} = 0,1333 \left[(P-1)f + 2 \frac{dP}{dz} b - \frac{d^2 P}{dz^2} d \right] \quad (IV - 6)$$

donde $f = \Psi e^{\sigma t} (1 + \Psi e^{\sigma t}) / (1 + \Psi e^{\sigma t})^3$ y b y d tienen el mismo significado anterior. Los valores de f también se encuentran en la Tabla IV.1. Los valores de la segunda derivada se calcularon en la forma descrita anteriormente.

La Tabla IV.4 da los valores corregidos de Z, calculados según la ecuación IV.5. La corrección es positiva o negativa según los valores de σt . En el valor máximo la corrección debe ser nula. Se puede observar que para el valor del máximo de la función calculado previamente la corrección tiene aún un pequeño valor negativo, mientras que para $\sigma t = 7,5$ la corrección ha cambiado de signo. Esto implica, en rigor, que el valor de σt co-

correspondiente al máximo está comprendido entre 7,4 y 7,5. Infortunadamente, la precisión del cálculo de las derivadas no permite calcular con certeza valores de Z comprendidos entre ambos valores de σt . Puede considerarse que el máximo se encuentra a $\sigma t = 7,45 \pm 0,05$.

Tabla IV.1

Valores de funciones utilizadas para el cálculo
de corrientes de redisolución *

σt	$\frac{1}{1+\psi e^{\sigma t}}$	$\frac{\psi e^{\sigma t}}{(1+\psi e^{\sigma t})^2}$	$\frac{\psi e^{\sigma t}(1-\psi e^{\sigma t})}{(1+\psi e^{\sigma t})^3}$
0	0,9997	$3,35 \times 10^{-4}$	$3,35 \times 10^{-4}$
1	0,9991	$9,10 \times 10^{-4}$	$9,08 \times 10^{-4}$
2	0,9975	0,00247	0,00246
3	0,9933	0,00665	0,00656
4	0,9820	0,01766	0,01703
5	0,9526	0,04518	0,04089
6	0,8808	0,1050	0,07996
7	0,7311	0,1966	0,09086
8	0,5000	0,2500	0
9	0,2689	0,1966	- 0,09086
10	0,1191	0,1050	- 0,07996
11	0,04743	0,04517	- 0,04090
12	0,01799	0,01765	- 0,01703
13	0,00659	0,00665	- 0,00663
14	0,00247	0,00247	- 0,00246

*Potencial inicial - 0,205 volts;

$\psi = 3.35 \times 10^{-4}$; $\sigma = 1 \text{ seg}^{-1}$.

TABLA IV.2

Cálculo de la función Z para un electrodo de espesor 20 μm , $\sigma = 1 \text{ seg}^{-1}$ sin corrección por la segunda derivada de la concentración (Ec. IV.3)

σt	P	1-P=a	a x b=A	dP/dz=c	c x d=B	$A+B=\frac{dC}{dz}R$	$(A+B)\times l \times \sigma \times 10^4 = z \times 10^4$
0	0	1	0	0	0	0	0
1	0,0005	0,9995	0,000910	0,0005	0,0005	0,00141	0,028
2	0,001	0,999	0,002435	0,001	0,000998	0,00346	0,069
3	0,003	0,997	0,005523	0,003	0,007946	0,01457	0,291
4	0,010	0,990	0,01748	0,025	0,02455	0,04203	0,841
5	0,045	0,955	0,04315	0,062	0,05905	0,10221	2,044
6	0,130	0,870	0,09135	0,094	0,07230	0,17415	3,483
7	0,235	0,765	0,15040	0,124	0,09066	0,24106	4,821
8	0,374	0,626	0,15650	0,152	0,07600	0,23250	4,650
9	0,531	0,469	0,09221	0,157	0,04221	0,13442	2,689
10	0,672	0,328	0,03437	0,114	0,01353	0,04795	0,959
11	0,756	0,244	0,01102	0,053	0,00299	0,01401	0,280
12	0,810	0,190	0,00335	0,034	0,00061	0,00396	0,079
13	0,846	0,154	0,00103	0,022	0,00015	0,00113	0,024
14	0,870	0,130	0,00032	0,014	0,00003	0,00036	0,007
7,30	0,277	0,723	0,16028	0,132	0,03320	0,24849	4,970
7,40	0,291	0,709	0,16222	0,134	0,03652	0,24873	4,976
7,50	0,305	0,695	0,16333	0,137	0,03528	0,24860	4,972

Tabla IV.3

Cálculo de la corrección por la segunda derivada de la concentración para un electrodo de espesor 20 μm , $\sigma = 1 \text{ seg}^{-1}$ (Ec. IV.6)

σt	P	$P-1=a$	$a \times f=A$	$\frac{dP}{dz}=C$	$2 \times C \times b=B$	$\frac{d^2 P}{dz^2}=e$	$e \times b=C$	$A+B-C=\frac{d^2 C}{dz^2}$	$\frac{d^2 C}{dz^2}$
0	C	-1	0	0	0	0	0	0	0,1332
1	0,0005	-0,9995	-0,00057	0,0005	0,000001	0,0005	0,0005	-0,00107	-0,00014
2	0,001	-0,999	-0,00212	0,001	0,000005	0,001	0,00100	-0,00311	-0,00042
3	0,003	-0,997	-0,00654	0,003	0,000011	0,003	0,00300	-0,01140	-0,00152
4	0,010	-0,990	-0,01586	0,010	0,000088	0,010	0,01000	-0,03365	-0,00449
5	0,045	-0,955	-0,03905	0,045	0,00050	0,045	0,04500	-0,07346	-0,00980
6	0,130	-0,870	-0,06957	0,130	0,01974	0,130	0,13000	-0,09122	-0,01216
7	0,235	-0,765	-0,09951	0,235	0,04876	0,235	0,23500	-0,05292	-0,00706
8	0,374	-0,626	0	0,374	0,07600	0,374	0,37400	+0,06350	+0,00347
9	0,531	-0,469	+0,04252	0,531	0,06173	-0,023	-0,02300	+0,11044	+0,01473
10	0,672	-0,323	+0,02615	0,672	0,02339	-0,053	-0,05300	+0,05635	+0,00751
11	0,756	-0,244	+0,00993	0,756	0,00569	-0,041	-0,04100	+0,01762	+0,00235
12	0,810	-0,190	+0,00323	0,810	0,00113	-0,020	-0,02000	+0,00472	+0,00053
13	0,846	-0,154	+0,00102	0,846	0,00029	-0,010	-0,01000	+0,00133	+0,00018
14	0,870	-0,130	+0,00032	0,870	0,00007	-0,008	-0,00800	+0,00041	+0,00006
7,4	0,291	-0,709	-0,04725	0,134	0,06131	0,036	0,02299	-0,00392	-0,00119
7,5	0,305	-0,695	-0,04000	0,137	0,06439	0,037	0,02303	+0,00155	+0,00018

Tabla IV.4

Cálculo de la función Z para un electrodo de espesor 20 μm ,
 $\sigma = 1 \text{ seg}^{-1}$, incluyendo la corrección por la segunda derivada de la concentración

σt	$-\frac{dC_R}{dz}$	Corrección	Z correg $\times 10^4$
0	0	0	0
1	0,00141	- 0,00014	0,025
2	0,00346	- 0,00042	0,064
3	0,01457	- 0,00152	0,261
4	0,04203	- 0,00449	0,751
5	0,10221	- 0,00930	1,348
6	0,17415	- 0,01216	3,240
7	0,24106	- 0,00705	4,680
8	0,23250	+ 0,00347	4,799
9	0,13442	+ 0,01473	2,983
10	0,04795	+ 0,00751	1,109
11	0,01401	+ 0,00235	0,327
12	0,00396	+ 0,00053	0,092
13	0,00118	+ 0,00018	0,027
14	0,00036	+ 0,00006	0,003
7,4	0,24873	- 0,00119	4,951
7,5	0,24861	+ 0,00018	4,976

APENDICE V

Cálculo de funciones de corriente basado en la ecuación 3.135

La ecuación (3.135) se puede expresar en forma más conveniente si se tienen en cuenta las ecuaciones (3.133), (3.139) y (3.141) y se desprecia Ψ con respecto a 1.

$$\begin{aligned}
 Z = \sqrt{\sigma D_R} & \left(\sqrt{\pi} \cdot \chi(\sigma t) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \left[\frac{1}{1+\Psi e^z} \frac{d^2 P}{dz^2} - \frac{P e^z (1-\Psi e^z)}{(1+\Psi e^z)^3} - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{2\Psi e^z}{(1+\Psi e^z)^2} \frac{dP}{dz} \right] \sqrt{(\sigma t - z)} dz + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma t} \left[\left(\frac{(F-1)\Psi e^z}{(1+\Psi e^z)^2} - \frac{1}{1+\Psi e^z} \frac{dP}{dz} \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{\exp\left(-\frac{j^2 \ell^2 \sigma}{D_R (\sigma t - z)}\right)}{\sqrt{\sigma t - z}} \right] dz \right. \quad (V.1)
 \end{aligned}$$

Es decir, de acuerdo con (3.133),

$$Z = \sqrt{D_R \sigma} \left[\chi(\sigma t) - \phi(\sigma t, \ell) + \Lambda(\sigma t, \ell) \right] \quad (V.2)$$

El cálculo se realiza computando numéricamente en forma separada las integrales correspondientes a ϕ y Λ . Se utiliza el método de Simpson, en el que

$$\Lambda = \frac{h}{3} (E + 4I + 2P) \quad (V.3)$$

donde Λ es el valor de la integral, h es el valor del subintervalo ele-

gido, E es la suma de los valores extremos, I la de los valores impares y P la de los valores pares.

El cálculo de ambas funciones se realiza para cada valor de σt . El intervalo de integración se divide en subintervalos de valor $h = 0,5$. Para obtener el valor de Z correspondiente, se utilizan los valores calculados y el de $\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)$ que se obtiene de la literatura (43).

Como ejemplo se dará el cálculo de Z para un electrodo de $50 \mu\text{m}$ de espesor y $\sigma t = 6$.

a) Cálculo de $\phi(\sigma t, \ell)$: para los fines del cálculo,

$$\phi(\sigma t, \ell) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^6 \left[\left(\frac{d^2 P}{dz^2} \times d - P \times f - 2 \frac{dP}{dz} \times b \right) \sqrt{\sigma t - z} \right] dz \quad (\text{V.4})$$

donde b, d y f tienen los significados dados en el Apéndice IV y están tabulados en la Tabla IV.1. El cálculo se da en la Tabla V.1.

b) Cálculo de $\Lambda(\sigma t, \ell)$: para los fines del cálculo,

$$\Lambda(\sigma t, \ell) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^6 \left[(P-1) \times b - \frac{dP}{dz} \times d \right] \frac{\Sigma}{\sqrt{\sigma t - z}} dz \quad (\text{V.5})$$

donde b y d tienen el mismo significado anterior. Los valores de la sumatoria de exponenciales se calculan para cada valor de $\sigma t - h$. El cálculo se da en la Tabla V.2.

c) Cálculo de Z: de acuerdo con la ecuación (3.133), considerando que el valor de $\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)$ para $\sigma t = 6$ es 0,1170, $D_{\text{R}} = 1 \times 10^{-5}$ y los valores de $\phi(\sigma t, \ell)$ y $\Lambda(\sigma t, \ell)$ calculados en Tablas V.1 y V.2, resulta

$$Z(6, 50) = 0,003162 (0,1170 + 0,0051 - 0,0110) = 0,000351.$$

Tabla V.1

Cálculo de la función $\phi(\sigma t, \ell)$ para $\sigma t = 6$ para un electrodo de espesor $50 \mu\text{m}$; $\sigma = 1 \text{ seg}^{-1}$

h	$\sqrt{\sigma t - h}$	$\frac{d^2 p}{dz^2} = a$	axd=A	z=b	bx f=B	$\frac{dP}{dz} = C$	2xcxb=C	A-B-C*	$(A-B-C) \times \sqrt{\sigma t - h}$	
									E	I
0	2,449	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	2,345	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	0,0001	0,00023	0,00022
1,0	2,236	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	0,0001	0,00021	0,00020
1,5	2,121	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	0,0001	0,00019	0,00017
2,0	2,000	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	0,0001	0,00032	0,00071
2,5	1,871	$< 1 \times 10^{-4}$	0,0001	0,0002	$< 1 \times 10^{-4}$	0,0005	$< 1 \times 10^{-4}$	0,0002	0,00098	0,0021
3,0	1,732	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	0,0005	$< 1 \times 10^{-4}$	0,001	$< 1 \times 10^{-4}$	0,0005	0,0032	0,0045
3,5	1,531	1×10^{-4}	2×10^{-4}	0,001	$< 1 \times 10^{-4}$	0,001	$< 1 \times 10^{-4}$	0,0005	0,0098	0,0092
4,0	1,414	0,0005	5×10^{-4}	0,002	$< 1 \times 10^{-4}$	0,002	0,00011	0,0003	0,0032	0,0051
4,5	1,225	0,001	0,001	0,003	0,00012	0,006	0,00054	0,0021	0,0032	0,0021
5,0	1,000	0,003	0,0028	0,005	0,00036	0,011	0,00154	0,0045	0,0032	0,0021
5,5	0,7071	0,007	0,0064	0,011	0,00033	0,019	0,00399	0,0092	0,0032	0,0021
6,0	0	0,016	0,0141	0,011	0,00033	0,019	0,00399	0,0092	0,0032	0,0021

* Valor máximo estimado, todos los valores negativos

$$\phi(6,50) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \frac{0,5}{3} (0 + 4 \times 0,00513 + 2 \times 0,0068) = - 0,0051$$

Tabla V.2

Cálculo de la función $\Lambda(\sigma t, \ell)$ para $t = 6$ para un electrodo de espesor 50 μm ; $\sigma = 1 \text{ seg}^{-1}$

h.	P	(P-1)=a	axb = A	$\frac{dP}{dz} = c$	cxd = B	A-B=C	$\Sigma = D$	$\sqrt{\sigma t - h} = F$	Cx/D/F	
									E	P
0	0	-1,00	$-3,3 \times 10^{-4}$	0	0	$-3,3 \times 10^{-4}$	0,4925	2,449	0	0
0,5	$< 1 \times 10^{-4}$	-1,00	$-5,5 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	-0,0005	0,4900	2,345	0,00010	0,00019
1,0	$< 1 \times 10^{-4}$	-1,00	$-9,1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	-0,0009	0,4820	2,236	0,00033	0,00057
1,5	$< 1 \times 10^{-4}$	-1,00	-0,0015	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	-0,0015	0,4714	2,121	0,00097	0,00152
2,0	$< 1 \times 10^{-4}$	-1,00	-0,0025	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	-0,0025	0,4566	2,000	0,00246	0,00370
2,5	0,0001	-0,9999	-0,0041	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	-0,0041	0,4341	1,871	0,00464	0,00494
3,0	0,0002	-0,9998	-0,0066	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	-0,0066	0,3956	1,732	0,0077	0,0077
3,5	0,0005	-0,9995	-0,0109	0,0005	0,0005	-0,0114	0,3497	1,581	0,0077	0,0077
4,0	0,001	-0,999	-0,0177	0,001	0,001	-0,0187	0,2793	1,414	0,0077	0,0077
4,5	0,002	-0,993	-0,0235	0,002	0,0019	-0,0304	0,1970	1,225	0,0077	0,0077
5,0	0,003	-0,997	-0,0452	0,006	0,0057	-0,0509	0,0821	1,000	0,0077	0,0077
5,5	0,006	-0,994	-0,0701	0,011	0,0107	-0,0808	0,0067	0,7071	0,0077	0,0077
6,0	0,011	-0,981	-0,1033	0,019	0,0167	-0,1205	0	0	0,0077	0,0077
							0	0	0,00927	0,01082

$$\Lambda(6,50) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \frac{0,5}{3} (0 + 4 \times 0,00927 + 2 \times 0,01082) = -0,0110$$