

# Análisis de curvas corriente-potencial en un mecanismo ece consecutivo

POR

J. Gálvez y A. Molina

## RESUMEN

Se estudia la respuesta obtenida en polarografía dc para un mecanismo  $\vec{E}\vec{C}\vec{E}$  en condiciones Nernstianas. Las ecuaciones deducidas para las curvas corriente-potencial son válidas para un electrodo expansionándose según una potencia arbitraria de  $t$ . De esta forma, las expresiones para un electrodo plano estacionario y para un dme resultan casos particulares de esta solución general. Se demuestra que el análisis de curvas corriente-potencial permite la determinación de las constantes de velocidad de la reacción química cuando todas las especies participantes en el proceso de electrodo están presentes en la disolución. A su vez, los valores de  $E_{1/2,i}^r$  ( $i = 1,2$ ) pueden también determinarse cuando las curvas corriente-potencial muestran dos ondas bien definidas.

## ABSTRACT

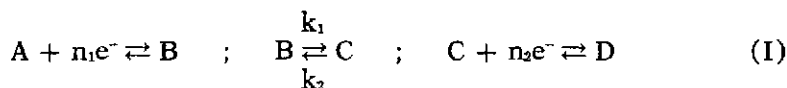
The dc polarographic response for a  $\vec{E}\vec{C}\vec{E}$  mechanism with Nernstian behavior is examined. Equations for the current-potential curves have been deduced which are valid for an electrode expanding in accordance with any power law. Thus, the expressions obtained for a stationary plane



electrode or a dme are particular cases of this general solution. It is shown that the analysis of the current-potential curves allows the determination of the rate constants of the chemical reaction when all species are in the solution. In turn, the  $E'_{1/2,i}$  ( $i = 1,2$ ) values can be also obtained if the current-potential curves show two waves well defined.

## INTRODUCCION

Un mecanismo ECE consta de una reacción química interpuesta entre dos etapas de transferencia de carga. Si las dos etapas heterogéneas son del mismo tipo (es decir, ambas de oxidación o bien de reducción) tenemos un mecanismo ECE consecutivo ( $\vec{E}\vec{C}\vec{E}$ ). Según esto, un mecanismo  $\vec{E}\vec{C}\vec{E}$  puede representarse esquemáticamente en la forma:



donde  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad directa e inversa de la reacción química homogénea.

El estudio del mecanismo (I) ha despertado un gran interés en los últimos años (tanto desde un punto de vista experimental [1] y referencias dentro, [2-3], como teórico [4-8]), debido a que han sido descritos en la bibliografía un gran número de procesos de electrodo que pueden explicarse por un mecanismo  $\vec{E}\vec{C}\vec{E}$ . En todo caso, es interesante señalar que por lo que respecta al análisis teórico de este mecanismo los distintos tratamientos presentados hasta la fecha están basados en métodos aproximados [4], o bien utilizan técnicas de simulación digital para generar curvas corriente-potencial (I/E) [5]. Además, la solución obtenida depende del modelo de electrodo adoptado, sin que exista un tratamiento general que sea aplicable independientemente de las características geométricas del electrodo de trabajo. Recientemente, Gálvez y col. [8-11] han puesto a punto métodos de deducción rigurosos con los que es posible obtener la solución de los problemas de transporte de masa implicados en aquellos procesos de electrodo en los que intervienen reacciones químicas acopladas a la etapa (o etapas) de transferencia de carga. En este trabajo, demostramos que es posible aplicar estos procedimientos para deducir la solución rigurosa de las curvas I/E para un mecanismo  $\vec{E}\vec{C}\vec{E}$  en un

electrodo cuya área,  $q(t)$ , se expansiona según una potencia arbitraria de  $t$ , es decir,

$$q(t) = q_0 t^z \quad , \quad z \geq 0 \quad (1)$$

Según esta ecuación, resulta claro que las soluciones obtenidas para un electrodo plano estacionario y para un dme deben ser casos particulares de esta solución general ( $z = 0$  y  $z = 2/3$ ), respectivamente [12]. Por otra parte, el análisis de las curvas  $I/E$  ha permitido desarrollar un procedimiento para calcular las constantes de velocidad de la reacción química, así como determinar los valores de los potenciales de onda media reversibles,  $E_{1/2,i}^r$  ( $i = 1,2$ ), en aquellos casos donde dichas curvas presentan dos ondas bien definidas.

## TEORIA

Si suponemos que el área del electrodo sigue la ley definida por la ecuación (1), el sistema de ecuaciones diferenciales que describe el mecanismo (I) viene dado por:

$$\left. \begin{aligned} \delta_A C_A &= 0 \\ \delta_B B_B &= -k_1 C_B + k_2 C_C \\ \delta_C C_C &= k_1 C_B - k_2 C_C \\ \delta_D C_D &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

siendo  $\delta_i$  el operador [12],

$$\delta_i = \frac{\partial}{\partial t} - \left( D_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{zx}{t} \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3)$$

Obsérvese que este operador incluye como casos especiales los operadores correspondientes a un electrodo plano estacionario [13],

$$\delta_i = \frac{\partial}{\partial t} - D_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (4)$$

y a un dme [13],

$$\delta_i = \frac{\partial}{\partial t} - \left( D_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (5)$$

A su vez, si suponemos que ambas etapas de transferencia de carga tienen lugar en condiciones Nernstianas, las condiciones iniciales y límite

del sistema (2) son (véanse las referencias 8 y 11 para un resumen de la notación utilizada en este trabajo):

$$\left. \begin{array}{l} t = 0, \quad x > 0 \\ t > 0, \quad x \rightarrow \infty \end{array} \right\} C_A = C_A^* ; \quad C_B = C_B^* ; \quad C_C = C_C^* ; \quad C_D = C_D^* \quad (6)$$

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

$$\left. \begin{array}{l} D_A \left( \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = -D_B \left( \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) = \frac{i_1(t)}{n_1 F q(t)} \\ D_C \left( \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) = -D_D \left( \frac{\partial C_D}{\partial x} \right) = \frac{i_2(t)}{n_2 F q(t)} \\ C_A = (D_B/D_A)^{1/2} e^{J_1} C_B \\ C_C = (D_D/D_C)^{1/2} e^{J_2} C_D \end{array} \right\} \quad (7)$$

donde  $J_1 = n_1 F (E - E_{1/2,1}^r) / RT$ .

Si suponemos que  $D_B = D_C$  y definimos las variables,

$$\zeta = C_B + C_C \quad (8)$$

$$\phi = (C_B - K C_C) \exp(kt) \quad (9)$$

$$k = k_1 + k_2 ; \quad K = k_2/k_1 \quad (10)$$

el sistema de ecuaciones (3) se transforma en

$$\delta_A C_A = \delta_C \zeta = \delta_C \phi = \delta_B C_D = 0 \quad (11)$$

La solución de este sistema de ecuaciones se obtiene introduciendo las transformaciones

$$\left. \begin{array}{l} s_1 = \sqrt{\frac{2z+1}{4D_1t}} x \\ \chi = kt \end{array} \right\} \quad (12)$$

y admitiendo que las soluciones del sistema de ecuaciones (9) son de la forma:

$$\left. \begin{aligned}
 C_A &= \sum_j \sigma_j(s_A) \chi^j \\
 \zeta &= \sum_j \rho_j(s_C) \chi^j \\
 \phi &= \sum_j \eta_j(s_C) \chi^j \\
 C_D &= \sum_j \delta_j(s_D) \chi^j
 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones (9) y comparando términos de iguales potencias de  $\chi^j$ , resulta un sistema de ecuaciones diferenciales recurrente para las funciones  $\sigma_j(s_A)$ ,  $\rho_j(s_C)$ ,  $\eta_j(s_C)$  y  $\delta_j(s_D)$ , que depende sólo de  $s_i$ :

$$\left. \begin{aligned}
 \sigma_j''(s_A) + 2s_A \sigma_j'(s_A) - \frac{4j}{2z+1} \sigma_j(s_A) &= 0 \\
 \rho_j''(s_C) + 2s_C \rho_j'(s_C) - \frac{4j}{2z+1} \rho_j(s_C) &= 0 \\
 \eta_j''(s_C) + 2s_C \eta_j'(s_C) - \frac{4j}{2z+1} \eta_j(s_C) &= 0 \\
 \delta_j''(s_D) + 2s_D \delta_j'(s_D) - \frac{4j}{2z+1} \delta_j(s_D) &= 0
 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Obsérvese cómo en este sistema de ecuaciones diferenciales las funciones  $\sigma_j(s_A)$ ,  $\rho_j(s_C)$ ,  $\eta_j(s_C)$  y  $\delta_j(s_D)$  dependen paramétricamente de  $z$ . A la vista de esta formulación, es evidente que a efectos prácticos los operadores definidos por las ecuaciones (4) y (5) pueden considerarse equivalentes (así, v. g., si hubiésemos considerado desde el principio un electrodo plano estacionario, el factor  $4j/(2z+1)$  en las ecuaciones (14) hubiese aparecido simplemente como  $4j$ ).

A partir de las ecuaciones (6), (7), (13) y (14), y siguiendo un procedimiento similar al descrito en las referencias (8) y (11), se deduce que la corriente,  $i$ , en un mecanismo  $\vec{E}CE$  viene dada por:

$$\frac{i}{i_d(n_1)} = P_{1,2,3} + Q_{1,2,3} R(J_1, J_2) S(z, \chi) \quad (15)$$

donde

$$P_{1,2,3} = \frac{A_1}{1+e^{j1}} + \frac{N(1+e^{j1}) - (1+e^{j2})Ke^{j1}}{\beta_1(1+K)(1+e^{j1})(1+e^{j2})} A_2 -$$



$$-\frac{Ne^{j2}}{\beta_3(1+e^{j2})}A_3 \quad (16)$$

$$Q_{1,2,3} = A_1 + \frac{K(1-e^{\delta})}{\beta_1(1+K)(1+e^{j2})}A_2 - \frac{K(1+e^{j1})e^{j2}}{\beta_3(1+e^{j2})}A_3 \quad (17)$$

$$R(J_1, J_2) = \frac{N + (1+N)e^{j1} + e^{\delta}}{(1+K)(1+e^{j2})(1+e^{j1})^2} \quad (18)$$

$$N = \frac{n_2}{n_1} \quad (19)$$

$$\xi = J_1 + J_2 \quad (20)$$

$$\beta_1 = (D_A/D_B)^{1/2} \quad ; \quad \beta_3 = (D_A/D_D)^{1/2} \quad (21)$$

$$A_1 = \frac{C_A^*}{C_A^* + C_B^* + C_C^* + C_D^*} = \frac{C_A^*}{C_T}$$

$$A_2 = \frac{C_B^* + C_C^*}{C_T} = \frac{\xi^*}{C_T} \quad (22)$$

$$A_3 = \frac{C_D^*}{C_T}$$

$$A_1 + A_2 + A_3 = 1$$

$$(S(z, \chi) = \sum_{j=1}^{\infty} \varepsilon_j(z) \chi^j) \quad (23)$$

$$\varepsilon_j(z) = \frac{1}{j!} \left( \frac{p_j(z)}{p_0} - 1 \right) - \sum_{i=1}^{j-1} \frac{\varepsilon_i}{(j-i)!} \left\{ 1 + X_1 \left( \frac{p_i(z)}{p_1(z)} - 1 \right) \right\} \quad (24)$$

$$\varepsilon_1(z) = \frac{p_1(z)}{p_0} - 1$$

$$p_j(z) = \frac{2\Gamma[1 + 2j/(2z + 1)]}{\Gamma[1/2 + 2j/(2z + 1)]} \quad (25)$$

$$X_1 = \frac{1 + (1 + K + Ke^{j1})e^{j2}}{(1 + K)(1 + e^{j1})(1 + e^{j2})} \quad (26)$$

$$i_d(n_1) = n_1 Fq(t) \sqrt{\frac{(2z + 1)D_A}{\pi t}} C_T \quad (27)$$

Obsérvese que la ecuación (15) es una función de  $z$  (a través de  $p_j(z)$  y de  $i_a(n_1)$ ), de forma que las correspondientes soluciones para un electrodo plano estacionario y para un dme se obtienen fácilmente de esta solución general escribiendo  $z = 0$  y  $z = 2/3$ , respectivamente. Además, el procedimiento seguido en la deducción de la ecuación (15) ha puesto de manifiesto que las curvas  $I/E$  para un mecanismo  $\vec{E}CE$  obtenidas en un electrodo expansionándose según la ecuación (1) vienen definidas por una expresión única, por lo que las características de estas curvas deben ser similares en este tipo de electrodos (naturalmente, debido a la dependencia de  $z$ , los valores numéricos de  $i$  vs.  $E$  serán diferentes para cada valor de  $z$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSION

En primer lugar, examinaremos las características de las curvas  $I/E$  correspondientes a un mecanismo  $\vec{E}CE$  cuando existen varias especies presentes en la disolución, así como la influencia sobre las mismas de  $\Delta (= E_{1/2,2}^r - E_{1/2,1}^r)$ , del modelo de electrodo adoptado, de los parámetros cinéticos de la reacción química y del valor de  $N (= n_2/n_1)$ . Por último, se analizan métodos para calcular  $K$ ,  $k_1$  y  $k_2$ , así como los valores de  $E_{1/2,i}^r$  ( $i = 1,2$ ).

Por simplicidad, las curvas  $I/E$  han sido obtenidas principalmente para un dme ( $z = 2/3$ ), si bien, y con fines comparativos, se han obtenido también algunas curvas para un electrodo plano estacionario ( $z = 0$ ).

### CURVAS CORRIENTE POTENCIAL

La fig. 1 muestra la dependencia de las curvas  $I/E$  ( $i/i_a(n_1)$ ) vs.  $\Delta E$ , donde  $\Delta E = E - E_{1/2,1}^r$ ) con  $A_2$  para  $A_3 = 0$ ,  $K = 1$ ,  $\chi = 1$  y  $\Delta = -0,4V$ . En estas condiciones existen dos ondas bien definidas, cuya separación es independiente del valor de  $A_2$ . Obsérvese que al aumentar  $A_2$ , la primera onda cambia de naturaleza desde una onda catódica ( $A_2 = 0$ ) a una onda anódica-catódica ( $0 < A_2 < 1$ ) para dar, finalmente, una onda anódica ( $A_2 = 1$ ). Por su parte, la segunda onda es siempre catódica y su magnitud aumenta con  $A_2$ .

Al aumentar  $\Delta$  la separación entre las ondas disminuye, y así, en la figura 2 se observa que si  $\Delta = 0$ , ambas ondas se han superpuesto en una onda única de naturaleza catódica para  $A_2 = 0$ , y anódica-catódica para  $A_2 > 0$ . Sin embargo, si  $\Delta > 0$ , obtenemos de nuevo dos ondas bien definidas (véase figs. 3-5), si  $A_2 \neq 0$  (para  $A_2 = 0$  se observa una sola onda cató-

dica de acuerdo con el esquema (I). La naturaleza de estas ondas ( $\Delta > 0$ ,  $A_2 \neq 0$ ) depende de los valores de  $K$ ,  $N$  y  $A_2$  (véase más adelante para una discusión cuantitativa), si bien para  $A_2 = 1$  podemos resumir la situación en la siguiente forma:

- Si  $K > N$ , la primera onda es anódica y la segunda anódica-catódica.
- Si  $K = N$ , la primera onda es anódica y la segunda catódica.
- Si  $K < N$ , la primera onda es anódica-catódica y la segunda catódica.

La influencia ejercida por la naturaleza del electrodo se ilustra en la figura 6, donde se han representado en diferentes condiciones curvas  $I/E$  para  $z = 2/3$  y  $z = 0$ , respectivamente. Como era de esperar a la vista de lo expuesto anteriormente, las curvas obtenidas en un electrodo plano estacionario presentan el mismo comportamiento general que las curvas obtenidas en un dme. Desde un punto de vista cuantitativo, las diferencias observadas entre ambos tipos de electrodos son similares a las encontradas para un mecanismo CE [14].

Finalmente, en la fig. 7 se pone de manifiesto para  $K = 1$ ,  $\chi = 5$ ,  $\Delta = 0,4$  V y diferentes valores de  $A_2$ , la influencia que ejerce sobre las curvas  $I/E$  la relación ( $N$ ) del número de electrones transferidos en ambas etapas. Obsérvese que la relación  $i/i_d(n_1)$  a los potenciales correspondientes a la corriente límite anódica es independiente de  $N$ , mientras que, por el contrario, esta magnitud (para  $A_2 = 1$ ) es proporcional a  $N$  cuando  $E \rightarrow -\infty$  [véase también, más adelante, ecuaciones (32) y (34)].

#### ANÁLISIS CUANTITATIVO DE CURVAS $I/E$ .

Si  $C_p^* = 0$  y  $I_{n_1, n_2}(A_2) = i/i_d(n_1)$ , de las ecuaciones (15)-(18), obtenemos:

$$I_{n_1, n_2}(A_2) = I_{n_1, n_2}(0) - \frac{1}{(1 + K)(1 + e^{\Delta})} \{K - N + [1 + (1 + K + Ke^{\Delta})e^{\Delta/2}]I_{n_1, n_2}(0)\}A_2 \quad (28)$$

donde

$$I_{n_1, n_2}(0) = \frac{1}{1 + e^{\Delta}} + R(J_1, J_2)S(z, \chi) \quad (29)$$

De las ecuaciones (28) se deduce que existe una relación lineal entre  $I_{n_1, n_2}(A_2)$  y  $A_2$  para cualquier valor de  $E$  si mantenemos constante  $C_T$ .



A su vez, si  $A_2 = 1$  ( $C_A^* = 0$ ) la ecuación (28) se transforma en

$$I_{n_1, n_2}(1) = \frac{K(1 - e^{\delta})}{(1 + K)(1 + e^{\delta/2})} I_{n_1, n_2}(0) - \frac{K - N}{(1 + K)(1 + e^{\delta/2})} \quad (30)$$

Si  $E \rightarrow -\infty$  (corriente límite catódica),  $e^{j_i} (i = 1, 2) \rightarrow 0$  y de las ecuaciones (28)-(29) resulta:

$$I_{n_1, n_2}^c(1) = 1 - A_2 + \frac{N}{1 + K} \left\{ A_2 + \frac{1 - A_2 + K}{1 + K} S_c \right\} \quad (31)$$

$$I_{n_1, n_2}^c(1) = \frac{N}{1 + K} \left\{ 1 + \frac{K}{1 + K} S_c \right\} \quad (32)$$

donde  $S_c$  representa el valor de  $S(z, \chi)$  cuando  $e^{j_i} \rightarrow 0$ . Es fácil comprobar que  $I_{n_1, n_2}^c(1)$  está relacionada con la magnitud  $i/i_d(n)$  ( $= I$ ) en un mecanismo CE [9-10] por la expresión:

$$I_{n_1, n_2}^c(1) = NI_{CE}(K) \quad (33)$$

Si  $E \rightarrow \infty$  (corriente límite anódica),  $e^{j_i} \rightarrow \infty$  y de las ecuaciones (28)-(29) obtenemos:

$$I_{n_1, n_2}^a(A_2) = -\frac{K}{1 + K} \left\{ 1 + \frac{1}{1 + K} S_a \right\} A_2 \quad (34)$$

donde  $S_a = \lim_{e^{j_i} \rightarrow \infty} S(z, \chi)$ .

Se demuestra también fácilmente que  $S_a$  y  $S_c$  tienen los mismos valores (para un mismo valor de  $\chi$ ) si se sustituye  $K$  por  $1/K$  en  $S_c$ . Las ecuaciones (32) y (34) mantienen también esta correspondencia, y en consecuencia podemos escribir:

$$I_{n_1, n_2}^a(1) = -I_{CE}(1/K) \quad (35)$$

Combinando las ecuaciones (33) y (35) resulta:

$$\frac{I_{n_1, n_2}^c(1)}{|I_{n_1, n_2}^a(1)|} = \frac{NI_{CE}(K)}{I_{CE}(1/K)} \quad (36)$$

Según esta ecuación una representación de  $I_{c,a}(1)$  ( $= I_{n_1, n_2}^c(1) / |I_{n_1, n_2}^a(1)|$ ) vs.  $\chi$  (o bien vs.  $t$ ) para  $K = 1$  es independiente de  $\chi$  (o de  $t$ ). Este hecho

se pone de manifiesto en la fig. 8, donde hemos representado  $I_{c,n}(1)$  vs.  $\chi$  para diferentes valores de  $K$ . Esta representación es muy útil, ya que permite hacer fácilmente una estimación del valor de  $K$  a partir de la dependencia de  $I_{c,n}(1)$  con  $t$  (obsérvese que las curvas son crecientes, independientes o decrecientes con  $t$  según  $K \begin{matrix} \geq \\ = \\ < \end{matrix} 1$ ).

A su vez, puede determinarse cuantitativamente el valor de  $K$  a partir de medidas de  $I_{n_1, n_2}^c(A_2)$  para  $A_2 = 0$  y  $A_2 = 1$ . Así, de las ecuaciones (31) y (32) tenemos:

$$K = \frac{N - I_{n_1, n_2}^c(1)}{1 + I_{n_1, n_2}^c(1) - I_{n_1, n_2}^c(0)} \quad (37)$$

donde

$$I_{n_1, n_2}^c(0) = 1 + \frac{N}{1 + K} S_c \quad (38)$$

(una versión simplificada de la ecuación (37) para  $N = 1$  ha sido deducida previamente [8]).

En la ecuación (38)  $I_{n_1, n_2}^c(0)$  está relacionado con  $I_{n, n}^c(0)$  por la relación,

$$I_{n_1, n_2}^c(0) = 1 + N \{ I_{n, n}^c(0) - 1 \} \quad (39)$$

Esta ecuación es de gran utilidad, ya que  $I_{n, n}^c$  ha sido ya tabulado [8] para distintos valores de  $K$  y  $\chi$ .

En resumen, las ecuaciones (36) y (37) permiten obtener el valor de  $K$  independientemente del valor de  $\Delta$ . Una vez conocida  $K$ , los valores de  $k_1$  y  $k_2$  se calculan procediendo de la forma indicada en la referencia 8.

A continuación, expondremos cómo el análisis de curvas  $I/E$  permite también en ciertas condiciones determinar los valores de  $E_{1/2, 1}^r$  ( $1 = 1, 2$ ). Dos casos límites serán considerados,  $\Delta > 0$  y  $\Delta < 0$ . En el primer caso, si  $A_2 = 1$  es fácil comprobar que existe un intervalo de valores de  $E$  en el cual se verifica,

$$e^{j1} \gg 1 \quad ; \quad e^{j2} \approx 0 \quad (40)$$

Introduciendo estas relaciones en las ecuaciones (28) - (29) obtenemos:

$$I_{n_1, n_2}^*(1) = \frac{N - K}{1 + K} \quad (41)$$

donde (\*) indica que las medidas de  $I_{n_1, n_2}(1)$  deben llevarse a cabo en el intervalo de potencial donde se verifican las relaciones (40). Según esto,

una representación de  $I_{n_1, n_2}(1)$  vs.  $E$  debe presentar una meseta cuya magnitud viene dada por la ecuación (41), y que es positiva para  $K < N$ , negativa si  $K > N$  y nula cuando  $K = N$  (es interesante señalar que en estas condiciones la ecuación (41) permite obtener el valor de  $K$  a partir de medidas de  $I_{n_1, n_2}^*(1)$  únicamente). Por su parte, el intervalo de valores de  $E$  donde se obtiene la meseta depende del valor de  $\Delta$  y es tanto mayor al aumentar  $\Delta$ . Por el contrario, si  $\Delta \approx 0$  la representación de  $I_{n_1, n_2}(1)$  vs.  $E$  presenta una sola onda anódica-catódica (véase fig. 2). Estos hechos se reflejan en la fig. 9, donde hemos representado  $I_{n_1, n_2}(1)$  vs.  $E$  para diferentes valores de  $K$ . Además, a la izquierda de la meseta, es decir, hacia potenciales positivos  $e^1 \gg 1$  y la ecuación (28) se simplifica a:

$$I_{n_1, n_2}(1) = \frac{1}{(1+K)(1+e^2)} \{N - (1+e^2)K - \frac{K(1+N+e^2)e^2}{(1+K)(1+e^2)} S(z, \chi)\} \quad (42)$$

En esta ecuación la única incógnita es la dependencia con respecto a  $J_2$  (una vez calculados los valores de  $K$  y  $\chi$ ), por lo que podemos determinar  $E_{1/2,2}^*$  mediante un procedimiento iterativo para fijar la curva teórica que reproduzca mejor los valores experimentales.

Por otra parte, a la derecha de la meseta, es decir, hacia potenciales negativos  $e^2 \approx 0$  y la ecuación (28) se transforma en:

$$I_{n_1, n_2}(1) = \frac{1}{(1+K)(1+e^1)} \{N + (1-K)e^1 + \frac{K[N + (1+N)e^1]}{(1+K)(1+e^1)} S(z, \chi)\} \quad (43)$$

De manera similar al caso anterior, esta ecuación depende sólo de  $J_1$  y permite obtener  $E_{1/2,1}^*$ .

Analizaremos, por último, la situación que se presenta cuando  $\Delta < 0$ . En estas condiciones existen siempre dos ondas bien definidas (véase figura 1) de forma que para valores de  $E$  correspondientes a la parte ascendente de la segunda onda se verifica,

$$e^1 \ll 1 \quad ; \quad e^2 \ll 1 \quad (44)$$

Introduciendo estas relaciones en la ecuación (30) obtenemos:

$$e^{j2} = \frac{K[I_{n_1, n_2}(0) - 1] - (1 + K)I_{n_1, n_2}(1) + N}{(1 + K)I_{n_1, n_2}(0)} \quad (45)$$

Esta ecuación permite calcular  $E_{1/2, 2}^r$  a partir de medidas de  $I_{n_1, n_2}(1)$  a valores de  $E$  que satisfacen las relaciones (44).

En la parte ascendente de la primera onda los valores de  $E$  son tales que se verifica  $e^{j2} \gg 1$  y la ecuación (30) se simplifica a,

$$e^{j1} = - \frac{(1 + K)I_{n_1, n_2}(1)}{KI_{n_1, n_2}(0)} \quad (46)$$

Esta expresión permite determinar  $E_{1/2, 1}^r$ , excepto cuando  $K = 0$ , ya que en este caso las curvas  $I/E$  sólo dan lugar a dos ondas catódicas.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) D. D. MACDONALD, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, New York, 1977, pág. 315.
- (2) R. S. NICHOLSON, J. M. WILSON and M. L. OLMSTEAD, *Anal. Chem.*, 38 (1966), 542.
- (3) A. YAMADA, T. YOSHIKUNI, Y. KATO and N. TANAKA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 53 (1980), 936.
- (4) H. SOBEL and D. E. SMITH, *J. Electroanal. Chem.*, 26 (1970), 271.
- (5) H. MATSUDA, *J. Electroanal. Chem.*, 56 (1974), 165.
- (6) I. RUŽIĆ, H. SOBEL and D. E. SMITH, *J. Electroanal. Chem.*, 65 (1975), 21.
- (7) J. M. SAVEANT, *Electrochim. Acta*, 12 (1967), 753.
- (8) J. GÁLVEZ and A. MOLINA, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980), 87.
- (9) J. GÁLVEZ, A. SERNA, A. MOLINA and D. MARÍN, *J. Electroanal. Chem.*, 102 (1979), 277.
- (10) J. GÁLVEZ, A. MOLINA and T. FUENTE, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980), 217.
- (11) J. GÁLVEZ, A. MOLINA, R. SAURA and F. MARTÍNEZ, *J. Electroanal. Chem.*, 127 (1981), 17.
- (12) K. B. OLDHAM, *Anal. Chem.*, 41 (1969), 936.
- (13) A. J. BARD and L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- (14) J. GÁLVEZ, R. SAURA and A. MOLINA, *J. Electroanal. Chem.* (en prensa).



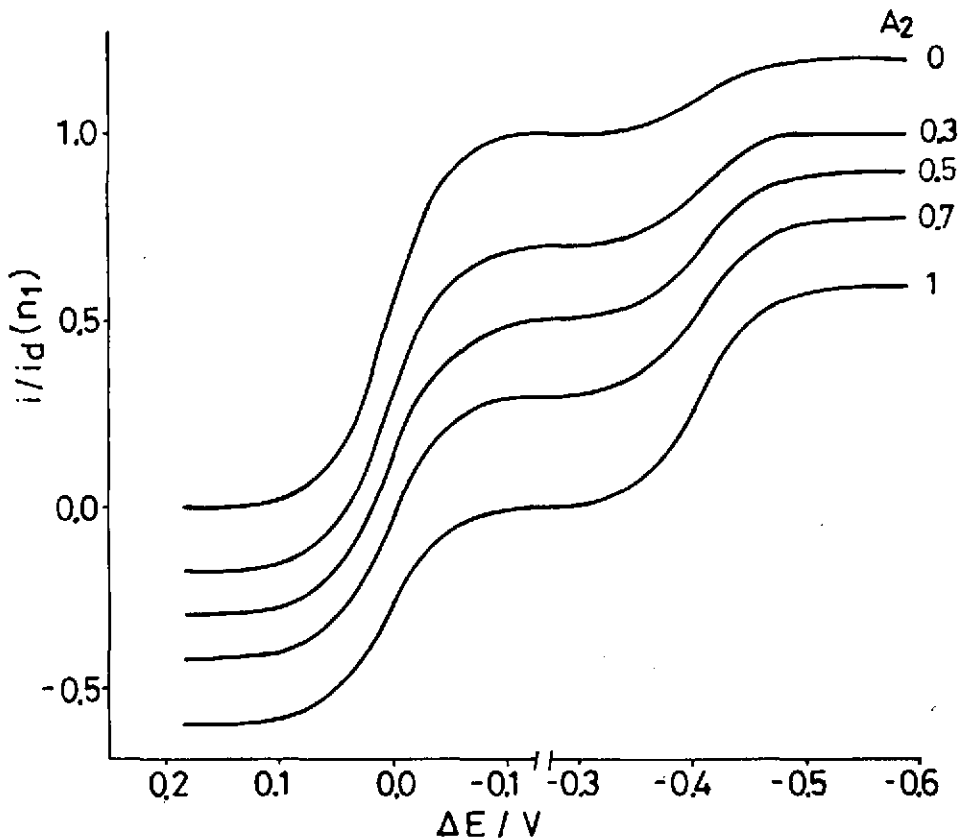


FIGURA 1.—Curvas I/E calculadas a partir de la ecuación 15 con  $n_1 = n_2 = 1$ ,  $T = 298^\circ \text{K}$ ,  $A_3 = 0$ ,  $K = 1$ ,  $\chi = 1$ ,  $\Delta = -0,4 \text{V}$ ,  $z = 2/3$ . Los valores de  $A_2$  se indican en las curvas.

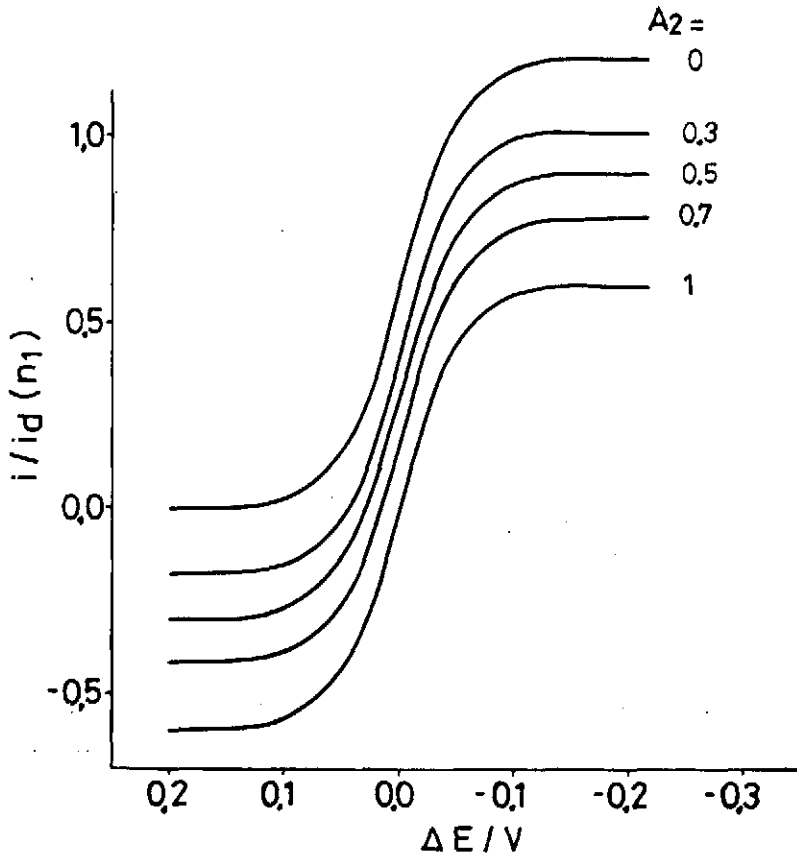


FIGURA 2.—Curvas I/E con  $\Delta = 0$  V. Las restantes condiciones son análogas a las de la figura 1.



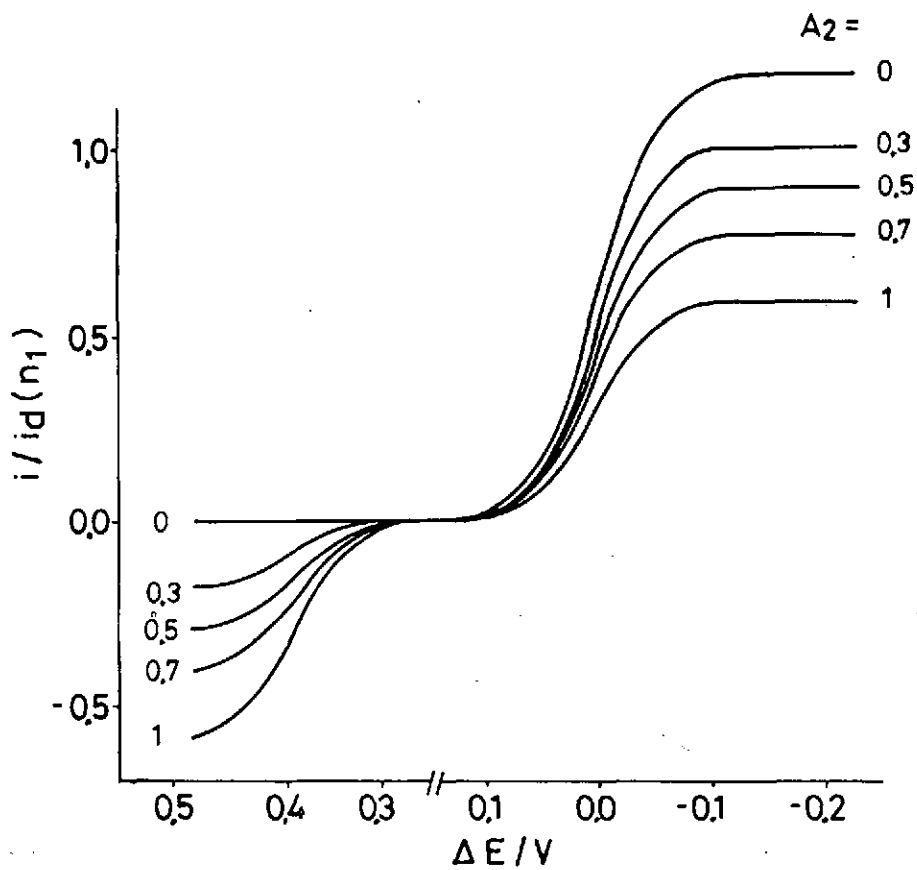


FIGURA 3.—Curvas I/E con  $\Delta = 0,4$  V. Las restantes condiciones son análogas a las de la figura 1.

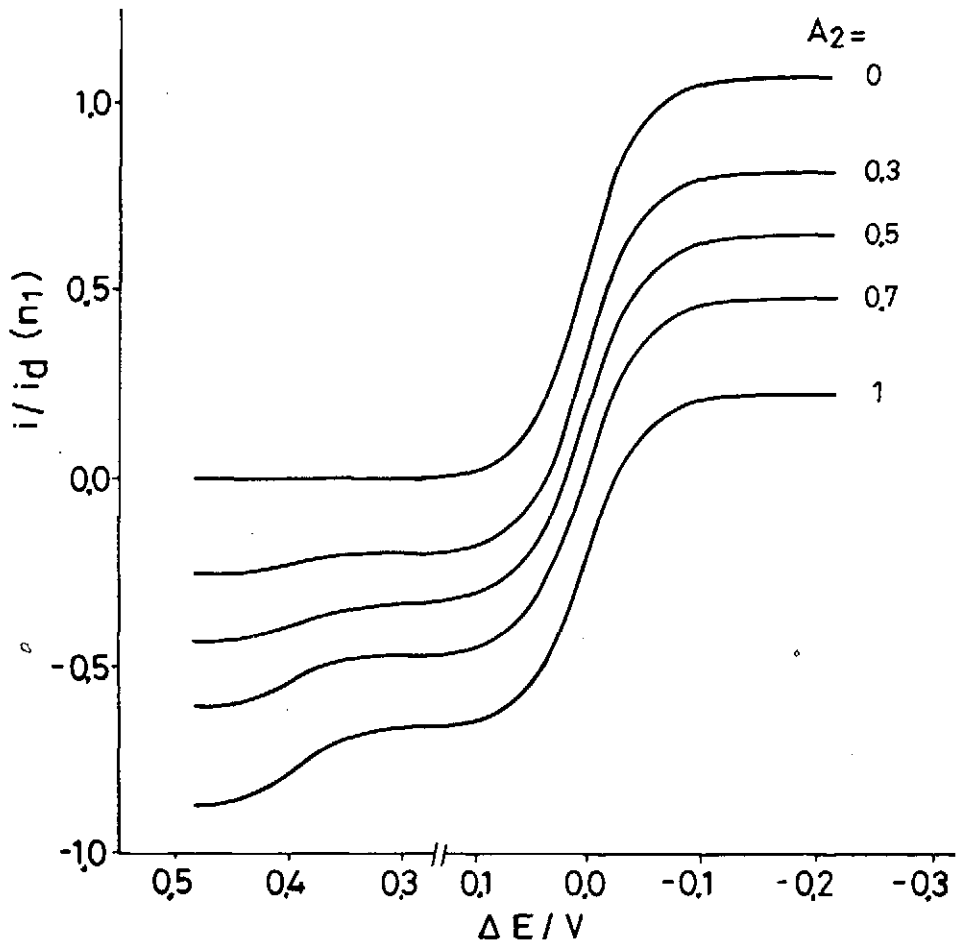


FIGURA 4.—Curvas I/E con  $K = 3$ . Las restantes condiciones son análogas a las de la figura 3.

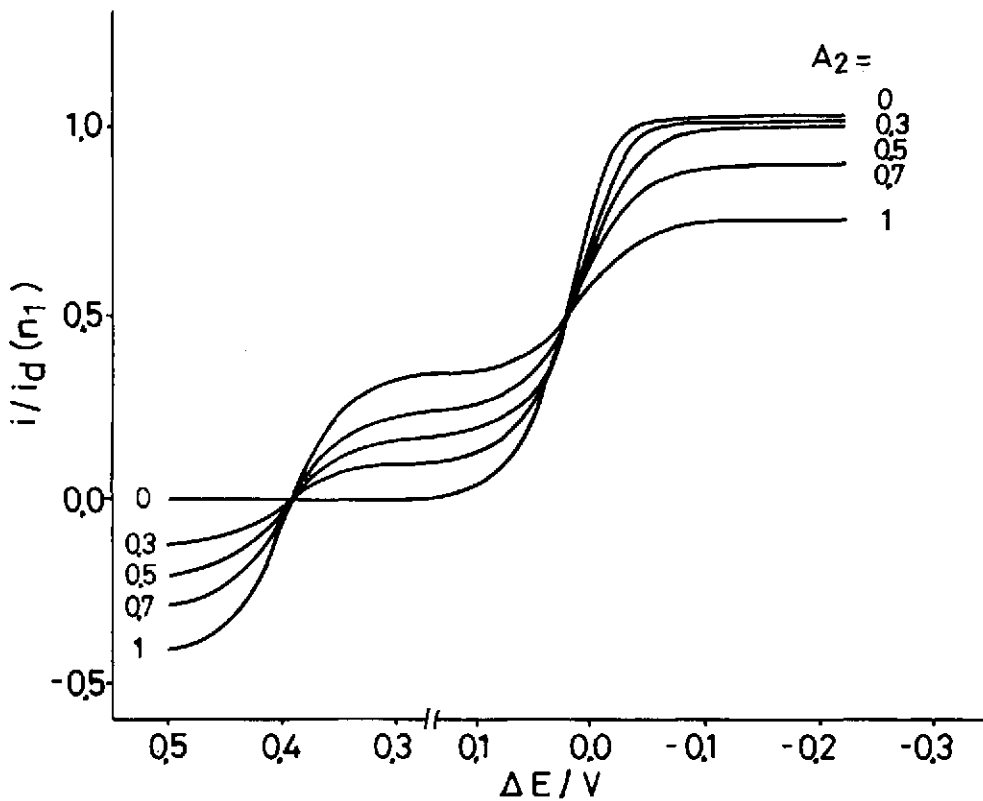


FIGURA 5.—Curvas I/E con  $K = 0.5$ . Las restantes condiciones son análogas a las de la figura 3.

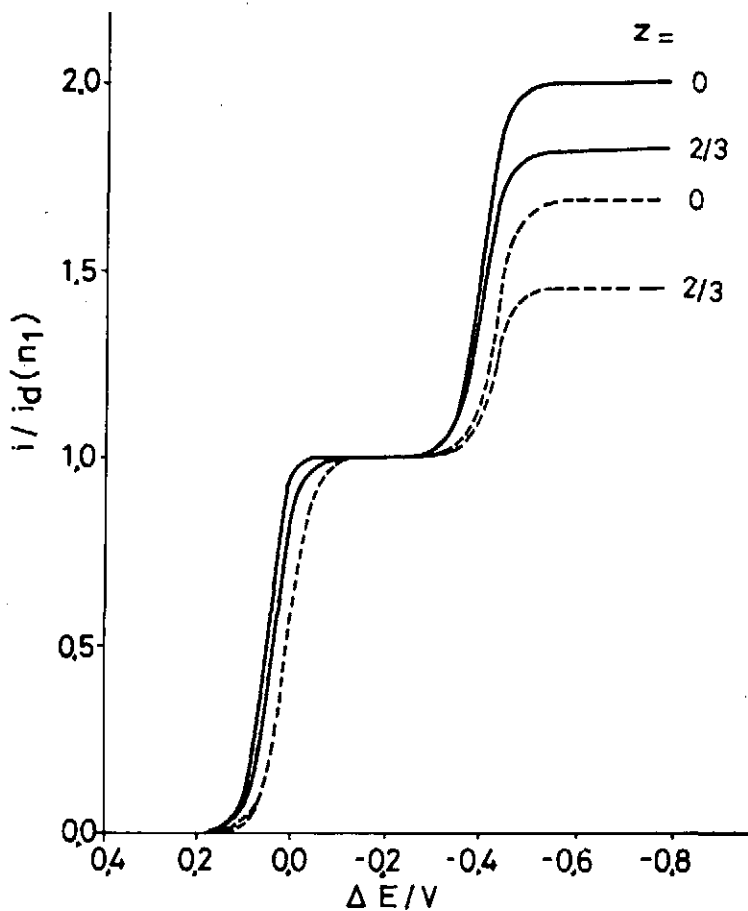


FIGURA 6.—Curvas I/E con  $A_2 = 0$ , (—)  $K = 0$ , (.....)  $k = 3$ ,  $\chi = 10$ . Los valores de  $z$  están indicados sobre las curvas. Las restantes condiciones son análogas a las de la figura 1.

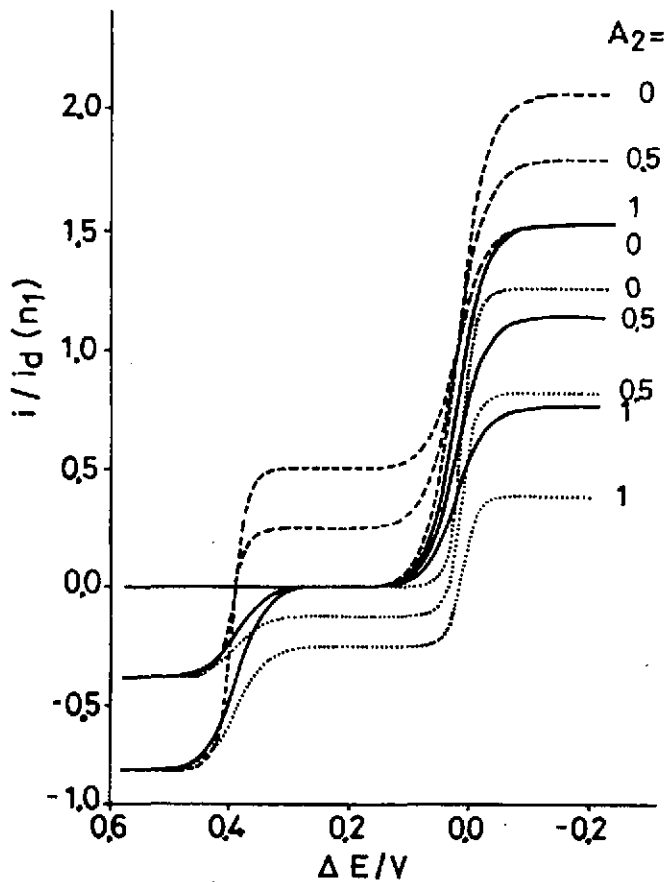


FIGURA 7.—Curvas I/E con  $\chi = 5$ ,  $\Delta = 0,4 \text{ V}$ , (.....)  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 2$  ( $N = 2$ ); (—)  $n_1 = n_2 = 1$  ( $N = 1$ ); (- · - · -)  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 1$  ( $N = 0,5$ ). Los valores de  $A_2$  están indicados sobre las curvas. Las restantes condiciones son análogas a las de la figura 1.

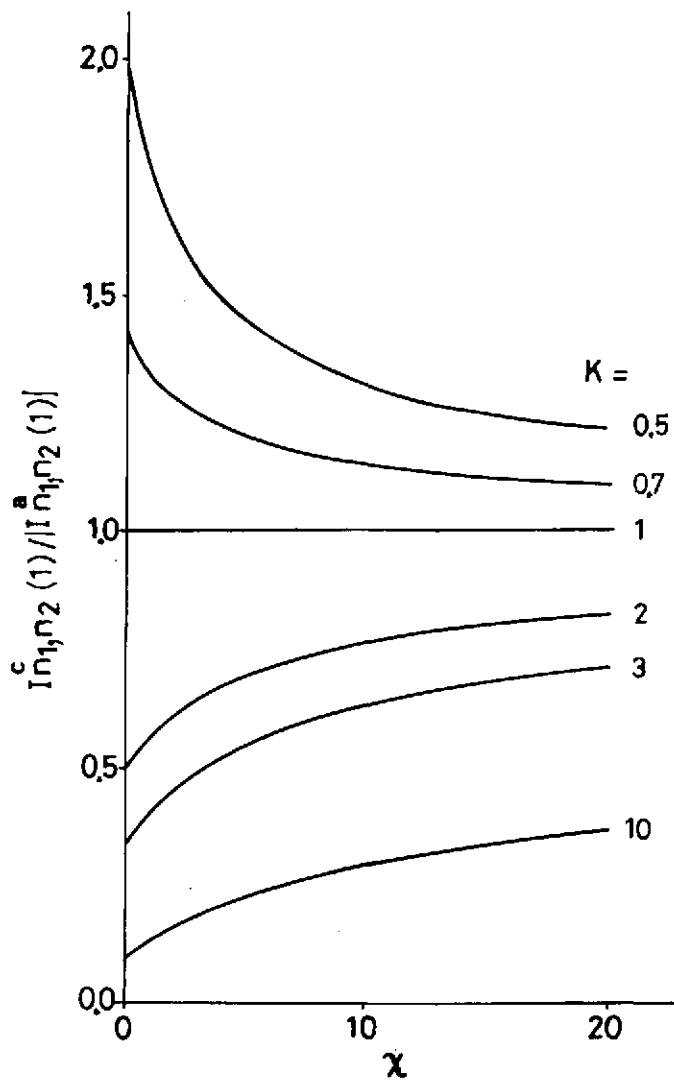


FIGURA 8.—Variación de la relación  $|I_{n_1, n_2}^c(1)| / |I_{n_1, n_2}^a(1)|$  (ecuación 36) con  $\chi$ .  $n_1 = n_2 = 1$ ,  $z = 2/3$ . Los valores de  $K$  se indican sobre las curvas.

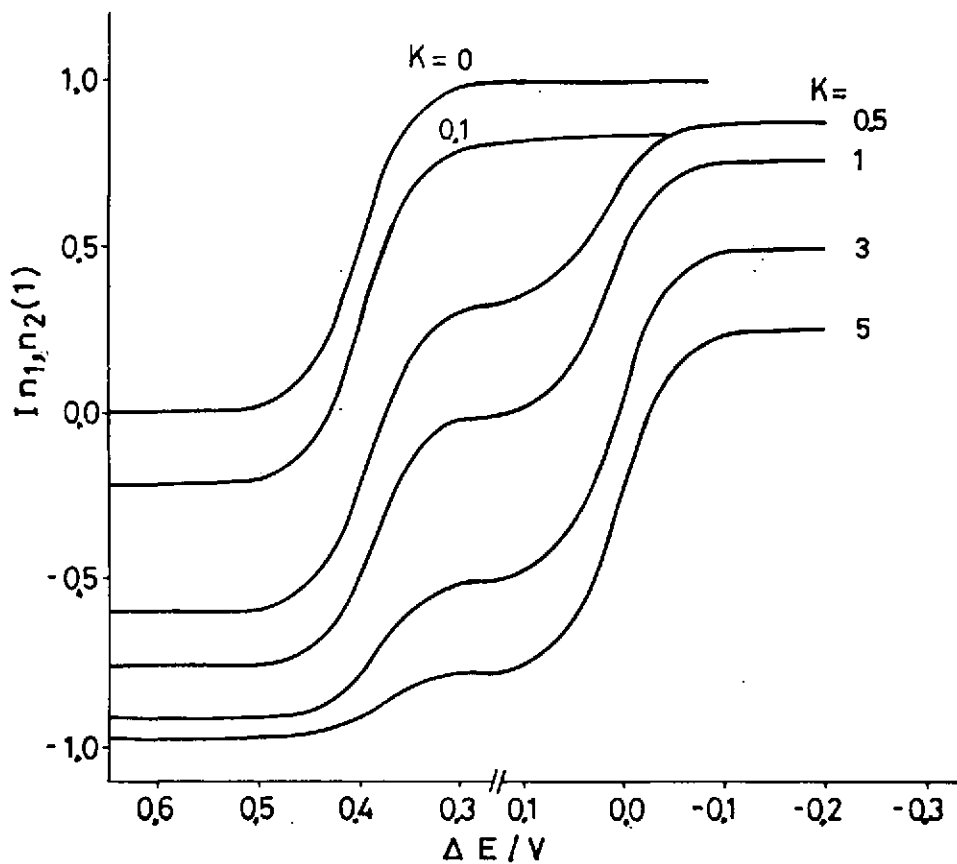


FIGURA 9.—Curvas I/E calculadas a partir de la ecuación 30.  $A_2 = 1$ ,  $\chi = 5$ ,  $\Delta = 0,4$  V. Los valores de K se indican sobre las curvas. Las restantes condiciones son análogas a las de la figura 1.





