

UNIVERSIDAD DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Estudio de Transferencias de Carga Acopladas a Reacciones Químicas en Microinterfases y Nanointerfases mediante Técnicas Electroquímicas

D. José María Gómez Gil

2020



UNIVERSIDAD DE MURCIA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

Estudio de transferencias de carga acopladas a reacciones químicas en microinterfases y nanointerfases mediante técnicas electroquímicas

José María Gómez Gil

TESIS DOCTORAL

Murcia, Noviembre 2019

AGRADECIMIENTOS:

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

A los profesores Dña. M^a de los Ángeles Molina Gómez y a D. Eduardo Laborda Ochando, por su gran labor de dirección y supervisión que ha hecho posible la realización de esta tesis, logrando transmitirme e inculcarme su interés y su tesón por la ciencia, la investigación y la labor docente.

My sincere gratitude to Professor Dr. Fritz Schölz, from University of Greifswald (Germany), for having welcomed me wonderfully and for allowing to collaborate with their studies during my 3-months stay, to Professor Dr. Richard G. Compton from University of Oxford for kindly accepting being part of the Thesis committee and to Professor Dra. Galina Tsirlina for accepting performing the suitability evaluation report of this Thesis as an expert researcher. Mi más sincero agradecimiento también al profesor D. Juan M. Feliu Martínez de la Universidad de Alicante y a la profesora Dña. Carmen Serna Ballester por formar parte del tribunal, así como a los profesores D. Enrique Herrero Rodríguez, D. Carlos M. Sánchez Sánchez y D. Joaquín Ortuño Martínez por aceptar ser miembros suplentes del tribunal, y a la Dra. Encarnación Torralba Peñalver por aceptar ser experta evaluadora para realizar el informe de idoneidad de la Tesis y por el apoyo mostrado.

Al Dr. José Manuel, mi compañero de doctorado con el que tantos buenos momentos hemos tenido, dentro y fuera del despacho, siempre dispuesto para ayudarme. Al profesor D. Enrique Millán-Barrios, de la Universidad de los Andes (Venezuela), quien vino como profesor visitante y ha manteniendo su apoyo e interés por nosotros constantemente.

A los miembros del Departamento de Química Física, en especial a los profesores D. Francisco Guillermo Díaz Baños y D. José Ginés Hernández Cifre por vuestro interés y vuestra compañía, al Dr. Javier Cerezo Bastida por su apoyo incluso para la resolución de dudas relativas a cálculos mecanocuánticos, y a todos los miembros del grupo de investigación de Electroquímica Teórica y Aplicada por vuestra compañía y vuestros consejos que siempre me han ayudado.

Y, finalmente, agradecer a todos mis amigos y familiares, que han estado ahí, apoyándome constantemente y que, sin ellos, la elaboración de esta Tesis no hubiera sido posible. Gracias.

A mis amigos.

A mi familia.

ÍNDICE GENERAL

1.	Capítulo 1. Estudio de transferencias de carga simples con
	1 1 Introducción
	1.2 Teoría
	1.2.1 Aplicación de un potencial constante
	1.2.2. Casos particulares: Mecanismo E 2:1 vs 1:214
	1.2.3. Aplicación de una secuencia de potenciales15
	1.3. Resultados y Discusión17
	1.3.1. Influencia del coeficiente de difusión de la especie R17
	1.3.2. Efecto de la velocidad y de la frecuencia sobre las respuestas en CV y SWV
	1.3.3. Influencia de la concentración de especie inicial21
	1.3.4. Análisis Cuantitativo: Elucidación de la estequiometría <i>a</i> : <i>b</i>
	1.4. Apéndice 1.A24
	1.5.Fuentes y bibliografía
2.	Capítulo 2. Estudio de múltiples transferencias de carga acopladas a una o más reacciones químicas en equilibrio. Mecanismo Cuadrado Extendido
	2.1. Introducción
	2.2. Mecanismo Cuadrado Extendido. Teoría
	2.2.1. Planteamiento del problema
	2.2.2. Resolución del problema para cualquier geometría de electrodo y técnica voltamperométrica. Condiciones de Equilibrio/Labilidad Total34
	2.2.3. Casos Particulares. Centros de reacción equivalentes e independientes45
	2.3. Resultados y discusión49

231 Resultados teóricos a partir de las soluciones analíticas	50
2.5.1. Resultados teoricos a partir de las soluciones analíticas	50

2.3.2. Resultados Experimentales/Estudio Experimental-Computacional.
Estudio de la influencia de reacciones de asociación iónica sobre la
electroreducción del α -fosfopolioxowolframato de tipo Keggin (PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻)73
2.4. Apéndices
2.4.1. Apéndice 2.A. Estudio Conductimétrico. Asociación Iónica de los electrolitos soporte
2.4.2. Apéndice 2.B. Ausencia de efectos relativos a formación de pares iónicos entre el THA+ y/o el Na ⁺ a bajas concentración con el PW ₁₂ 97
2.4.3. Apéndice 2.C. Datos adicionales DFT100
2.5. Fuentes y bibliografía101

3.	Capítulo 3: Singularidades del mecanismo catalítico. Analogías y diferencias respecto a un mecanismo E simple. Capa de reacción vs capa de difusión					
	3.1. Introducción108					
	3.2. Teoría109					
	3.2.1. Planteamiento del problema para difusión esférica109					
	3.2.2. Resolución rigurosa para difusión esférica111					
	3.2.3. Resolución en condiciones estacionarias115					
	3.3. Resultados y discusión126					
	3.3.1. Analogías y diferencias entre el mecanismo catalítico y el mecanismo E a partir de las curvas corriente-potencial de un proceso catalítico126					
	3.3.2. Influencia de las constantes cinéticas y el tamaño del electrodo sobre la respuesta corriente-potencial del mecanismo catalítico					
	3.3.3. Influencia de la constante K136					
	3.3.4. Análisis cuantitativo138					
	3.4. Apéndice 3.A. Aplicación del método de los parámetros adimensionales al mecanismo catalítico de (pseudo-)primer orden no-nernstiano					
	3.5. Fuentes y bibliografía145					

147
147
148
ca148
150
oara cualquier 154
156
157
157
162
165
166
167

5.	Capítulo 5. Mecanismo ECE consecutivo169
	5.1. Introducción169
	5.2. Teoría
	5.2.1. Planteamiento y resolución del problema para macroelectrodos171
	5.2.2. Planteamiento y resolución del problema para microelectrodos de diferentes geometrías. Tratamiento del estado estacionario cinético-difusivo 176
	5.3. Resultados y discusión184
	5.3.1. Influencia de la reacción química y el tamaño y la forma del electrodo 184
	5.3.2. Análisis mecanístico y cinético. Determinación de parámetros192
	5.3.3. Influencia de las reacciones de desproporción-comproporcionación194
	5.4. Apéndices
	5.4.1. Apéndice 5.A. Solución analítica rigurosa del mecanismo ECE bajo condiciones de difusión lineal mediante el método de los parámetros adimensionales

	5.4.2.	Apén	dice	5.B.	Sc	olución	analítica	para	el	mecanismo	ECH	E bajo
	condic	ciones	de	difusi	ón	lineal,	consider	ando	el	tratamiento	del	estado
	estacio	onario	cinét	tico y e	el m	nétodo d	e los pará	metros	adi	imensionales		204
5.	5. Fuen	ites y b	oiblio	grafía	••••				••••			207

6. Capítulo 6. Estudio de Reacciones Químicas acopladas a transferencias de carga mediante Espectroelectroquímica Visible UV
6.1. Introducción209
6.2. Teoría
6.2.1. Mecanismo E con coeficientes de difusión distintos21
6.2.2. Mecanismo Catalítico214
6.2.3. Mecanismo CEC21
6.3. Resultados y discusión227
6.3.1. Mecanismo E. Influencia de los coeficientes de difusión227
6.3.2. Mecanismo Catalítico. Resultados Teóricos
6.3.3. Mecanismo CEC y Casos Límite CE y EC241
6.4. Apéndices248
6.4.1. Apéndice 6.A. Planteamiento y resolución del mecanismo catalítico24
6.4.2. Apéndice 6.B. Mecanismo CEC'. Resolución del problema253
6.4.3. Apéndice 6.C. Efecto de la anchura del haz de luz en modo paralelo257
6.5. Fuentes y bibliografía264

Conclusiones	67
--------------	----

Notación	73
-----------------	----

Summary

Introducción

La investigación de transferencias de carga heterogéneas a través de una determinada interfase, ya sea de electrones en el caso de la interfase electrodo/disolución o de iones en el de la originada entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles (ITIES, del inglés *interface between two immiscible electrolyte solutions*) es uno de los tópicos más importantes en la electroquímica, ya que estos procesos fisicoquímicos están involucrados en muchas aplicaciones tecnológicas y sistemas biológicos de vital importancia. En consecuencia, el estudio y control de estas transformaciones es de gran interés en el avance y desarrollo de diversas áreas tales como: el diseño de nuevos sensores (bio)químicos y dispositivos para el almacenamiento y generación de energía, la evaluación de la actividad electrocatalítica de nanomateriales, el tratamiento de aguas residuales o la investigación de la eficiencia de nuevos fármacos.

Las técnicas electroquímicas se basan en la aplicación de una perturbación eléctrica controlada al sistema de estudio. Su correspondiente respuesta aporta un enlace interpretativo entre la escala molecular y la macroscópica, permitiendo la caracterización de, por ejemplo, las cinéticas homogénea y heterogénea o las condiciones del transporte de materia. Sin embargo, el análisis adecuado de estas señales no es sencillo ya que es preciso considerar múltiples fenómenos que tienen lugar tanto en la disolución como en la interfase, que influyen en la disponibilidad de las especies electroactivas (tales como el transporte de materia), transformaciones químicas o interacciones eléctricas, superficiales y termodinámicas. Por ejemplo, considerando el primero de estos aspectos, las especies electroactivas en disolución pueden ser transportadas por difusión, convección o migración (si están cargadas). Aun evitando experimentalmente una influencia significativa de los dos últimos fenómenos de transporte, el efecto de los procesos de difusión hacia/desde la interfase sobre la respuesta electroquímica no es sencillo, y depende en gran medida del tamaño y la forma de dicha interfase.

En general, la modelización matemática de sistemas electroquímicos implica la resolución de sistemas de ecuaciones en diferenciales parciales, con el fin de predecir la evolución de los perfiles de concentración de las especies electroactivas mediante métodos analíticos, semi-analíticos o numéricos. Estos últimos procedimientos están extensamente desarrollados y optimizados, siendo esenciales para la evaluación de situaciones complejas en las que no se pueden aplicar métodos analíticos. Sin embargo,

Introducción

el desarrollo de métodos analíticos para obtener soluciones para los perfiles de concentración y para la respuesta corriente-potencial es siempre preferible, ya que posibilitan la identificación y el análisis *a priori* de la influencia de los diferentes parámetros clave que afectan a la respuesta electroquímica, la predicción de comportamientos límites y el establecimiento de procedimientos rápidos y simples para caracterizar cuantitativamente el sistema.

Dadas las consideraciones anteriores, esta **Tesis** se centra en el desarrollo de tratamientos analíticos teóricos para obtener soluciones matemáticas para los perfiles de concentración, la respuesta corriente-potencial y la respuesta absorbancia-potencial (espectroelectroquímica) de sistemas en los que una o más transferencias de carga heterogéneas están complicadas por la cinética heterogénea, por estequiometrías de reacción complejas o por reacciones químicas homogéneas u otras transferencias de carga acopladas. En particular, se han estudiado:

 Transferencias electrónicas de una única etapa con estequiometría de reacción (O:R) no unitaria (*E-a:b*):

$$\begin{bmatrix} E - a:b \end{bmatrix}$$

$$v_0 O + ne^{-} \underbrace{k_{red}}_{k_{ox}} v_R R$$

 Transferencias de carga (que pueden ser lentas o no) en las que el reactivo redox es regenerado por una reacción química homogénea de (pseudo)primer orden que involucra al producto de la transferencia (mecanismo *catalítico*):

$$Catalítico$$

$$O + e^{-} \underbrace{\xrightarrow{k_{red}}}_{k_{ox}} R$$

$$R (+Y) \underbrace{\xrightarrow{k_2}}_{k_1} O (+Z)$$

 Transferencias electrónicas simples y reversibles en las que el reactivo redox, el producto o ambos están involucrados en reacciones químicas de (pseudo)primer orden (mecanismos *CE*, *EC* y *CEC*):

$$\begin{array}{c|c} O + ne^{-} \xleftarrow{E^{0'}} & R \\ k_2 \uparrow \downarrow k_1 \\ Z & \hline CE \end{array} \end{array} \begin{array}{c|c} O + ne^{-} \xleftarrow{E^{0'}} & R \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ \hline EC & Y \end{array} \begin{array}{c|c} O + ne^{-} \xleftarrow{E^{0'}} & R \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ \hline EC & Y \end{array} \begin{array}{c|c} O + ne^{-} \xleftarrow{E^{0'}} & R \\ & & & \\ & & & \\$$

 Dos transferencias de carga reversibles acopladas entre sí por cinéticas químicas de (pseudo)primer orden (mecanismos *ECEc* y *cuadrado de 4-miembros*):



 Transferencias de carga reversibles múltiples acopladas a equilibrios químicos (mecanismo *cuadrado 'extendido'*):



Además, en estos estudios se ha considerado el uso de microelectrodos, ya que son de gran interés debido a sus interesantes propiedades para fines experimentales, como la reducción de los efectos capacitivos y de caída óhmica, aunque su modelización teórica no es sencilla. Se han deducido expresiones generales que, posteriormente, se han particularizado a diferentes técnicas voltamperométricas, tales como voltamperometría cíclica (CV, de las siglas en inglés *cyclic voltammetry*) o voltamperometría de onda cuadrada (SWV, de las siglas en inglés *square wave voltammetry*). Así, se han establecido criterios de identificación y caracterización para dichas técnicas a partir de las soluciones analíticas obtenidas.

En el **Capítulo 1** se aborda el estudio de transferencias de carga heterogéneas con estequiometría de reacción entre las especies oxidada y reducida (O:R) no unitaria

(mecanismo E - a:b). Se presenta un tratamiento analítico general para la transferencia reversible de electrones de estequiometría compleja, asumiendo coeficientes de difusión distintos y la utilización de macroelectrodos. Los casos particulares más frecuentes de estequiometría 2:1 y 1:2 (mecanismos E - 2:1 y E - 1:2) se desarrollan en mayor profundidad, deduciéndose soluciones analíticas exactas para las concentraciones superficiales, los perfiles de concentración y la respuesta corriente-potencial, válidas para cualquier técnica voltamperométrica ya que se demuestra de forma rigurosa la aplicabilidad del principio de superposición.

En base a las soluciones obtenidas, se analizan las características particulares de las respuestas voltamperométricas de los mecanismos E - 2:1 y E - 1:2, considerando las técnicas de voltamperometría de pulso normal (NPV, de las siglas en inglés *normal pulse voltammetry*), CV y SWV, comparándose con las correspondientes a las señales de la situación de estequiometría unitaria (E - 1:1). A partir de este análisis, se discuten diferentes criterios para identificar la estequiometría de la reacción electródica mediante CV, SWV, NPV, así como cronoamperometría (CA, de las siglas en inglés *chronoamperometry*).

En el **Capítulo 2**, se lleva a cabo el estudio de sistemas en los que las transferencias de carga heterogéneas están complicadas por reacciones químicas homogéneas acopladas que son suficientemente rápidas como para asumir que el equilibrio químico se mantiene en cualquier punto de la disolución e instante de tiempo del experimento. En concreto, se presenta el desarrollo de una teoría analítica general para el denominado 'esquema cuadrado extendido', deduciéndose una solución analítica simple, general y explícita, aplicable a cualquier técnica voltamperométrica (NPV, CV, SWV...) y a electrodos de cualquier tamaño y forma, es decir, a cualquier microelectrodo convencional (microdiscos, microesferas...), así como a nanoelectrodos y a 'arrays' de los mismos.

Basándose en la solución analítica deducida, se analiza una amplia variedad de sistemas en términos de mecanismos de transferencia de carga, geometría de electrodo y técnicas electroquímicas. Se discute la detección y cuantificación de las "interdependencias" entre las transferencias de electrones de la respuesta voltamperométrica, teniendo en cuenta que estas también pueden verse afectadas por la especiación química en disolución de las moléculas electroactivas implicadas. En tales casos, se proponen métodos para la determinación de las constantes de equilibrio mediante la utilización de las técnicas CV y voltamperometría cíclica diferencial (DCV,

Introducción

de las siglas en inglés *differential cyclic voltammetry*) y considerando electrodos de diferentes geometrías, poniendo de manifiesto la ventaja de utilizar técnicas diferenciales.

La teoría desarrollada se aplica al estudio experimental de procesos de asociación iónica y su influencia sobre las propiedades redox del α -fosfopolioxowolframato de tipo Keggin (PW₁₂O₄₀³⁻ (PW³⁻)), siendo de interés ya que sus propiedades electrocatalíticas pueden verse afectadas significativamente por estos procesos. La estabilidad relativa "aparente" en disolución de estas especies (PW) es evaluada y analizada a partir de los resultados experimentales obtenidos por voltamperometría de onda cuadrada en macroelectrodos y microelectrodos de carbono. Mediante la teoría desarrollada y con la asistencia de cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT, de las siglas en inglés *density functional theory*), se obtienen conclusiones consistentes sobre la asociación iónica de estos polioxometalatos en acetonitrilo, identificando la 'estabilidad relativa' de las diferentes especies, y determinando las correspondientes estequiometrías catión:anión y los valores de las constantes de asociación.

Este capítulo está basado principalmente en las siguientes publicaciones:

- Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, R. G Compton; *Staircase, Cyclic and Differential Voltammetries of the 9-Member Square Scheme at Microelectrodes of Any Geometry with Arbitrary Chemical Stabilization of the Three Redox States*, Journal of Solid State Electrochemistry, 20 (2016), 3239-3253; doi: 10.1007/s10008-016-3308-2.
- E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, A. Molina; Microelectrode Voltammetry of Multi-Electron Transfers Complicated by Coupled Chemical Equilibria. A General Theory for the Extended Square Scheme, Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19, pp 16464-16476; doi: 10.1039/C7CP02135F.
- J.M. Gómez-Gil, A. Molina, E. Laborda, J. Gonzalez, R.G. Compton; *Electrochemical and computational study of ion association in the electro reduction of PW*₁₂O₄₀³⁻, The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121, pp 26751-26763; doi: 10.1021/acs.jpcc.7b07073.

En el **Capítulo 3**, se considera el estudio de casos en los que tiene lugar una electrocatálisis molecular condicionada tanto por la cinética homogénea como por la propia cinética heterogénea. En concreto, se estudia el mecanismo catalítico

químicamente reversible de (pseudo)primer orden con técnicas voltamperométricas, considerando que la transferencia de carga es no-nernstiana.

Se deduce una solución analítica explícita general para la respuesta corrientepotencial en microelectrodos (hemi)esféricos para condiciones transitorias y estacionarias, considerando cualquier grado de reversibilidad química de la reacción catalítica. Además, se obtiene una expresión analítica explícita más simple para condiciones estacionarias, aplicable independientemente del tamaño y la forma del electrodo empleado. Se establecen las condiciones bajo las cuales se obtiene una respuesta estacionaria, y se proponen también criterios tanto para la identificación de la reversibilidad *efectiva* de la respuesta electroquímica, como para la determinación de parámetros de interés.

Este capítulo está principalmente basado en la siguiente publicación:

A. Molina, J.M. Gómez-Gil, J. González, E. Laborda; Analytical theory for the voltammetry of the non-Nernstian catalytic mechanism at macro and microelectrodes: Interplay between the rates of mass transport, electron transfer and catalysis, Journal of Electroanalytical Chemistry, 847 (2019), 113097. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.04.057.

En el **Capítulo 4**, se estudia el 'esquema cuadrado de 4 miembros', en el que dos transferencias electrónicas reversibles están acopladas entre sí por dos reacciones químicas. Teniendo en cuenta la influencia de la cinética química acoplada, se deduce una solución analítica simple para la respuesta de la corriente-potencial en microelectrodos (hemi)esféricos mediante el tratamiento del *estado estacionario cinético-difusivo*, extensible a cualquier geometría y tamaño de electrodo (es decir, aplicable tanto a microelectrodos y nanoelectrodos esféricos, de disco, de banda, ...).

A partir de la solución analítica deducida, se analizan los efectos de las constantes cinéticas y de equilibrio de las reacciones químicas, de la diferencia entre los potenciales formales de los procesos de transferencia electrónica y del radio del electrodo sobre la respuesta electroquímica. Se discuten las condiciones en las que aparecen una o dos señales, así como aquellas en las que la respuesta electroquímica es útil para estudios cuantitativos de la cinética homogénea. Con respecto a este último punto, el tamaño del electrodo debe ser seleccionado cuidadosamente para garantizar una sensibilidad adecuada.

6

Este capítulo está basado principalmente en la siguiente publicación:

 A. Molina, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz, J.M. Gómez-Gil; Normal Pulse Voltammetry and Steady State Voltammetry of the Square Mechanism at Spherical Microelectrodes, Electroanalysis, 27 (2015) 970-979, doi: 10.1002/elan.201400639.

En el **Capítulo 5**, se desarrolla la teoría correspondiente al conocido mecanismo *ECE consecutivo* ($\vec{E}C\vec{E}$), en el que dos transferencias de carga heterogéneas consecutivas/del mismo tipo (es decir, dos reducciones o dos oxidaciones) están acopladas a través de una reacción química interpuesta, obteniendo soluciones analíticas rigurosas y aproximadas para la respuesta corriente-potencial en condiciones de difusión lineal. Además, aplicando el tratamiento del *estado estacionario cinético-difusivo*, se deduce una solución analítica sencilla aplicable a microelectrodos de diferentes geometrías y a técnicas de un pulso de potencial en condiciones transitorias y a cualquier técnica voltamperométrica en condiciones estacionarias.

Las expresiones deducidas permiten el análisis de los efectos de las constantes cinéticas y termodinámicas y de la diferencia entre potenciales formales de las dos parejas redox sobre la respuesta electroquímica en NPV, voltamperometría derivativa (DV, de las siglas en inglés *derivative voltammetry*¹) y CV en condiciones transitorias y estacionarias. Se discuten diferentes criterios para la identificación del mecanismo de reacción y para la caracterización de la reacción homogénea.

Por otro lado, se considera el estudio de la influencia de las reacciones DISP-COMP (de las siglas en inglés *disproportion-comproportion* reactions) mediante métodos de simulación numérica, indicando las condiciones en las que los voltamperogramas son sensibles a estos procesos.

Este capítulo está basado principalmente en la siguiente publicación:

 A. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, F. Martínez-Ortiz, R. G Compton; A Comprehensive Voltammetric Characterisation of ECE Processes, Electrochimica Acta, 195 (2016) 230-245, doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.120.

¹ A lo largo de esta tesis las señales DV se corresponden con señales de voltamperometría diferencial de pulso normal (dNPV) con diferencias de potencial entre pulsos muy pequeñas ($\Delta E < 2.5 \text{mV}$).

Introducción

En el **Capítulo 6**, se aborda el estudio de transferencias de carga heterogéneas complicadas por reacciones químicas homogéneas acopladas mediante técnicas espectroelectroquímicas (SEC, del inglés *spectroelectrochemistry*). La monitorización espectroscópica de las especies involucradas o afectadas por la reacción electródica puede facilitar la elucidación y caracterización del mecanismo de reacción. En particular, se deducen soluciones analíticas rigurosas para los perfiles de concentración y las correspondientes respuestas absortométricas para el mecanismo catalítico químicamente reversible de (pseudo)primer orden, aplicables independientemente de la técnica electroquímica utilizada, y considerando las configuraciones de trabajo más usuales (modos normal, A_N , y paralelo, A_P). Además, se deducen expresiones simples para el mecanismo CEC a partir de la aplicación de los tratamientos basados en las hipótesis del *estado estacionario cinético* y del *estado estacionaria cinético-difusivo*.

En base a estas soluciones analíticas, se discute la utilidad de las señales espectroelectroquímicas para la determinación de coeficientes de difusión y de constantes químicas cinéticas y termodinámicas, considerando la utilización de las señales cronoabsorptométrica y voltabsortométrica cíclica. Además, se pone de manifiesto la posibilidad de estudiar las capas de reacción y de difusión a partir de experimentos espectroelectroquímicos en configuración paralela, deduciéndose expresiones simples para la respuesta SEC en esta modalidad y estableciendo protocolos para relacionar los perfiles de concentración de las especies electroactivas con valores-A_p registrados a diferentes distancias con respecto a la superficie del electrodo.

Este capítulo está basado principalmente en las siguientes publicaciones:

- A. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, F. Martínez-Ortiz, R.G. Compton; Analytical Solutions for the study of homogeneous first-order chemical kinetics via UV-Vis spectroelectrochemistry, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 819, 202; doi: 10.1016/j.jelechem.2017.10.031.
- E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, A. Molina, R.G. Compton; Spectroscopy Takes Electrochemistry Beyond the Interface: A Compact Analytical Solution for the Reversible First-Order Catalytic Mechanism, Electrochimica Acta, 2018, 284, 721-732; doi: 10.1016/j.electacta.2018.07.070.

Introducción

Otras publicaciones relacionadas con el trabajo realizado durante el desarrollo de esta Tesis:

- J. Gonzalez, J.A. Coca-Clemente, A. Molina, E. Laborda, J.M. Gomez-Gil, L.A. Rincon; *Carbon Support Effects and Mechanistic Details of the Electrocatalytic Activity of Polyoxometalates Investigated via Square Wave Voltcoulometry*; ACS Catalysis, 2017, 7, pp 1501–1511, doi: 10.1021/acscatal.6b03392.
- A. Molina, J.M. Olmos, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, J. Gonzalez; Voltammetry of the Aqueous Complexation-Dissociation Coupled to Transfer (ACDT) Mechanism with Charged Ligands, Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (2016) 17091-17104, doi: 10.1039/c6cp03032g

Capítulo 1. Estudio de transferencias de carga simples con estequiometria no unitaria: Mecanismo E a:b (O:R)

1.1. Introducción

Múltiples procesos electroquímicos de interés involucran transferencias de carga con estequiometrías de reacción complejas, no unitaria (*a:b*), tales como las reacciones de generación de oxígeno (OER, de las siglas en inglés *Oxygen Evolution Reduction*) o de producción de hidrógeno (HER, de las siglas en inglés *Hydrogen Evolution Reaction*) [1,2],

$$2\mathbf{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \mathbf{H}_{2} \tag{1.1}$$

la electro-oxidación de aniones haluros[3-6],

$$2\mathbf{I}^{-} \rightleftharpoons \mathbf{I}_{2} + 2e^{-} \tag{1.2}$$

o la electro-oxidación facilitada de mercurio en presencia de ciertos agentes complejantes [7–10]

$$(Hg+) 2SCN^{-} \rightleftharpoons Hg(SCN)_{2} + 2e^{-}$$
(1.3)

A pesar de la simplicidad de estos procesos, en la bibliografía sólo se han hallado soluciones analíticas para el potencial de onda media del mecanismo E *a:b* considerando la utilización de macroelectrodos [1], y para la respuesta corriente-potencial del mecanismo E 2:1 para técnicas de un pulso en condiciones estacionarias [2,4] y transitorias [9], esta última referencia de nuestro Grupo de Investigación. También se ha encontrado una relación deducida intuitivamente entre las concentraciones superficiales de las especies O y R [1,10]. Es decir, se desconocen expresiones analíticas tanto para la respuesta corriente-potencial de técnicas de multipulso, como para los perfiles de concentración.

En este capítulo se presenta un tratamiento teórico general para el estudio de transferencias reversibles de estequiometría (O:R) no unitaria (mecanismo E - a:b):

$$aO + ne^{-} \stackrel{E^{0'}}{=} bR$$
 (1.4)

Se deduce una expresión general y rigurosa para la respuesta corriente-potencial en macroelectrodos, válida para cualquier técnica voltamperométrica y para cualquier valor de los coeficientes de difusión y de las concentraciones iniciales de las especies electroactivas. Se presenta también una demostración rigurosa de las relaciones entre las concentraciones superficiales de las especies redox, así como de la independencia temporal de estas concentraciones superficiales en condiciones de difusión lineal, cualquiera que sea la estequiometría *a:b*, y por tanto de la aplicabilidad del principio de superposición [11].

Se abordan con especial atención los casos particulares de los mecanismos E 2:1 y 1:2, analizándose la influencia de los coeficientes de difusión, del tiempo de aplicación de los pulsos de potencial y de la concentración inicial de las especies electroactivas sobre las correspondientes respuestas electroquímicas, asumiéndose la utilización de las técnicas de Voltamperometría de Pulso Normal (NPV), de Voltamperometría Cíclica (CV) y de Voltamperometría de Onda Cuadrada (SWV), así como de la cronoamperometría (CA). A partir del análisis de estas influencias se proponen criterios para la identificación de la estequiometría de la reacción electródica, así como procedimientos para la estimación de parámetros de interés.

1.2. Teoría

1.2.1. Aplicación de un potencial constante

Considerando el proceso descrito en la Ec. (1.4), al aplicar un potencial constante, $E^{[1]}$, a un macroelectrodo, los perfiles de concentración de las especies redox sujetos a transporte por difusión vienen descritos por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\partial c_{\rm O}^{[1]}}{\partial t} = D_{\rm O} \left(\frac{\partial^2 c_{\rm O}^{[1]}}{\partial x^2} \right)$$

$$\frac{\partial c_{\rm R}^{[1]}}{\partial t} = D_{\rm R} \left(\frac{\partial^2 c_{\rm R}^{[1]}}{\partial x^2} \right)$$
(1.5)

que deben satisfacer las siguientes condiciones de contorno:

$$t = 0, x \ge 0 t > 0, x \to \infty$$

$$c_O^{[1]}(x,t) = c_O^* c_R^{[1]}(x,t) = 0$$

$$(1.6)$$

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

$$\frac{D_{\rm o}}{a} \left(\frac{\partial c_{\rm o}^{[1]}}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{D_{\rm R}}{b} \left(\frac{\partial c_{\rm R}^{[1]}}{\partial x}\right)_{x=0}$$
(1.7)

$$\left(c_{O}^{[1],s}\right)^{a} = \left(c_{R}^{[1],s}\right)^{b} \left(c^{0}\right)^{a-b} e^{\eta^{[1]}}$$
(1.8)

con

$$\eta^{[1]} = \frac{nF}{RT} \left(E^{[1]} - E^{0'} \right)$$
(1.9)

donde D_O y D_R son los coeficientes de difusión de las especies O y R, respectivamente, $c_O^{[1],s}$ y $c_R^{[1],s}$ las concentraciones superficiales de las especies O y R, *x* se refiere a la distancia a la superficie del electrodo y c⁰ es la concentración estándar (1 mol·dm⁻³) que, a partir de este punto, se omitirá por simplicidad. En estas condiciones, la respuesta corriente-potencial viene dada por:

$$\frac{\mathbf{I}^{[1]}}{nFA} = \frac{D_{\rm o}}{a} \left(\frac{\partial \mathbf{c}_{\rm o}^{[1]}}{\partial \mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=0} = -\frac{D_{\rm R}}{b} \left(\frac{\partial \mathbf{c}_{\rm R}^{[1]}}{\partial \mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=0}$$
(1.10)

Para la resolución del problema (Ecs. (1.5)-(1.9)), conviene introducir las siguientes variables adimensionales:

$$s_{\rm O} = \frac{\mathrm{x}}{2\sqrt{D_{\rm O}t}} \quad ; \quad s_{\rm R} = \frac{\mathrm{x}}{2\sqrt{D_{\rm R}t}} \tag{1.11}$$

de modo que el problema se puede reescribir en función de estas nuevas variables:

$$\frac{d^{2}c_{O}^{[1]}}{ds_{O}^{2}} + 2s_{O}\frac{dc_{O}^{[1]}}{ds_{O}} = 0$$

$$\frac{d^{2}c_{R}^{[1]}}{ds_{R}^{2}} + 2s_{R}\frac{dc_{R}^{[1]}}{ds_{R}} = 0$$
(1.12)

$$s_i \rightarrow \infty (i \equiv O, R):$$

 $c_O^{[1]} = c_O^*$
 $c_R^{[1]} = 0$ $\left. \begin{cases} 1.13 \end{cases} \right.$

$$s_{i} = 0 \ (i \equiv O, R):$$

$$\frac{\sqrt{D_{O}}}{a} \left(\frac{dc_{O}^{[1]}}{ds_{O}} \right)_{s_{O}=0} = -\frac{\sqrt{D_{R}}}{b} \left(\frac{dc_{R}^{[1]}}{ds_{R}} \right)_{s_{R}=0}$$

$$\left(c_{O}^{[1],s} \right)^{a} = \left(c_{R}^{[1],s} \right)^{b} e^{\eta^{[1]}}$$
(1.15)

Introduciendo ahora el cambio de variables: $y_i = dc_i / ds_i$ (i = O, R), se puede demostrar por separación de variables que las soluciones del sistema de ecuaciones tienen la siguiente forma, independientemente de la estequiometría *a*:*b* [12]:

$$c_{O}^{[1]}(x,t) = c_{O}^{*} + \left(c_{O}^{[1],s} - c_{O}^{*}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_{O}t}}\right)$$

$$c_{R}^{[1]}(x,t) = c_{R}^{[1],s} \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_{R}t}}\right)$$
(1.16)

Sustituyendo las soluciones generales (Ec. (1.16)) en la Ec. (1.14), se deduce inmediatamente la siguiente relación entre las concentraciones superficiales:

$$b\sqrt{D_{\rm O}}c_{\rm O}^{[1],s} + a\sqrt{D_{\rm R}}c_{\rm R}^{[1],s} = b\sqrt{D_{\rm O}}c_{\rm O}^{*}$$
 (1.17)

corroborando de forma rigurosa la relación obtenida previamente en Ref. [1] mediante argumentos basados en analogías. Además, se puede deducir a partir de las Ecs. (1.10) y (1.16)-(1.17) que la respuesta corriente-potencial viene dada por:

$$\frac{\mathbf{I}^{[1]}}{nFA} = \frac{D_{\rm O}}{a} \frac{1}{2\sqrt{D_{\rm O}t}} \left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{c}_{\rm O}^{[1]}}{\mathrm{d}\mathbf{s}_{\rm O}}\right)_{\mathbf{s}_{\rm O}=0} = \frac{D_{\rm O}}{a} \frac{\left(c_{\rm O}^* - c_{\rm O}^{[1],s}\right)}{\sqrt{\pi D_{\rm O}t}}$$
(1.18)

y la correspondiente expresión para la corriente límite catódica por:

$$\mathbf{I}_{l,c}^{a:b} = nFAD_{O}c_{O}^{*} / \left(a\sqrt{\pi D_{O}t}\right)$$
(1.19)

Por otro lado, también se puede obtener una expresión general para el potencial de onda media a partir de las Ecs. (1.16)-(1.18) [1,2,12]:

$$E_{1/2}^{a:b} = E^{0'} - \frac{RT}{nF} b \ln\left(\sqrt{\frac{D_0}{D_R}}\frac{b}{a}\right) + \frac{RT}{nF}(a-b)\ln\left(\frac{c_0^*}{2}\right)$$
(1.20)

Conviene resaltar que, cuando los valores de los coeficientes *a* y *b* difieren, el potencial de onda media (y por tanto la posición de la señal voltamperométrica) depende de la concentración en el seno de las especies redox (c_0^* y c_R^*).

1.2.2. Casos particulares. Estequiometrías 2:1 y 1:2

Para los casos 2:1 y 1:2, las expresiones para las concentraciones superficiales de las especies involucradas ($c_{O}^{[1],s}$ y $c_{R}^{[1],s}$) pueden ser obtenidas combinando las condiciones superficiales Nernstianas (1.8) con Ec.(1.17). Así, para una estequiometría 2:1 (O:R) se deduce:

$$c_{O}^{[1],s} = \frac{\sqrt{\gamma^{2}e^{2\eta^{[1]}} + 8\gamma e^{\eta^{[1]}}c_{O}^{*}} - \gamma e^{\eta^{[1]}}}{4} \\ c_{R}^{[1],s} = \frac{\gamma}{2}c_{O}^{*} + \frac{\gamma^{2}e^{\eta^{[1]}} - \sqrt{\gamma^{4}e^{2\eta^{[1]}} + 8\gamma^{3}e^{\eta^{[1]}}c_{O}^{*}}}{8} \end{bmatrix} 2:1$$
(1.21)

mientras que para una estequiometría 1:2 se obtiene:

$$c_{O}^{[1],s} = c_{O}^{*} + \frac{1 - \sqrt{1 + 16\gamma^{2}e^{\eta^{[1]}}c_{O}^{*}}}{8\gamma^{2}e^{\eta^{[1]}}} \\ c_{R}^{[1],s} = \frac{\sqrt{1 + 16\gamma^{2}e^{\eta^{[1]}}c_{O}^{*}} - 1}{4\gamma e^{\eta^{[1]}}} \right\}$$
(1.22)

donde

$$\gamma = \sqrt{D_0 / D_R} \tag{1.23}$$

A partir de estas Ecs. (1.21)-(1.22), se confirma que los valores de $c_{O}^{[1],s}$ y $c_{R}^{[1],s}$ son independientes del tiempo para cualquier valor de *a* y *b*, sólo dependen del potencial aplicado, lo cual implica que el principio de superposición es aplicable como se demostró en Ref. [11].

Conocido el valor de $c_0^{[1],s}$, la expresión para la corriente (Ec.(1.18)) se puede obtener inmediatamente:

$$\frac{I_{2:1}^{[1]}}{nFA} = \sqrt{\frac{D_{0}}{\pi t}} \left(\frac{c_{0}^{*}}{2} + \gamma e^{\eta^{[1]}} \frac{1 - \sqrt{1 + \frac{8}{\gamma} e^{\eta^{[1]}} c_{0}^{*}}}{8} \right)$$
(1.24)
$$\frac{I_{1:2}^{[1]}}{nFA} = -\sqrt{\frac{D_{R}}{\pi t}} \frac{1 - \sqrt{1 + 16\gamma^{2} e^{\eta^{[1]}} c_{0}^{*}}}{8\gamma e^{\eta^{[1]}}}$$
(1.25)

a partir de las cuales, las corrientes límites catódicas ($\eta \rightarrow -\infty$) vienen dadas por:

$$\frac{I_{\rm l,c}^{[1],2:I}}{nFA} = \frac{c_{\rm O}^*}{2} \sqrt{\frac{D_{\rm O}}{\pi t}}$$

$$\frac{I_{\rm l,c}^{[I],I:2}}{nFA} = c_{\rm O}^* \sqrt{\frac{D_{\rm O}}{\pi t}}$$
(1.26)

y los potenciales de onda media por:

$$E_{1/2}^{2:1} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_o^*}{\gamma}\right)$$

$$E_{1/2}^{1:2} = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln\left(2c_o^*\gamma^2\right)$$
(1.27)

1.2.3. Aplicación de una secuencia de pulsos de potencial. Soluciones particulares para los casos 2:1 y 1:2

Como se ha indicado previamente y se detalla en el Apéndice 1.A, el principio de superposición es aplicable (ver también Ecs. (1.21)-(1.22)), pudiéndose deducir las siguientes expresiones para los perfiles de concentración al considerar la aplicación del potencial E_p ($0 \le t_p \le \tau_p$) de una secuencia arbitraria de pulsos ($E_1, E_2, ..., E_p$):

$$\mathbf{c}_{O}^{[p]}(x,t) = c_{O}^{*} + \left(\mathbf{c}_{O}^{[1],s} - c_{O}^{*}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\mathbf{X}}{2\sqrt{D_{O}t}}\right) + \sum_{m=2}^{p} \left(\mathbf{c}_{O}^{[m],s} - \mathbf{c}_{O}^{[m-1],s}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\mathbf{X}}{2\sqrt{D_{O}t_{m,p}}}\right)$$
(1.28)

$$c_{R}^{[p]}(x,t) = c_{R}^{[1],s} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{R}t}}\right) + \sum_{m=2}^{p} \left(c_{R}^{[m],s} - c_{R}^{[m-1],s}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{R}t_{m,p}}}\right)$$
(1.29)

donde $c_{O}^{[m],s}$ y $c_{R}^{[m],s}$ vienen dados para el caso 2:1 por la siguiente expresión:

$$c_{O,2:1}^{[m],s} = \frac{\sqrt{\gamma^2 e^{2\eta^{[m]}} + 8\gamma e^{\eta^{[m]}} c_{O}^* - \gamma e^{\eta^{[m]}}}}{4} \\ c_{R,2:1}^{[m],s} = \frac{\gamma}{2} \left(c_{O}^* - c_{O,2:1}^{[m],s} \right)$$
(1.30)

y para el caso 1:2 por:

$$c_{\text{O},1:2}^{[m],s} = c_{\text{O}}^{*} + \frac{1 - \sqrt{1 + 16\gamma^{2} e^{\eta^{[m]}} c_{\text{O}}^{*}}}{8\gamma^{2} e^{\eta^{[m]}}} \bigg\} m \ge 2$$

$$c_{\text{R},1:2}^{[m],s} = 2\gamma \left(c_{\text{O}}^{*} - c_{\text{O},1:2}^{[m],s} \right)$$

$$(1.31)$$

t se corresponde con el tiempo total del experimento y $t_{m,p}$ viene dado por:

$$t_{m,p} = \sum_{j=m}^{p-1} \tau_j + t_p \quad \left(0 \le t_p \le \tau_p\right) \tag{1.32}$$

donde τ_j es la duración del potencial E_j (j = 1, 2, ..., p-1).

Por otro lado, la respuesta corriente-potencial viene dada por:

$$\frac{I^{[p],a:b}}{nFA} \begin{cases} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{D_{O}}{\pi}} \left(\sum_{m=1}^{p} \left(c_{O}^{[m],s} - c_{O}^{[m-1],s} \right) \frac{1}{\sqrt{t_{m,p}}} \right) \\ = -\frac{1}{b} \sqrt{\frac{D_{R}}{\pi}} \left(\sum_{m=1}^{p} \left(c_{R}^{[m],s} - c_{R}^{[m-1],s} \right) \frac{1}{\sqrt{t_{m,p}}} \right) \end{cases}$$
(1.33)

donde $c_{O}^{[0],s} = c_{O}^{*}$, $c_{R}^{[0],s} = 0$ y $t_{1,p} = t$. A partir de esta Ec. (1.33), la respuesta voltamperométrica puede ser calculada para cualquier técnica considerada.

1.3. Resultados y discusión

Para el mecanismo general considerado en Ec.(1.4), la respuesta corriente-potencial (Ecs. (1.20), (1.23), y (1.30)- (1.33)) depende de la estequiometría de reacción (*a:b*), la concentración de especie electroactiva inicial (c_o^*), los coeficientes de difusión de la pareja redox (Do y D_R) y del número de electrones transferidos (*n*). En esta sección, se considera el estudio de los casos particulares de estequiometría 2:1 (E-2:1) y 1:2 (E-1:2) mediante NPV, CA, CV y técnicas diferenciales como la SWV. En particular, se analiza la influencia de los coeficientes de difusión, de la escala de tiempo del experimento, y de la concentración inicial sobre la respuesta voltamperométrica de los casos particulares considerados (2:1 y 1:2), en comparación con la respuesta del caso de estequiometría unitaria (E-1:1). Posteriormente, se aborda el análisis cuantitativo, aportándose criterios tanto para la identificación de este tipo de mecanismos como para la determinación de parámetros de interés.

1.3.1. Influencia del coeficiente de difusión de la especie R

En la Figura 1.1, se muestra el efecto de la variación del coeficiente de difusión de la especie R (valores en figura) sobre los voltamperogramas de pulso normal de los casos 2:1 y 1:2 (Fig. 1.1.a y 1.1.b, respectivamente), normalizados con respecto a la corriente límite de una transferencia simple de un electrón $(I/I_{l,c}^{1:1(1e^-)})$, y se comparan con las respuestas correspondientes al caso 1:1 (ver *línea negra* para el 1:1(1e⁻) y *línea gris* para el 1:1(2e⁻)) para coeficientes de difusión iguales (γ =1).

Independientemente de la estequiometría de reacción, se observa que los voltamperogramas se desplazan hacia potenciales más negativos conforme disminuye el valor de D_R [12,13]. Sin embargo, las señales de estequiometría no unitaria no están centradas en el potencial formal (E^{0}) si los coeficientes de difusión de las especies electroactivas son iguales ($\gamma = 1$), a diferencia del caso 1:1, ya que el potencial de onda media depende de la concentración inicial de especie electroactiva (ver Ec. (1.20)). Estos comportamientos se corroboran en la Figura 1.1.c en la que se representa la evolución del potencial de onda media con la variación del coeficiente de difusión de R en términos del valor de γ (ver representaciones de $E_{1/2}$ -ln(γ)).

Capítulo 1



Figura 1.1. Influencia del coeficiente de difusión de la especie R ($D_R = 4x10^{-9}$, 10^{-9} , $2.5x10^{-10}$ m²/s) sobre la respuesta normalizada de NPV ($I/I_{l,c}^{1:1(1e^-)}$, ver Ecs.(1.16)-(1.18)) de los casos 2:1 (ver Fig. 1.1.a) y 1:2 (ver Fig. 1.1. b) y sobre el potencial de onda media ($E_{1/2}$, ver Ecs.(1.20)-(1.27) y Fig. 1.1.c). Como referencia se muestran las curvas del caso 1:1 cuando se transfiere un electrón (1:1(1e⁻), ver *línea negra*) o dos electrones (1:1(2e⁻), ver *línea gris*), considerando γ =1. Curvas NPV: $I_{l,c}^{1:1(1e^-)} = FAD_o c_o^* / \sqrt{\pi D_o t}$. Otras condiciones: $c_o^* = 1mM$, $D_o = 10^{-9} cm^2/s$, T=298.15K.

Por otro lado, se observa que ni la forma ni la corriente límite de las respuestas NPV están afectadas por la variación del valor de D_R . En particular, se aprecia que las curvas de los casos particulares 2:1 y 1:2 son siempre menos pronunciadas que las correspondientes al caso 1:1 si se transfieren dos electrones, y más si se compara con el caso en el que se transfiere un único electrón. Además, la corriente límite del caso 2:1 es equivalente a la del caso 1:1 al transferirse un electrón, mientras que la del caso 1:2 es idéntica a la de la transferencia simple de dos electrones, ya que se transfiere el mismo número de electrones por molécula de especie O reducida.

Estos comportamientos descritos en NPV se aprecian de forma análoga en las correspondientes respuestas en voltamperometría cíclica (CV, ver Figuras 1.2.a y 1.2.b) y en voltamperometría de onda cuadrada (SWV, ver Figuras 1.2.c y 1.2.d) mostradas en la Figura 1.2. Así, se observa que las señales se desplazan hacia potenciales más negativos al disminuir el coeficiente de la especie R. Además, se aprecia también que la separación

entre el pico de ida y el pico de vuelta en CV (ΔE_{p-p}^{CV}) y la semianchura de pico en SWV $(W_{1/2})$ tienen valores intermedios entre los correspondientes al caso 1:1 cuando se transfiere un electrón (1:1(1e⁻)) y al correspondiente a la transferencia de dos electrones (1:1(2e⁻)). Las corrientes de pico del caso 2:1 son comparables a las de una transferencia simple de un electrón $(I_{p,2:1}^{CV} \ge I_{p,1:1(1e^{-})}^{CV})$, mientras que las del caso 1:2 son similares a las de la transferencia de 2 electrones $(I_{p,1:2}^{CV} \le I_{p,1:1(2e^{-})}^{CV})$.



Figura 1.2. Influencia del coeficiente de difusión de la especie R (D_R: 4x10⁻⁹, 10⁻⁹, 2.5x10⁻¹⁰m²/s) sobre las respuestas CV (Figs. 1.2.a y 1.2.b) y SWV (Figs. 1.2.c y 1.2.d). Como referencia se muestran también las curvas del caso 1:1 cuando se transfiere un electrón (1:1(1e⁻), ver *línea negra*) o dos electrones (1:1(2e⁻), ver *línea gris*), considerando γ =1. Curvas CV (ver Ecs.(1.30)-(1.33) y [12]): $\psi^{CV} = I^{CV} / (FADc_o^* \sqrt{D_o a})$, v = 100mV/s, $|\Delta E^{CV}| = 0.01$ mV y a =Fv/RT. Curvas SWV (ver Ecs.(1.30)-(1.33) y [12]): $\psi^{SWV} = \Delta I^{SWV} / \Delta I_{p,E(1e^-)}^{SWV}$, $f_{SW} = 10$ Hz, $E_{SW} = 5$ mV y $|\Delta E_{st}^{SW}| = 2.5$ mV. Otras condiciones como en Figura 1.1.

1.3.2. Efecto de la velocidad y de la frecuencia sobre las respuestas en CV y SWV

En la Figura 1.3, se muestra la influencia de la velocidad de barrido (ver Figs. 1.3.a y 1.3.b, valores indicados en gráficas) sobre las respuestas en CV y de la frecuencia (ver Figs. 1.3.c y 1.3.d, valores indicados en gráficas) sobre las respuestas SWV de los casos 2:1 (ver Figs. 1.3.a y 1.3.c) y 1:2 (ver Figs. 1.3.b y 1.3.d).



Figura 1.3. Influencia de la velocidad de barrido (ver Figs. 1.3.a y 1.3.b, *v* (mV/s): 25, 100 y 250) y de la frecuencia (ver Figs. 1.3.c y 1.3.d, *f* (s⁻¹):5, 10, 25) sobre las respuestas CV y SWV, respectivamente, de los casos 2:1 (ver Figs. 1.3.a y 1.3.c) y 1:2 (ver Figs. 1.3.b y 1.3.d). Curvas CV (ver Ecs.(1.30)-(1.33) y [12]): $|\Delta E^{cv}| = 0.01 \text{ mV}$. Curvas SWV (ver Ecs.(1.30) -(1.33) y [12]): $E_{sw} = 5 \text{ mV}$ y $|\Delta E^{sw}_{st}| = 2.5 \text{ mV}$.

De forma similar a una transferencia simple de estequiometría unitaria, se observa que la forma y la posición de la señal son independientes de la velocidad en CV y de la frecuencia en SWV (por ejemplo, la separación pico a pico en CV (ΔE_{p-p}^{CV}) es siempre de 45mV, mientras que la semianchura de pico en SWV $(W_{1/2})$ es mayor o equivalente 67.5 mV, (este último valor es el que se obtiene por voltamperometría derivativa (DV), el cual se alcanza en SWV si la amplitud utilizada es suficientemente baja: $E_{sw} \leq 5mV$). Además, se aprecia también la existencia de un isopunto (es decir, punto de corte de curvas CV a diferentes velocidades) a corriente nula, independientemente de la estequiometría a:b [12,13].

1.3.3. Influencia de la concentración inicial de especie O

En esta subsección, se considera el estudio de la influencia de la concentración inicial de especie electroactiva O (c_o^*) sobre la respuesta electroquímica de los casos 2:1 y 1:2, mostrándose en la Figura 1.4 los voltamperogramas normalizados de NPV (ver Figura 1.4.a y 1.4.b para los casos 2:1 y 1:2, respectivamente) al variar el valor de c_o^* (indicados en la figura), considerando en todos los casos coeficientes de difusión iguales (γ =1) y comparándose nuevamente con el caso de estequiometría unitaria para n=1 y n=2.



Figura 1.4. Influencia de la concentración inicial de especie O ($c_o^* = 0.1, 1, 10$ mM) sobre la respuesta NPV normalizada ($I/I_{l,c}^{1:1(1e^-)}$) de los casos 2:1 (ver Fig. 1.4.a) y 1:2 (ver Fig. 1.4.b) y sobre el potencial de onda media ($E_{1/2}$, ver Fig. 1.4.c). Curvas NPV: $I_{l,c}^{1:1(1e^-)} = FAD_o c_o^* / \sqrt{\pi D_o t}$. Otras condiciones como en Figura 1.1.

Independientemente de la estequiometría de reacción a:b, la posición de las curvas NPV está afectada significativamente por la concentración inicial de especie O si los coeficientes a y b son distintos, diferenciándose claramente del caso 1:1 cuya posición es

independiente del valor de c_o^* . En relación con el caso 2:1, las respuestas NPV se desplazan hacia potenciales más positivos al aumentar c_o^* , mientras que se aprecia la tendencia opuesta para el caso 1:2. Esto implica que los tres casos (2:1, 1:2 y 1:1) pueden ser claramente identificados mediante experimentos en los que se modifique el valor de c_o^* . Estos efectos también se pueden corroborar en la Figura 1.4.c, en donde se muestra la evolución del potencial de onda media con la concentración de especie O (ver curvas $E_{1/2}-ln(c_o^*)$), y en la Figura 1.5 en donde se muestra la evolución de los voltamperogramas cíclicos (Figs. 1.5.a y 1.5.b) y de onda cuadrada (Figs. 1.5.c y 1.5.d) correspondientes a los casos 2:1 y 1:2 para los distintos valores de c_o^* considerados en la Figura 1.4.



Figura 1.5. Influencia de la concentración inicial de especie O ($c_o^* = 0.1, 1, 10 \text{ mM}$) sobre las respuestas CV (Figs. 1.2.a y 1.2.b) y SWV (Figs. 1.2.c y 1.2.d). Como referencia se muestran también las curvas del caso 1:1 cuando se transfiere un electrón (1:1(1e⁻), ver *línea negra*) o dos electrones (1:1(2e⁻), ver *línea gris*), considerando $\gamma = 1$. Curvas CV (ver Ecs.(1.30)-(1.33) y [12]): $\psi^{cv} = I^{cv} / (FADc_o^* \sqrt{D_o a}), v = 100 \text{mV/s}, a = Fv/\text{RT}$. Curvas SWV (ver Ecs.(1.30)-(1.33) y [12]): $\psi^{swv} = \Delta I^{swv} / \Delta I_{p,E(1e^-)}^{swv}, E_{sw} = 5 \text{ mV}$ y $|\Delta E_{st}| = 2.5 \text{ mV}$. Otras condiciones como en Figura 1.2.

1.3.4. Análisis cuantitativo: Elucidación de la estequiometría O:R

Como se ha indicado previamente al analizar las distintas influencias, los casos 2:1 y 1:2 se pueden distinguir claramente considerando la evaluación de la corriente límite catódica $(I_{l,c}^{Mec.} / I_{l,c}^{\text{L1(1e}^{-})})$, la cual refleja el número de electrones que se transfiere por molécula de O reducida (n_{app}) , así como mediante experiencias en las que se varíe la concentración inicial de especie electroactiva. Tomando como referencia este último criterio, la señal se desplaza hacia potenciales más negativos al aumentar el valor de c_o^* para el caso 2:1, mientras que se espera el comportamiento opuesto para el caso 1:2.

Además, se han deducido también criterios para distinguir estos mecanismos de reacción (2:1 y 1:2) de los correspondientes a una transferencia 1:1 a partir de la separación pico a pico en CV (casos 2:1 y 1:2 con $\Delta E_{p-p}^{CV} = 45mV$) o de la semianchura en SWV (casos 2:1 y 1:2 $W_{1/2} \ge 67.5mV$). Todos los criterios de identificación deducidos se han recopilado en la Tabla 1.I:

Mecanismo (Mec.)	$n_{ap} = I_{l,c}^{Mec.} / I_{l,c}^{1:1(1e^{-})}$	$I_{f,p}^{CV}$	$\Psi_{f,p}^{CV} = \frac{I_{f,p}^{CV}}{FAc_o^* \sqrt{D_o a}}$	ΔE_{p-p}^{CV} (mV)	$W_{1/2}$ (mV)	Desplazamiento de E_m^{CV} / $E_{1/2}$ al aumentar c_o^*
2:1	1		0.4995	≈ 45mV	≳ 67.5mV	Hacia potenciales negativos
1:1 (1e ⁻)		1/2	0.4463	≈ 57mV	≥ 90mV	Independiente
1:1 (2e ⁻)	2	$\alpha v^{1/2}$	1.2623	≈ 30mV	$\gtrsim 45 \mathrm{mV}$	Independiente
1:2	2		1.0867	≈ 45mV	≥ 67.5mV	Hacia potenciales positivos

Tabla 1.I. Recopilación de criterios de identificación para distinguir los casos 2:1 y 1:2 del caso de estequiometría unitaria (1:1-1e⁻ y 1:1-2e⁻).

Tras identificar el mecanismo en cuestión, la determinación de parámetros de interés (tales como los coeficientes de difusión) se puede abordar comparando la evolución de la posición de la señal con Ec. (1.20) (o Ec. (1.27) para 2:1 y 1:2), recomendándose la utilización de técnicas diferenciales como la SWV, a diferentes concentraciones iniciales de especie electroactiva, complementándose con la comparativa de la corriente límite obtenida por CA con Ecs. (1.19) (o Ecs. (1.26)). Otra opción es analizar la respuesta voltamperométrica en su conjunto con las Ecs. (1.30)-(1.33).

1.4. Apéndice 1.A

1.4.1. Aplicación de dos pulsos secuenciales

1.4.1.1. Problema general (a:b)

Si se considera la aplicación de un segundo potencial E_2 al sistema de estudio (sin permitir que se recupere el equilibrio) durante un tiempo t_2 ($0 \le t_2 \le \tau_2$), introduciendo la siguiente variable:

$$s_{i,2} = \frac{X}{2\sqrt{D_i t_2}}$$
; $i = O, R$ (1.A.1)

el problema correspondiente a la Ec. (1.4) viene dado ahora por:

$$\frac{d^{2}c_{O}^{[2]}}{ds_{O,2}^{2}} + 2s_{O,2}^{2}\frac{dc_{O}^{[2]}}{ds_{O,2}} = 0$$

$$\frac{d^{2}c_{R}^{[2]}}{ds_{R,2}^{2}} + 2s_{R,2}^{2}\frac{dc_{R}^{[2]}}{ds_{R,2}} = 0$$
(1.A.2)

$$t_2 = 0, \ s_{i,2} \to \infty \ (i \equiv O, R): \ c_O^{[2]} = c_O^{[1]}, \ c_R^{[2]} = c_R^{[1]}$$
(1.A.3)

$$t > 0, \ s_{i,2} = 0 \ (i = O, R): \quad \frac{\sqrt{D_o}}{a} \left(\frac{dc_o^{[2]}}{ds_{o,2}}\right)_{s_{o,2}=0} = -\frac{\sqrt{D_R}}{b} \left(\frac{dc_R^{[2]}}{ds_{R,2}}\right)_{s_{R,2}=0}$$
(1.A.4)

$$\left(c_{O}^{[2],s}\right)^{a} = e^{\eta^{[2]}} \left(c_{R}^{[2],s}\right)^{b}$$
 (1.A.5)

donde $c_0^{[1]}$ y $c_R^{[1]}$ son los correspondientes perfiles de concentración al final del primer pulso (Ecs.(1.16)-(1.17)) y η_2 :

$$\eta^{[2]} = \frac{F}{RT} \left(E^{[2]} - E^{0'} \right) \tag{1.A.6}$$

Teniendo en cuenta la linealidad del operador difusivo, las soluciones del problema descrito por Ecs.(1.A.2)-(1.A.5) pueden escribirse como:

$$c_{O}^{[2]}(\mathbf{x},t) = c_{O}^{[1]}(\mathbf{x},t) + \tilde{c}_{O}^{[2]}(\mathbf{x},t_{2})$$

$$c_{R}^{[2]}(\mathbf{x},t) = c_{R}^{[1]}(\mathbf{x},t) + \tilde{c}_{R}^{[2]}(\mathbf{x},t_{2})$$
(1.A.7)
donde $\tilde{c}_{O}^{[2]}(\mathbf{x},\mathbf{t}_{2})$ y $\tilde{c}_{R}^{[2]}(\mathbf{x},\mathbf{t}_{2})$ son las soluciones parciales *desconocidas*, siendo las soluciones del problema descrito por Ecs. (1.A.2)-(1.A.5) pero considerando que sus valor en el seno de la disolución es nulo:

$$\frac{d^{2}\tilde{c}_{O}^{[2]}}{ds_{O,2}^{2}} + 2s_{O,2}^{2}\frac{d\tilde{c}_{O}^{[2]}}{ds_{O,2}} = 0$$

$$\frac{d^{2}\tilde{c}_{R}^{[2]}}{ds_{R,2}^{2}} + 2s_{R,2}^{2}\frac{d\tilde{c}_{R}^{[2]}}{ds_{R,2}} = 0$$
(1.A.8)

$$t_2 = 0, \ s_{i,2} \to \infty \ (i \equiv O, R): \quad \tilde{c}_O^{[2]} = 0, \quad \tilde{c}_R^{[2]} = 0$$
 (1.A.9)

$$t_2 > 0, \ s_{i,2} = 0 \ (i = O,R): \quad \frac{\sqrt{D_O}}{a} \left(\frac{d\tilde{c}_O^{[2]}}{ds_{0,2}}\right)_{s_{O,2}=0} = -\frac{\sqrt{D_R}}{b} \left(\frac{d\tilde{c}_R^{[2]}}{ds_{R,2}}\right)_{s_{R,2}=0} (1.A.10)$$

$$\left(\tilde{c}_{\rm O}^{[2],s} + c_{\rm O}^{[1],s}\right)^a = e^{\eta^{[2]}} \left(\tilde{c}_R^{[2],s} + c_{\rm R}^{[1],s}\right)^b \tag{1.A.11}$$

donde $c_0^{[1],s}$ y $c_R^{[1],s}$ son las concentraciones superficiales al final del primer pulso, las cuales son independientes del tiempo (ver Ecs. (1.21) y (1.22)). Así, el problema en términos de las incógnitas $\tilde{c}_0^{[2],s}$ y $\tilde{c}_R^{[2],s}$ (Ecs. (1.A.8)-(1.A.11)) es equivalente al correspondiente al primer potencial (Ecs. (1.12)-(1.15)), con la excepción de los términos constantes $c_0^{[1],s}$ y $c_R^{[1],s}$ en las condiciones superficiales (Ec. (1.A.11)). Por tanto, las soluciones del problema dado por Ecs. (1.A.8)-(1.A.11) (es decir, las de $\tilde{c}_0^{[2],s}$ y $\tilde{c}_R^{[2],s}$) tienen que tener la siguiente forma:

$$\tilde{c}_{O}^{[2]}(x,t_{2}) = \tilde{c}_{O}^{[2],s} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{O}t_{2}}}\right)$$

$$\tilde{c}_{R}^{[2]}(x,t_{2}) = \tilde{c}_{R}^{[2],s} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{R}t_{2}}}\right)$$
(1.A.12)

de modo que, teniendo en cuenta que $\tilde{c}_i^{[2],s} = c_i^{[2],s} - c_i^{[1],s}$ (ver Ec. (1.A.7)), las soluciones completas al problema original son:

$$c_{O}^{[2]}(x,t) = c_{O}^{*} + \left(c_{O}^{[1],s} - c_{O}^{*}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{O}t}}\right) + \left(c_{O}^{[2],s} - c_{O}^{[1],s}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{O}t_{2}}}\right) \\ c_{R}^{[2]}(x,t) = c_{R}^{[1],s} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{R}t}}\right) + \left(c_{R}^{[2],s} - c_{R}^{[1],s}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{R}t_{2}}}\right)$$
(1.A.13)

donde $t = \tau_1 + t_2$, con τ_1 siendo la duración del primer pulso. Así, la corriente al aplicar el segundo pulso viene dado por:

$$\frac{\mathbf{I}^{[2]}}{nFA} = \frac{D_{\rm O}}{a} \left(\frac{c_{\rm O}^* - c_{\rm O}^{[1],s}}{\sqrt{\pi D_{\rm O} t}} + \frac{c_{\rm O}^{[1],s} - c_{\rm O}^{[2],s}}{\sqrt{\pi D_{\rm O} t_2}} \right)$$
(1.A.14)

1.4.1.2. Soluciones particulares para estequiometrías 2:1 y 1:2 para técnicas de doble pulso

Para los casos de estequiometrías 2:1 y 1:2, se pueden obtener soluciones explícitas para las concentraciones superficiales y para la corriente. Así, se puede deducir la siguiente relación considerando las Ecs. (1.21), (1.22) (1.A.10) y (1.A.12):

$$b\sqrt{D_{\rm O}}\tilde{c}_{\rm O}^{[2],\rm s} + a\sqrt{D_{\rm R}}\tilde{c}_{\rm R}^{[2],\rm s} = 0$$
 (1.A.15)

que, en combinación con la condición Nernstiana (Ec. (1.A.11)), nos permite obtener las siguientes expresiones para las soluciones parciales de la especie O para el caso 2:1

$$\tilde{c}_{O,2:1}^{[2],s} = \frac{2c_{O}^{[1],s} + \frac{\gamma}{2}e^{\eta^{[2]}} - \sqrt{\left(2c_{O}^{[1],s} + \frac{\gamma}{2}e^{\eta^{[2]}}\right)^{2} - 4c_{O}^{[1],s}\left(c_{O}^{[1],s} + \gamma e^{\eta^{[2]}}\right) + 4e^{\eta^{[2]}}\left(\gamma c_{O}^{*}\right)}{2}$$
(1.A.16)

y estas otras para el caso 1:2

$$\tilde{\mathbf{c}}_{\mathrm{O},1:2}^{[2],s} = \frac{1 + 8\gamma e^{\eta^{[2]}} \left(\mathbf{c}_{\mathrm{O}}^{*} - \mathbf{c}_{\mathrm{O}}^{[1],s}\right) - \sqrt{1 + 16\gamma^{2} \mathbf{c}_{\mathrm{O}}^{*} e^{\eta^{[2]}}}{2}$$
(1.A.17)

donde los valores de $c_{0,2:1}^{[1],s}$ y $c_{0,1:2}^{[1],s}$ están dados en Ecs. (1.21) y (1.22). Posteriormente, se pueden hallar las soluciones parciales para la especie R si se sustituyen estos valores en Ec.(1.A.15).

A continuación, a partir de las Ecs. (1.A.7) y (1.A.16) o (1.A.17), se pueden deducir las siguientes soluciones para las concentraciones superficiales de las especies redox en el segundo pulso de potencial aplicado:

$$c_{O,2:1}^{[2],s} = \frac{\sqrt{\gamma^{2}e^{2\eta^{[2]}} + 8\gamma e^{\eta^{[2]}}c_{O}^{*} - \gamma e^{\eta^{[2]}}}}{4}$$

$$c_{R,2:1}^{[2],s} = \frac{\gamma}{2} \left(c_{O}^{*} - c_{O,2:1}^{[2],s} \right)$$

$$c_{O,1:2}^{[2],s} = c_{O}^{*} + \frac{1 - \sqrt{1 + 16\gamma^{2}e^{\eta^{[2]}}c_{O}^{*}}}{8\gamma^{2}e^{\eta^{[2]}}}$$

$$c_{R,1:2}^{[2],s} = 2\gamma \left(c_{O}^{*} - c_{O,1:2}^{[2],s} \right)$$

$$(1.A.19)$$

De este modo, se confirma que las concentraciones superficiales son independientes del tiempo y sólo están determinadas por el potencial aplicado durante el segundo pulso, hecho que implica que el principio de superposición sea aplicable. Además, a partir de estas ecuaciones (Ecs. (1.A.18) y (1.A.19)), se deriva que la relación entre las concentraciones superficiales indicada para el primer pulso (ver Ec. (1.17)), se cumple también en el segundo pulso:

$$b\sqrt{D_{\rm O}}c_{\rm O}^{[2],s} + a\sqrt{D_{\rm R}}c_{\rm R}^{[2],s} = b\sqrt{D_{\rm O}}c_{\rm O}^*$$
(1.A.20)

Finalmente, sustituyendo las expresiones de las concentraciones superficiales del primer (Ecs. (1.21) y (1.22)) y del segundo pulso (Ecs. (1.A.16) y (1.A.17)) en la Ec. (1.A.14), se puede calcular la respuesta voltamperométrica correspondiente a la aplicación de este último pulso.

1.4.2. Técnicas de multipulso. Soluciones para estequiometrías 2:1 y 1:2

Si se asume la aplicación de una secuencia de potenciales $(E_1, E_2, E_3, ..., E_p)$, el problema relativo al pulso E_p es formalmente equivalente e independiente a los problemas análogos definidos en Ecs. (1.A.8)-(1.A.11). Así, considerando que las soluciones de los perfiles de concentración de las especies electroactivas vienen dadas por combinaciones lineales de la forma:

$$c_{O}^{[p]}(\mathbf{x},t) = c_{O}^{[1]}(\mathbf{x},t) + \sum_{m=2}^{p} \tilde{c}_{O}^{[m]}(\mathbf{x},t)$$

$$c_{R}^{[p]}(\mathbf{x},t) = c_{R}^{[1]}(\mathbf{x},t) + \sum_{m=2}^{p} \tilde{c}_{R}^{[m]}(\mathbf{x},t)$$

$$(1.A.21)$$

aplicando el principio de inducción simple, las expresiones de los perfiles de concentración en el pulso aplicado E_p , pueden ser generalizadas como:

$$c_{O}^{[p]}(x,t) = c_{O}^{*} + \left(c_{O}^{[I],s} - c_{O}^{*}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_{O}t}}\right) + \sum_{m=2}^{p} \left(c_{O}^{[m],s} - c_{O}^{[m-I],s}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_{O}t_{m,p}}}\right) \\ c_{R}^{[p]}(x,t) = c_{R}^{*} + \left(c_{R}^{[I],s} - c_{R}^{*}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_{R}t}}\right) + \sum_{m=2}^{p} \left(c_{R}^{[m],s} - c_{R}^{[m],s}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_{R}t_{m,p}}}\right) \right\}$$
(1.A.22)

donde $t_{m,p}$ viene dado en Ec.(1.32). Así, la corriente en el pulso *p* y, por tanto la respuesta voltamperométrica para cualquier técnica de multipulso, puede ser calculada como:

$$\frac{I^{[p], a:b}}{nFA} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{D_{\rm O}}{\pi}} \left(\sum_{\rm m=1}^{p} \left(c_{\rm O}^{[m], \rm s} - c_{\rm O}^{[m-1], \rm s} \right) \frac{1}{\sqrt{t_{\rm m,p}}} \right)$$
(1.A.23)

donde $c_{O}^{[0],s} = c_{O}^{*}$, $t_{1,p}$ equivale al tiempo total del experimento ($t_{1,p} = t$) y las concentraciones superficiales vienen dadas por Ecs. (1.30) y (1.31).

1.5. Fuentes y bibliografía

- [1] A. Jaworski, M. Donten, Z. Stojek, J.G. Osteryoung, Anal. Chem. 71 (1999) 243–246. doi:10.1021/ac9804240.
- [2] X. Jiao, C. Batchelor-McAuley, E. Kätelhön, J. Ellison, K. Tschulik, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 9402–9410. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01864.
- [3] G. Dryhurst, P.J. Elving, Anal. Chem. 39 (1967) 606–615. doi:10.1021/ac60250a014.
- [4] O. V. Klymenko, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 571 (2004) 207–210. doi:10.1016/j.jelechem.2004.05.011.
- [5] C.L. Bentley, A.M. Bond, A.F. Hollenkamp, P.J. Mahon, J. Zhang, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 22439–22449. doi:10.1021/jp506990e.
- [6] B. Bennett, J. Chang, A.J. Bard, Electrochim. Acta. 219 (2016) 1–9. doi:10.1016/j.electacta.2016.09.129.
- [7] J. Heyrovsky, J. Kuta, *Principles of Polarography*, Elsevier, 1965. doi:10.1016/C2013-0-10851-3.
- [8] M.S. Shuman, Anal. Chem. 41 (1969) 142–146. doi:10.1021/ac60270a014.
- [9] J. Galvez, J. Albadalejo, A. Molina, Polarografía DC: Curvas corriente-potencial de procesos de electrodo con ordenes de reaccion electroquimicos diferentes a la unidad, An. Quim. 83 (1987) 577–585.
- [10] A. Jaworski, Z. Stojek, J.G. Osteryoung, J. Electroanal. Chem. 558 (2003) 141– 153. doi:10.1016/S0022-0728(03)00389-9.
- [11] A. Molina, C. Serna, L. Camacho, J. Electroanal. Chem. 394 (1995) 1–6. doi:10.1016/0022-0728(95)04005-9.
- [12] Á. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [13] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, New York, 2001.

Capítulo 2. Estudio de múltiples transferencias de carga acopladas a una o más reacciones químicas en equilibrio. Mecanismo Cuadrado Extendido

2.1. Introducción

Este capítulo se centra en el estudio de procesos de transferencias multielectrónicas, las cuales se pueden encontrar en un gran número de procesos fundamentales tanto biológicos como industriales [1–4], pudiendo estar o no acopladas a otras transformaciones químicas tales como protonaciones [5–7], complejaciones [8,9] o asociaciones iónicas [10,11]. Además, el comportamiento electroquímico está definido por la estabilidad de los diferentes estados de oxidación, que puede estar significativamente influida por dichos procesos acoplados. Por tanto, su estudio y control es relevante en diferentes áreas como, por ejemplo, la electrocatálisis, en donde pueden afectar a la eficiencia del catalizador molecular [11–14].

$$\begin{array}{c} O_{0} + e^{-} \xleftarrow{E_{1,0}^{0'}} O_{1} + e^{-} \xleftarrow{E_{2,0}^{0'}} O_{2} \cdots \xleftarrow{E_{k,0}^{0'}} O_{k} \\ K_{o_{0},1} & \downarrow + L & K_{o_{1},1} & \downarrow + L & K_{o_{2},1} & \downarrow + L & K_{o_{k},1} & \downarrow + L \\ O_{0}L + e^{-} \xleftarrow{E_{1,1}^{0'}} O_{1}L + e^{-} \xleftarrow{E_{2,1}^{0'}} O_{2}L \cdots \xleftarrow{E_{k,1}^{0'}} O_{k}L \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ K_{o_{0},h} & \downarrow + L & K_{o_{1},h} & \downarrow + L & K_{o_{2},h} & \downarrow + L & K_{o_{k},h} & \downarrow + L \\ O_{0}L_{h} + e^{-} \xleftarrow{E_{1,h}^{0'}} O_{1}L_{h} + e^{-} \xleftarrow{E_{2,h}^{0'}} O_{2}L_{h} \cdots \xleftarrow{E_{k,h}^{0'}} O_{k}L_{h} \end{array}$$

Esquema 2.I. Mecanismo cuadrado extendido asumiendo k etapas electroquímicas y h etapas químicas en equilibrio.

En primer lugar, se considera el estudio teórico del Esquema 2.I, denominado *mecanismo cuadrado extendido* [5,15,16], en el que se producen múltiples transferencias electrónicas reversibles (hasta k electrones transferidos) acopladas o no a equilibrios químicos (hasta h equilibrios posibles por estado de oxidación). Se desarrolla una teoría analítica general para el estudio de la respuesta voltamperométrica correspondiente a este mecanismo, obteniéndose una expresión analítica, explícita, simple y general cualquiera que sea el número de electrones transferidos y de equilibrios químicos acoplados, la

geometría del electrodo de trabajo y la técnica voltamperométrica empleada: Voltamperometría de Doble Pulso Diferencial (DDPV, de las siglas en inglés *differential doublé pulse voltammetry*), Cíclica (CV) y de Onda Cuadrada (SWV). La expresión general se particulariza a diferentes casos límite derivados del Esquema 2.I (mecanismos E, EC_{Eq}, C_{Eq}E, EE, EC_{Eq}Ec...) y a los casos particulares en los que existen centros idénticos e independientes de actividad redox [17,18] o química [16,19], los cuales se pueden caracterizar en función del número de centros reactivos totales, de un potencial formal intrínseco y de una constante de equilibrio intrínseca. Se estudia la influencia de la geometría del electrodo (incluyéndose arrays de microelectrodos) y, por tanto, del transporte de materia, así como de los equilibrios químicos acoplados sobre la respuesta voltamperométrica. Respecto a los posibles equilibrios químicos acopladas, se proponen también protocolos para la detección y cuantificación de la especiación química de los diferentes estados de oxidación, determinándose las correspondientes constantes de equilibrio y estequiometrías de reacción.

Como aplicación de estos resultados teóricos, se aborda el estudio experimentalcomputacional de la influencia de la asociación iónica de diferentes cationes monovalentes (X⁺: tetrametilamonio (TMA⁺) litio (Li⁺) y sodio (Na⁺)) sobre la electrorreducción del α -fosfopolioxowolframato de tipo Keggin, [PW₁₂O₄₀]³⁻(PW³⁻), un cluster aniónico metal-óxido dentro de la familia conocida como polioxometalatos (POMs) que poseen propiedades electrónicas de gran interés en diferentes ámbitos, entre los que destaca el área de la electrocatálisis [14,20–22] ya que presentan múltiples transferencias electrónicas reversibles sin alterarse drásticamente [20,23]. Además, las propiedades redox (E^{0'}) de estas moléculas pueden ser variadas mediante modificaciones de su estructura, de su composición elemental o de la composición del medio electrolítico [12,13,24,25], como se muestra en este capítulo (ver también Ref. [26]).

La estabilidad relativa en disolución de la especie PW³⁻ y de sus formas reducidas (PW⁴⁻ y PW⁵⁻) se estudia en presencia de los diferentes cationes monovalentes (X⁺) a diferentes concentraciones se evalúa mediante medidas de SWV (tanto con macroelectrodos como con microelectrodos), complementadas por medidas conductimétricas y cálculos de teoría del densidad del funcional (DFT, de las siglas en inglés *Density Functional Theory*). En concreto, se analiza el desplazamiento de la posición de los picos de los voltamperogramas SWV con la concentración de los

diferentes cationes, ya que refleja la influencia significativa de los equilibrios químicos relacionados con la asociación iónica sobre las transferencias electrónicas, observándose que dependen de la naturaleza del catión y del estado de oxidación del PW. La combinación del análisis electroquímico y de los cálculos DFT aporta una visión consistente sobre los factores fisicoquímicos clave y de las estequiometrias catión:anión para los diferentes estados de oxidación del PW así como los correspondientes valores de constantes de asociación.

2.2. Mecanismo Cuadrado Extendido. Teoría

En el "mecanismo cuadrado extendido" presentado en el Esquema 2.I, se considera que una especie oxidada (O₀) puede participar hasta en *k*-transferencias de carga reversibles con potenciales formales ($E_{1,0}^{0'}, E_{2,0}^{0'}, ..., E_{k,0}^{0'}$) y, las correspondientes especies electroactivas (O₀, O₁,...O_k) también pueden estar involucradas hasta en *h*-equilibrios químicos en disolución, caracterizados por la correspondiente constante de equilibrio *condicional* ($K_{o_{i},j}$).

$$O_{i}L_{j'-1} \xrightarrow{+L} O_{i}L_{j'} : K_{O_{i},j'} = \frac{c_{O_{i}L_{j'}}^{eq}(q,t)}{c_{O_{i}L_{j'-1}}^{eq}(q,t)} \begin{cases} i = 0, 1, ..., k \\ j' = 1, 2, ..., h \end{cases}$$
(2.1)

En el Esquema 2.I se asume que la especie involucrada L es electroinactiva y está presente en disolución con una concentración constante, ya sea porque la solución está tamponada (ej.: protones) o porque se halle en gran exceso con respecto a las especies electroactivas (>10c_T^{*}, siendo c_T^{*} la concentración total de especies electroactivas). Conviene resaltar que el Esquema 2.I describe un gran número de situaciones particulares (ver Sección 2.2.2.2), ya que es posible considerar cualquier número de transferencias electrónicas (variando el valor de k) y de equilibrios químicos acoplados (variando el valor de h) con sus correspondientes constantes de equilibrio (por ejemplo, un mecanismo C_{eq}E corresponde a la situación: k = h = 1 y $K_{o_{r,1}} \rightarrow 0$).

2.2.1. Planteamiento del problema

Se considera que todas las especies electroactivas son solubles en la disolución y están sometidas únicamente al transporte por difusión, siendo sus coeficientes de difusión idénticos (*D*), y que inicialmente sólo están presentes las especies con el mayor grado de oxidación (O₀, O₀L₁, O₀L₂ ...). En estas condiciones, al aplicar un potencial constante, $E^{[1]}$, a un electrodo de trabajo de geometría, *G*, el problema viene definido por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales

$$\hat{\delta}_{G} c_{O_{i}L_{j}}^{[1]}(q,t) = \Upsilon_{O_{i}L_{j}} \begin{cases} i \equiv 0, 1, ..., k-1, k \\ j \equiv 0, 1, ..., h-1, h \end{cases}$$
(2.2)

donde q y t se corresponden con las coordenadas espaciales y temporales, respectivamente, $\hat{\delta}_{G}$ es el operador difusivo para una geometría concreta [27–30], mostrándose en la siguiente tabla las expresiones del operador para diferentes geometrías,

Geometría del Electrodo	Operador Difusivo $\hat{\delta}_{G}$	
Plana	$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) - D\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)$	
Esférica	$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) - D\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)$	
Cilíndrica	$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) - D\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)$	
Disco	$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) - D\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$	
Banda	$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) - D\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$	

Tabla 2.1. Expressiones de los operadores de difusión para el transporte de masa descrito por la segunda ley de Fick [27–30]. $x \equiv$ distancia a la superficie; $r_s \equiv$ distancia al centro de la (hemi)esfera; $r_c \equiv$ distancia al centro del disco de la base del cilindro; $r_d \equiv$ distancia al centro del disco; .

y $\Upsilon_{o_i L_j}$ corresponde a la suma de términos cinéticos de todas las reacciones químicas homogéneas en las que participa esa especie concreta (O_iL_j), incluyendo reacciones redox cruzadas de desproporción-comproporcionación (DISP-COMP, proviene del inglés *disproportion-comproportion*), las cuales no se muestran en el Esquema 2.I [28,31,32].

Las soluciones del sistema (2.2) deben cumplir las siguientes condiciones de contorno,

$$t = 0, q \ge q^{s} \begin{cases} c_{O_{0}L_{j}}^{[1]}(q,t) = c_{O_{0}L_{j}}^{*} \\ t > 0, q \to \infty \end{cases} c_{O_{i}L_{j}}^{[1]}(q,t) = 0; i \ge 1 \end{cases} j \equiv 0, 1, ..., h$$
(2.3)

 $t > 0, q = q^{s}$:

$$\sum_{i=0}^{k} D\left(\frac{\partial c_{O,L_{j}}^{[1]}(q,t)}{\partial q_{N}}\right)_{q=q^{S}} = 0; \quad j = 0, 1, ..., h$$
(2.4)

$$\mathbf{c}_{O_{n-1}L_{j}}^{[1],s} = \mathbf{c}_{O_{n}L_{j}}^{[1],s} e^{\eta_{n,j}^{[1]}} ; \quad \begin{cases} n = 1, 2, \dots, k - 1, k \\ j = 0, 1, \dots, h - 1, h \end{cases}$$
(2.5)

donde $\eta_{n,j}^{[1]}$ vienen definidos por

$$\eta_{n,j}^{[1]} = \frac{F}{RT} (E^{[1]} - E_{n,j}^{0'}) \quad \begin{cases} n = 1, 2, \dots, k - 1, k \\ j = 0, 1, \dots, h \end{cases}$$
(2.6)

 $q_{\rm N}$ es la coordenada normal a la superficie del electrodo, $q^{\rm S}$ es el valor de la(s) coordenada(s) en la superficie del electrodo, $c_{{\rm O}_i{\rm L}_j}^{[1],s}$ es la concentración superficial de la especie O_iL_j, $E_{n,j}^{0'}$ es el potencial formal de la transferencia del electrón *n* entre la pareja redox O_{n-1}L_j / O_nL_j, y F, R y T tienen sus significados usuales. Nótese que, en estas condiciones, la concentración total de todas las especies redox permanecen constante: $c_T(q,t) = c_T^*$ (ver Ecs. (2.2)-(2.4)).

2.2.2. Resolución del problema para cualquier geometría de electrodo y técnica voltamperométrica. Condiciones de Equilibrio/Labilidad Total

A continuación, se consideran sólo las condiciones en las que las reacciones químicas son mucho más rápidas que el transporte de materia, de modo que las condiciones de equilibrio químico se cumplen en cualquier punto de la disolución e instante de tiempo del experimento (condiciones de equilibrio o de labilidad total), es decir [15,33,34]:

$$\frac{c_{O_{i}L_{j'}}^{eq}(q,t)}{c_{O_{i}L_{j'-i}}^{eq}(q,t)} = K_{O_{i},j'} = K_{O_{i},j'}^{c} c_{L}^{*} \begin{cases} i = 0, 1, ..., k \\ j' = 1, 2, ..., h \end{cases}; \quad \forall q, t$$
(2.7)

donde $K_{O_i,j'}^c$ se corresponde con las correspondientes constantes de equilibrio basadas en concentraciones, y c_L^* es la concentración de especie L.

Con el fin de resolver el problema, es conveniente definir las siguientes variables

$$c_{O_iT} = c_{O_i} + \sum_{j=1}^{h} c_{O_iL_j}; i \equiv 0, 1, ..., k$$
 (2.8)

que se corresponden con pseudoespecies O_iT , cuya concentración es la concentración total de especie en el estado de oxidación *i*. Así, el problema dado por Ecs. (2.2)-(2.5), se convierte en

$$\hat{\delta}_G c_{\mathbf{O},\mathrm{T}}(q,t) = 0 \tag{2.9}$$

$$\begin{array}{c} t = 0, \ q \ge q^{\rm S} \\ t > 0, \ q \to \infty \end{array} \right\} \begin{array}{c} c_{O_0T}^{[1]}(q,t) = c_{\rm T}^* \\ c_{O_iT}^{[1]}(q,t) = 0; \ i \ge 1 \end{array} \right\}$$
(2.10)

 $t > 0, q = q^{s}$

$$\sum_{i=0}^{k} \left(\frac{\partial c_{O_iT}^{[1]}(q,t)}{\partial q_{\rm N}} \right)_{q=q^{\rm S}} = 0$$
(2.11)

$$\mathbf{c}_{O_{n-1}T}^{[1]} = \mathbf{c}_{O_nT}^{[1]} e^{\eta_{app,n}^{[1]}}; \ n = 1, 2, ..., k$$
(2.12)

donde

$$\eta_{app,n}^{[1]} = \frac{F}{RT} (E^{[1]} - E_{app,n}^{0'}); n = 1, 2, ..., k$$
(2.13)

siendo $E_{app,n}^{0'}$ el correspondiente potencial formal *aparente*:

$$E_{app,n}^{0'} = E_{O_n}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \sum_{j=1}^{h} \beta_{O_n,j}}{1 + \sum_{j=1}^{h} \beta_{O_{n-1},j}} \right); n = 1, 2, ..., k$$
(2.14)

y $\beta_{O_i,j}$ las constantes de equilibrio *condicionales* globales de formación de las correspondientes especies $O_i L_j$:

$$\beta_{O_{i},j'} = \prod_{b=1}^{j'} K_{O_{i},b} = \frac{c_{O_{i}L_{j}}^{eq}(q,t)}{c_{O_{i}}^{eq}(q,t)}; \begin{cases} i = 0, 1, \dots, k\\ j' = 1, 2, \dots, h \end{cases}$$
(2.15)

Se demuestra fácilmente que los valores de concentración superficial de las especies $O_i T(c_{O,T}^{[1],s})$ están sólo determinados por el potencial aplicado¹ y vienen definidos por

$$c_{O_{n}T}^{[1],s} = c_{T}^{*} \frac{\prod_{b=n}^{k} e^{\eta_{app,b}^{[1]}}}{1 + \sum_{n=1}^{k} \prod_{b=n}^{k} e^{\eta_{app,b}^{[1]}}}; \quad n=1,2,...,k$$

$$c_{O_{k+1}T}^{[1],s} = c_{T}^{*} \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^{k} \prod_{b=n}^{k} e^{\eta_{app,b}^{[1]}}}$$
(2.16)

y, la corriente puede ser escrita como el producto de una función dependiente del potencial y otra dependiente del tiempo y del tamaño y la forma del electrodo [30,35–37].

En estas condiciones, el principio de superposición puede ser aplicado (ver también Sección 1.2.3 de Capítulo 1), de modo que para cualquier secuencia arbitraria de *N* pulsos de potenciales $(E^{[1]}, E^{[2]}, ..., E^{[p]}, ..., E^{[N]})$ de duración τ , la respuesta corriente-potencial para cualquier geometría de electrodo y técnica voltamperométrica puede generalizarse como:

$$I_{G}^{[p]} = FA_{G}D\left\{\sum_{m=1}^{p} \left[\left(W^{[m-1],s} - W^{[m],s}\right) \frac{1}{\delta_{d}^{G}\left(q_{G}, t_{m,p}\right)} \right] \right\}$$
(2.17)

donde A_G es el área del electrodo, $W^{[m],s}$ se corresponden con los términos de la función dependiente del potencial aplicado,

¹ Nótese que, los valores superficiales de la concentración de las pseudoespecies $O_i T \left(c_{O_i T}^{[1],s} \right)$ no están influenciados por posibles reacciones redox cruzadas que se dan en la disolución (ver Ecs.(2.13)-(2.16)), a pesar de que los perfiles de concentración sí lo estén, tal y como se demostró en Refs.[28,31,32].

$$W^{[m],S} = c_T^* \frac{\sum_{n=1}^{k} \left[(k-n+1) \prod_{b=n}^{k} e^{\eta_{app,b}^{[m]}} \right]}{1 + \sum_{n=1}^{k} \prod_{b=n}^{k} e^{\eta_{app,b}^{[m],b}}}; m=1, 2, ..., p$$

$$W^{[0],S} = W^* = (k) c_T^*$$
(2.18)

 $\delta_d^G(q_G, t_{m,p})$ se corresponde con el espesor de la capa de difusión *lineal*, estimación de la extensión de la región de la disolución en la cual las concentraciones de las especies no se corresponden con las correspondientes al seno de la disolución, siendo función del tiempo y del tamaño y de la forma del electrodo [37]; q_G es la dimensión característica del electrodo considerado y el superíndice *p* hace referencia al pulso de potencial *p* de la secuencia de pulsos aplicada. Las expresiones para diferentes geometrías electródicas bajo condiciones transitorias $(\delta_d^G)^{-1}$ y (cuasi)estacionarias $(\delta_{d,micro}^G)^{-1}$ se recogen en las Tablas 2.2.A y 2.2.B, considerando donde corresponda que:

$$t_{m,p} = (p - m + 1)\tau$$
 (2.19)

Electro	odo	Área	$\left(\delta_d^G\right)^{-1} \equiv f\left(q_G, t_{m,p}\right)$	$\left(\delta_{d,micro}^{G}\right)^{-1} \equiv f\left(q_{G}\right)$	Refs.
Macroelectrodo	$_\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$		$\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}$		[38]
Esférico /hemiesférico (radio r _s)		$A_s = 4\pi r_s^2$ $A_{hs} = 2\pi r_s^2$	$\frac{1}{r_{\rm s}} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}$	$\frac{1}{r_{\rm s}}$	[39]
Disco (radio <i>r</i> _d)		$A_{\rm d} = \pi r_{\rm d}^2$	$\frac{4}{\pi} \frac{1}{r_{\rm d}} \left(0.7854 + 0.44315 \frac{r_{\rm d}}{\sqrt{Dt}} + 0.2146 \exp\left(-0.39115 \frac{r_{\rm d}}{\sqrt{Dt}}\right) \right)$	$\frac{4}{\pi} \frac{1}{r_{\rm d}}$	[40]
Cilindro (radio r _c , longitud <i>l</i>)		$A_c = 2\pi r_c l$	$\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-0.1 \frac{\sqrt{\pi Dt}}{r_{\rm c}}} + \frac{1}{r_{\rm c} \ln\left(5.2945 + 1.4986 \frac{\sqrt{Dt}}{r_{\rm c}}\right)}$	$\frac{1}{r_{\rm c}} \frac{2}{\ln\left[4Dt / r_{\rm c}^2\right]}$	[41]
Banda (anchura w, longitud <i>l</i>)		$A_b = wl$	$\frac{\frac{1}{w} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}}{0.25\sqrt{\frac{\pi}{Dt}}} \text{if } Dt / w^2 < 0.4$ $\frac{\pi}{w \ln\left(5.2945 + 5.9944\frac{\sqrt{Dt}}{w}\right)} \text{if } Dt / w^2 \ge 0.4$	$\frac{1}{w} \frac{2\pi}{\ln\left[64Dt / w^2\right]}$	[41,42]

Tabla 2.2.A. Expressiones para δ_d^G para condiciones transitorias $(\delta_d^G)^{-1}$ y para condiciones (cuasi)estacionarias $(\delta_{d,micro}^G)^{-1}$ para diferentes geometrías electródicas, con $q_G = r_s$ para esferas y hemiesferas, $q_G = r_d$ para discos, $q_G = r_c$ para cilindros y $q_G = w$ para bandas.

Electrodo Área		$\left(\delta_{d}^{G}\right)^{-1} \equiv f\left(q_{G}, t_{m, p}\right)$	$\left(\delta_{d,micro}^{G}\right)^{-1} \equiv f\left(q_{G}\right)$	Refs.
Nanopartícula esférica sobre superficie plana electroinactiva (radio <i>r</i> _{S.NP})	$A_{S.NP} = 4\pi r_{S.NP}^2$		$\ln 2 / r_{S.NP}$	[43,44]
Disco recesado (radio r_{RD} , profundidad d)	$A_{RD} = \pi \left(r_{RD} \right)^2$	$\frac{\theta_{3}\left(0,\frac{16Dt}{\left(\pi r_{RD}+4d\right)^{2}}\right)}{d} \rightarrow \begin{cases} \theta_{3}(0,x) = \frac{1}{\sqrt{\pi x}} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \left[\left(-1\right)^{j} e^{\left[-j^{2}/x\right]}\right]; \ 0 < x < \pi^{-1}\\ \theta_{3}(0,x) = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \left[e^{\left[-j^{2}\pi^{2}x\right]}\right]; \ \pi^{-1} \ge x \end{cases}$	$\frac{1}{\frac{\pi}{4}(r_{RD})+d}$	[45,46]

Tabla 2.2.B. Expressiones para δ_d^G para condiciones transitorias $\left(\delta_d^G\right)^{-1}$ y para condiciones (cuasi)estacionarias $\left(\overline{\delta_{d,micro}^G}\right)^{-1}$ para diferentes geometrías electródicas, con $q_G = r_{S,NP}$ para nanopartículas esféricas sobre una superficie y $q_G = (r_{RD}, d)$ para discos recesados.

2.2.2.1. Particularización de la solución general a diferentes técnicas voltamperométricas. Voltamperometría diferencial de doble pulso, cíclica y de onda cuadrada

La solución general (ver Ec.(2.17)) puede ser particularizada para diferentes técnicas de multipulso. Así, se considera en primer lugar la voltamperometría diferencial de doble pulso (DDPV), en la que se aplican dos pulsos de potencial de forma consecutiva, con la peculiaridad de que la duración del segundo es mucho menor que la del primero ($t_1 >> t_2$) [30,47]. La corriente DDPV se define como

$$\Delta I_G^{DDPV} = I_G^{[2], DDPV} - I_G^{[1], DDPV}$$
(2.20)

de forma que, considerando $t_2 << t_1$, la Ec.(2.17) se puede reescribir como:

$$\Psi_G^{DDPV} = \frac{\Delta I_G^{DDPV}}{I_G^{lim}(t_2)} = \frac{W^{[1],s} - W^{[2],s}}{c_T^*}$$
(2.21)

donde

$$I_G^{lim}(t_2) = FA_G Dc_T^* / \delta_d^G (q_G, t_2)$$
(2.22)

Como las transferencias de carga son reversibles, esta solución también es aplicable a las curvas experimentales que se obtengan en modo multipulso (la denominada voltamperometría diferencial de multipulso, DMPV (de las siglas en inglés *differential multipulse voltammetry*)) [30,47].

En el caso de la voltamperometría cíclica (CV), la pertubación aplicada se corresponde con la de voltamperometría de escalera (SCV) cuya amplitud de escalera, $|\Delta E^{SCV}|$, es suficientemente pequeña ($|\Delta E^{SCV}| \leq 0.01 \text{ mV}$) [28,30]. De este modo, la perturbación de escalera puede ser considerada como un barrido lineal en el que el potencial aplicado varía con el tiempo del siguiente modo:

$$E_{m}^{CV} = E_{ini} - v \ t \ \text{for} \ t \le t_{inv}, \quad m \le N/2 \\ E_{m}^{CV} = E_{fin} + v \ t \ \text{for} \ t > t_{inv}, \quad m > N/2 \end{bmatrix} m = 1, 2, ..., N$$
(2.23)

donde E_{ini} y E_{fin} son los valores de los potenciales inicial y final del barrido directo, respectivamente, t_{inv} es el tiempo a partir del cual se invierte el barrido, *v* es la velocidad de barrido (*v*=*dE/dt*) y *N* es el número total de pulsos aplicados en el barrido cíclico. A partir de las Ecs. (2.19)-(2.23), se puede definir $t_{m,p}^{CV}$ en función de la velocidad de barrido y el potencial aplicado:

$$t_{m,p}^{CV} \begin{cases} = \frac{\left| E_{p-m+1}^{CV} - E_{ini} \right|}{v}, & m \le N/2 \\ = \frac{\left| 2E_{fin} - E_{ini} - E_{p-m+1}^{CV} \right|}{v}, & m > N/2 \end{cases}$$
(2.24)

Considerando las Ecs. (2.17) y (2.24), la expresión de la corriente normalizada en CV puede expresarse como:

$$\Psi_{G}^{[p],CV} = \frac{I_{G}^{[p],CV}}{FA_{G}c_{T}^{*}\sqrt{Da^{CV}}} = \frac{1}{c_{T}^{*}}\sqrt{\frac{D}{a^{CV}}} \left\{ \sum_{m=1}^{p} \left[\left(W^{[m-1],s} - W^{[m],s} \right) / \delta_{d}^{G}\left(q_{G}, t_{m,p}^{CV}\right) \right] \right\}$$
(2.25)

donde

$$a^{CV} = \frac{F_V}{RT} \tag{2.26}$$

En el caso de la Voltamperometría de Onda Cuadrada (cíclica o simple, (C)SWV), una secuencia de potenciales de pulsos cuadrados de la misma duración (τ) es superpuesta a una secuencia de escalones de potencial de duración 2τ [30,48]. La perturbación potenciostática aplicada puede aplicarse también en su modalidad cíclica cambiando el sentido de los pulsos aplicados. Así, considerando la última, la secuencia de potenciales en el barrido directo puede expresarse como:

$$E_{p}^{SWV} = E_{ini} - \left[Int \left(\frac{p+1}{2} \right) - 1 \right] \left| \Delta E_{st}^{SW} \right| + \left(-1 \right)^{p} E_{SW}; \ p = 1, 2, ..., N/2$$
(2.27)

y el barrido inverso como:

$$E_p^{SWV} = E_{N-p+1}; \ p = (N/2+1), ..., N$$
 (2.28)

siendo E_{ini} el valor del potencial inicial del barrido de CSWV, ΔE_{st}^{SW} el salto de potencial de escalera, E_{SW} la amplitud de la perturbación de onda cuadrada, y Int(x) el valor entero del argumento x.

Para un cierto ciclo y de la perturbación SWV (con y=1,2,...,N/2), considerando que el número de pulsos pares e impares se pueden expresar como,

$$p^{imp} = 2y - 1$$

$$p^{par} = 2y$$

$$(2.29)$$

las componentes directas $(I_G^{[y],F})$ e inversas $(I_G^{[y],B})$ de las señales SWV vienen dadas por:

$$I_{G}^{[y],F} = FA_{G}D\left\{\sum_{m=1}^{2y-1} \left[\left(W^{[m-1],s} - W^{[m],s} \right) / \delta_{d}^{G} \left(q_{G}, (2y-m)\tau \right) \right] \right\}$$

$$I_{G}^{[y],B} = FA_{G}D\left\{\sum_{m=1}^{2y} \left[\left(W^{[m-1],s} - W^{[m],s} \right) / \delta_{d}^{G} \left(q_{G}, (2y-m+1)\tau \right) \right] \right\}$$

$$y = 1, 2, ..., (N/2) \quad (2.30)$$

Así, la corriente neta (C)SWV en un ciclo y es dada por $\Delta I_G^{[y],SWV} = I_G^{[y],F} - I_G^{[y],F}$, la cual puede expresarse de forma normalizada como:

$$\Psi_{G}^{[y],SWV} = \frac{\Delta I_{G}^{[y],SWV} \sqrt{\tau}}{F A_{G} c_{T}^{*} \sqrt{D}}$$
(2.31)

Todas estas expresiones para la respuesta corriente-potencial particularizadas para DDPV (Ec. (2.21)), CV (Ec. (2.25)) y SWV (Ec. (2.30)) fueron implementadas en programas desarrollados en nuestro grupo de investigación.

2.2.2.2. Casos Límite Generales

Como se ha indicado previamente, el Esquema 2.I y, por tanto, la solución de la corriente (Ec. (2.17)), describen un gran número de situaciones particulares. Así, en las siguientes tablas (Tablas 2.3.A y 2.3.B) se muestran las soluciones analíticas para los casos particulares más comunes derivados del Esquema 2.I.

Mecanismo		Condiciones	Respuesta I-E	$E_{1/2}$	
Е	$O + e^{-} \xleftarrow{E_{OI}^{0}} I$	$ \begin{array}{c} \mathrm{e}^{\eta_{\mathrm{T/RT}}} \to \infty \\ \beta_{\mathrm{O,v}} = \beta_{\mathrm{I,v}} = 0 \end{array} \right\} $	$I_{\rm N}^{\rm E} = \frac{I^{\rm E}}{I_{\rm l,c}^{\rm E}} = \frac{1}{1 + e^{\eta_{\rm OI}}}$	$E^{ m E}_{ m I/2} = E^{0^{ m '}}_{ m O/I}$	
EC _{Eq}	$O + e^{-} \xrightarrow{E_{OI}^{0}} I$ $\uparrow \downarrow + L$ IL	$\left\{ \begin{aligned} \mathbf{e}^{\eta_{\mathrm{TI/RT}}} &\to \infty \\ \left\{ \boldsymbol{\beta}_{\mathrm{I},1} \neq 0 \\ \boldsymbol{\beta}_{\mathrm{O},1} = \boldsymbol{\beta}_{\mathrm{O},2} = \boldsymbol{\beta}_{\mathrm{I},2} = 0 \end{aligned} \right\}$	$I_{\rm N}^{\rm EC} = \frac{1 + K_{\rm I,1}}{1 + K_{\rm I,1} + e^{\eta_{\rm OT}}}$	$E_{1/2}^{\rm EC} = E_{\rm O/1}^{0^{\circ}} + \frac{RT}{F} \ln \left[1 + K_{\rm I,1} \right]$	
$C_{\rm Eq}E$	$ \begin{array}{cccc} O + e^{-} & \overleftarrow{E_{O1}^{0}} & I \\ \uparrow \downarrow + L \\ OL \end{array} $	$ \begin{cases} e^{\eta_{\text{T/RT}}} \rightarrow \infty \\ \beta_{\text{O},1} \neq 0 \\ \beta_{\text{O},2} = \beta_{\text{I},1} = \beta_{\text{I},2} = 0 \end{cases} $	$I_{\rm N}^{\rm CE} = \frac{1}{1 + (1 + K_{\rm O,1})} e^{\eta_{\rm O,1}}$	$E_{1/2}^{CE} = E_{O/I}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln \left[1 + K_{O,I} \right]$	
Esquema cuadrado de 4-miembros (4-SQ _{Eq})	$O + e^{-} \xleftarrow{E_{OU}^{0'}} I$ $\uparrow \downarrow + L \qquad \uparrow \downarrow + L$ $OL + e^{-} \xleftarrow{E_{OL/IL}^{0'}} IL$	$ e^{\eta_{\text{II,RT}}} \rightarrow \infty \\ \left\{ \beta_{\text{O},1}, \beta_{\text{I},1} \neq 0 \\ \beta_{\text{O},2} = \beta_{\text{I},2} = 0 \right\} $	$I_{\rm N}^{4-{\rm SQ}_{\rm Eq.}} = \frac{1+K_{\rm L,1}}{1+K_{\rm L,1}+(1+K_{\rm O,1})}e^{\eta_{\rm O/1}}$	$E_{1/2}^{4-SQ_{Eq.}} = E_{O/I}^{O'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1+K_{I,1}}{1+K_{O,1}}$	
Esq. Escalera (Q _{Eq} -Fe)	$O + e^{-} \xleftarrow{E_{OL}^{0}} I$ $\uparrow \downarrow + L \qquad \uparrow \downarrow + L$ $OL + e^{-} \xleftarrow{E_{OL}^{0}} IL$ $\uparrow \downarrow + L \qquad \uparrow \downarrow + L$ $OL_{2} + e^{-} \xleftarrow{E_{OL_{2}^{(1)}}^{0}} IL_{2}$	$ \begin{array}{c} \mathrm{e}^{\eta_{\Pi/\mathrm{RT}}} \to \infty \\ \beta_{\mathrm{O,v}}, \beta_{\mathrm{I,v}} \neq 0 \end{array} \right) $	$I_{\rm N}^{\rm Q_{\rm Eq}-\rm Fe} = \frac{1+K_{\rm I,1}+\beta_{\rm I,2}}{1+K_{\rm I,1}+\beta_{\rm I,2}+\left(1+K_{\rm O,1}+\beta_{\rm O,2}\right)}e^{\eta_{\rm O}}$	$= E_{1/2}^{Q_{\rm Eq} - \rm Fe} = E_{\rm O/I}^{\rm O'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1 + K_{\rm I,1} + \beta_{\rm I,2}}{1 + K_{\rm O,1} + \beta_{\rm O,2}}$	

Tabla 2.3.A. Casos particulares derivados a partir del esquema cuadrado correspondiente a transferencias monoelectrónicas. Corriente normalizada con respecto al valor de la corriente límite de una transferencia simple de un electrón ($I_{l,c}^{E} = FA_{G}Dc^{*} / \delta_{d}^{G}$).

	Mecanismo	Condiciones	Respuesta <i>I-E</i> ^b	$E_{1/2}^{\mathrm{a,b}}$
EE	$O + e^{-} \xleftarrow{E_{O'I}^{0'}} I + e^{-} \xleftarrow{E_{VR}^{0'}} R$	$\beta_{\rm O,v} = \beta_{\rm I,v} = 0$	$I_{\rm N}^{\rm EE} = \frac{I^{\rm EE}}{I_{\rm L,c}^{\rm E}} = \frac{2 + e^{\eta_{\rm UR}}}{1 + e^{\eta_{\rm UR}} \left(1 + e^{\eta_{\rm OT}}\right)} \qquad \qquad$	${}^{a} E_{1/2}^{EE} = \frac{E_{O/1}^{0'} + E_{1/R}^{0'}}{2}$ ${}_{b} \begin{cases} E_{1/2}^{EE,1st} = E_{O/1}^{0'} \\ E_{1/2}^{EE,2nd} = E_{1/R}^{0'} \end{cases}$
EC _{Eq} Ec	$O + e^{-} \underbrace{\stackrel{E_{O(I)}^{0'}}{\longleftarrow} I}_{\uparrow \downarrow + L}$ $IL + e^{-} \underbrace{\stackrel{E_{IL-RL}^{0'}}{\longleftarrow} RL}$	$\beta_{0,1} = \beta_{0,2} = 0$ $\beta_{1,1} \neq 0; \beta_{1,2} = 0$	$I_{\rm N}^{\rm ECE} = \frac{2 + (1 + K_{\rm I,1}) e^{\eta_{\rm UR}}}{1 + (1 + K_{\rm I,1}) e^{\eta_{\rm UR}} (1 + e^{\eta_{\rm OI}})} \qquad \qquad b \begin{cases} I_{\rm N}^{\rm ECE,1st} = \frac{1 + K_{\rm I,1}}{1 + K_{\rm I,1} + e^{\eta_{\rm OI}}} \\ I_{\rm N}^{\rm ECE,2nd} = \frac{1}{1 + (1 + K_{\rm I,1}) e^{\eta_{\rm UR}}} \end{cases}$	${}^{a} E_{1/2}^{\text{ECE.}} = \frac{E_{0/1}^{0'} + E_{1/R}^{0'}}{2}$ ${}^{b} \begin{cases} E_{1/2}^{\text{ECE.1st}} = E_{0/1}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln(1 + K_{1,1}) \\ E_{1/2}^{\text{ECE.2nd}} = E_{1/R}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln(1 + K_{1,1}) \end{cases}$
Esquema Valla (EQ _{Eq} - Fe)	$O + e^{-} \xleftarrow{E_{OU}^{0'}} I + e^{-} \xleftarrow{E_{LR}^{0'}} R$ $\uparrow \downarrow + L \qquad \uparrow \downarrow + L \qquad \uparrow \downarrow + L$ $OL + e^{-} \xleftarrow{E_{OL/RL}^{0'}} IL + e^{-} \xleftarrow{E_{RL/RL}^{0'}} RL$	$ \beta_{0,1} \neq 0; \beta_{1,1} \neq 0; \beta_{R,1} \neq 0 $ $ \beta_{0,2} = \beta_{1,2} = \beta_{R,2} = 0 $	$I_{\rm N}^{\rm EQ-Fe} = \frac{2(1+K_{\rm R,1}) + (1+K_{\rm I,1})e^{\eta_{\rm UR}}}{(1+K_{\rm R,1}) + (1+K_{\rm I,1})e^{\eta_{\rm UR}} + (1+K_{\rm O,1})e^{\eta_{\rm OR}}}$ b $\begin{cases} I_{\rm N}^{\rm EQ,1st} = \frac{1+K_{\rm I,1}}{(1+K_{\rm I,1}) + (1+K_{\rm O,1})e^{\eta_{\rm OR}}} \\ I_{\rm N}^{\rm EQ,2nd} = \frac{1+K_{\rm R,1}}{(1+K_{\rm R,1}) + (1+K_{\rm I,1})e^{\eta_{\rm UR}}} \end{cases}$	$\label{eq:EQ_eq} \begin{array}{ c c c c c } & \mbox{a} \ E_{\rm I/2}^{\rm EQ} = \frac{1}{2} \Biggl[\left(E_{\rm O/I}^{0^{\prime}} + E_{\rm I/R}^{0^{\prime}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \Biggl(\frac{1 + \beta_{\rm O,I}}{1 + \beta_{\rm R,I}} \Biggr) \Biggr] \\ & \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$
Esquema Cuadrado de 9- miembros (9-SQ _{Eq})	$\begin{array}{c} O+e^{-} & \overbrace{E_{0,1}^{\mathbb{V}}} I + e^{-} & \overbrace{E_{1,2}^{\mathbb{V}}} R \\ k_{0,-1} & \downarrow k_{1,1} & k_{1,-1} & \downarrow k_{1,1} & k_{2,1} & k_{2,1} \\ OL + e^{-} & \overbrace{E_{0,L}^{\mathbb{U}}} IL + e^{-} & \overbrace{E_{1,2}^{\mathbb{U}}} RL \\ k_{0,-2} & \downarrow k_{1,2} & k_{1,-2} & \downarrow k_{1,2} & k_{2,-2} \\ \downarrow +L & & OL_{2} + e^{-} & \overbrace{E_{0,2}^{\mathbb{U}}} IL_{2} + e^{-} & \overbrace{E_{1,2}^{\mathbb{U}}} RL_{2} \end{array}$	$ \begin{cases} \beta_{0,1}, \beta_{0,2} \neq 0 \\ \beta_{1,1}, \beta_{1,2} \neq 0 \\ \beta_{R,1}, \beta_{R,2} \neq 0 \end{cases} $	$I_{N}^{9SQ} = \frac{2(1 + \beta_{R,1} + \beta_{R,2}) + (1 + \beta_{I,1} + \beta_{I,2})e^{\eta_{UR}}}{(1 + \beta_{R,1} + \beta_{R,2}) + e^{\eta_{UR}}(1 + \beta_{I,1} + \beta_{I,2}) + e^{\eta_{UR}}e^{\eta_{OI}}(1 + \beta_{O,1} + \beta_{O,2})}$ $b \begin{cases} I_{N}^{9SQ,1st} = \frac{1 + \beta_{I,1} + \beta_{I,2}}{(1 + \beta_{I,1} + \beta_{I,2}) + (1 + \beta_{O,1} + \beta_{O,2})e^{\eta_{OI}}} \\ I_{N}^{9SQ,2nd} = \frac{1 + \beta_{R,1} + \beta_{R,2}}{(1 + \beta_{R,1} + \beta_{R,2}) + (1 + \beta_{I,1} + \beta_{I,2})e^{\eta_{UR}}} \end{cases}$	$ \begin{split} \mathbf{a} & E_{1/2}^{9SQ} = \frac{1}{2} \Biggl[\left(E_{O/I}^{0^{\circ}} + E_{1/R}^{0^{\circ}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \Biggl(\frac{1 + \beta_{O,1} + \beta_{O,2}}{1 + \beta_{R,1} + \beta_{R,2}} \Biggr) \Biggr] \\ & \mathbf{b} \begin{cases} E_{1/2}^{9SQ,1st} = E_{O/I}^{0^{\circ}} - \frac{RT}{F} \ln \Biggl(\frac{1 + \beta_{O,1} + \beta_{O,2}}{1 + \beta_{I,1} + \beta_{I,2}} \Biggr) \\ E_{1/2}^{9SQ,2nd} = E_{1/R}^{0^{\circ}} - \frac{RT}{F} \ln \Biggl(\frac{1 + \beta_{I,1} + \beta_{I,2}}{1 + \beta_{R,1} + \beta_{R,2}} \Biggr) \end{cases} \end{split} $

Tabla 2.3.B. Casos particulares derivados a partir del esquema cuadrado extendido correspondientes a transferencias bielectrónicas. ^a Soluciones válidas para cualquier situación en condiciones de labilidad total. ^b Soluciones válidas cuando se obtienen dos señales suficientemente separadas. Normalización de la corriente como en Tabla 2.3.A.

2.2.3. Casos Particulares. Centros de reacción equivalentes e independientes

En esta sección se tratan situaciones generalmente asociadas a la respuesta de macromoléculas con centros de reacción equivalentes que están suficientemente distanciados entre sí como para ser considerados como independientes. En primer lugar, se considerará el caso de centros con actividad redox, y, en segundo lugar, la situación con 'sitios' de reacción con la misma actividad química.

2.2.3.1. Centros redox equivalentes e independientes

En esta subsección, se considera el estudio de una molécula con k centros redox independientes e idénticos de potencial formal $\overline{E}_{int}^{0'}$ (el denominado potencial formal *intrínseco*), de modo que la molécula en cuestión presenta k+1 estados de oxidación diferentes $(n' \equiv 0, 1, ..., k)$ [17,18].

En primer lugar, es conveniente considerar uno de los *k* centros redox aisladamente $\left(O + e^{-} \xleftarrow{E_{int}^{O'}} R\right)$. Así, teniendo en cuenta que la concentración total en la superficie es constante e igual a la suma de las concentraciones superficiales de especie con el centro oxidado $\left(c_{O}^{s}\right)$ y con el centro reducido $\left(c_{R}^{s}\right)$,

$$c_T^s = c_O^s + c_R^s = c_T^*$$
(2.32)

la probabilidad de que el centro esté reducido (p_{red}) al aplicar el pulso de potencial p $\left(\mathbf{E}^{[p]}\right)$ viene dada por la relación entre la concentración de especie reducida en la superficie del electrodo

$$c_R^s = \frac{c_T^*}{1 + e^{\eta_{int}^{[p]}}}$$
(2.33)

y la concentración total en la superficie (c_T^s) :

$$p_{red} = \frac{c_R^s}{c_T^s} = \frac{1}{1 + e^{\eta_{int}^{[p]}}}$$
(2.34)

con

$$\eta_{int}^{[p]} = \frac{F}{RT} \left(E^{[p]} - \bar{E}_{int}^{0'} \right)$$
(2.35)

donde el potencial intrínseco ($\overline{E}_{int}^{0'}$) es equivalente al potencial formal ($E^{0'}$) al considerar un único centro redox. Por tanto, la probabilidad del centro de estar oxidado viene dada por

$$p_{ox} = 1 - p_{red} = \frac{c_o^s}{c_T^s} = \frac{e^{\eta_{int}^{[p]}}}{1 + e^{\eta_{int}^{[p]}}}$$
(2.36)

Teniendo esto en cuenta, en el caso de un sistema de k centros redox,

$$O_0 + e^- \underbrace{\xrightarrow{E_1^{0'}}}_{\longleftarrow} O_1 + e^- \underbrace{\xrightarrow{E_2^{0'}}}_{\longleftarrow} O_2 \dots O_{k-1} + e^- \underbrace{\xrightarrow{E_k^{0'}}}_{\longleftarrow} O_k$$

la probabilidad de que hayan *n*' centros reducidos (*n*'=0, 1, ..., *k*), y, por tanto *k-n*' oxidados, al aplicar el potencial $p(E^{[p]})$ viene definida por teoría de probabilidad estándar (distribución binomial) como:

$$p_{red,n'} = \frac{c_{O_{n'+1}}^{[p],s}}{c_T^*} = \binom{k}{n'} \left(\frac{e^{\eta_{int}^{[p]}}}{1 + e^{\eta_{int}^{[p]}}} \right)^{k-n'} \left(\frac{1}{1 + e^{\eta_{int}^{[p]}}} \right)^{n'}; n' = 0, 1, \dots, k$$
(2.37)

donde

$$\binom{k}{n'} = \frac{k!}{n!(k-n')!}; n' = 0, 1, ..., k$$
(2.38)

Considerando que todas las transferencias de carga son reversibles en el Esquema 2.I, la relación entre las concentraciones superficiales de la especie con todos los centros oxidados ($c_{O_1}^{[p],s}$, especie con n'=0) y de la que tiene todos reducidos ($c_{O_{k+1}}^{[p],s}$, especie con n'=k),

$$c_{O_0}^{[p],s} = c_{O_k}^{[p],s} \prod_{n=1}^k e^{\eta_n^{[p]}}$$
(2.39)

donde

$$\eta_{n}^{[p]} = \frac{F}{RT} \left(E^{[p]} - E_{n}^{0'} \right)$$
(2.40)

y la relación correspondiente a cada pareja redox ($c_{O_{n-1}}^{[m],s} = c_{O_n}^{[m],s} e^{\eta_n^{[m]}}$), el hipotético $\overline{E}_{int}^{0'}$ puede ser deducido al sustituir Ecs. (2.37)–(2.38) en Ec.(2.39):

$$\bar{E}_{int}^{0'} = \frac{1}{k} \sum_{n=1}^{k} E_n^{0'}$$
(2.41)

el cual es equivalente a un potencial formal promedio².

Por otro lado, el potencial formal asociado a la reducción del centro *n*' por la transferencia de *n* electrones $(E_n^{0'})$ se puede obtener considerando la relación entre las concentraciones superficiales de las especies O_{n-1} y O_n $(c_{O_{n-1}}^{[p],s} = c_{O_n}^{[p],s} e^{\eta_n^{[p]}})$ y las Ecs. (2.37) -(2.38) y (2.40), viniendo dado por:

$$E_n^{0'} = \overline{E}_{int}^{0'} + \frac{RT}{F} ln\left(\frac{k-n+1}{n}\right); n = 1, 2, ..., k$$
(2.42)

y, por tanto, la diferencia entre potenciales formales consecutivos $\left(\Delta E_n^{0'}\right)$ también puede ser obtenida a partir esta última ecuación (Ec. (2.42)):

$$\Delta E_n^{0'} = E_{n+1}^{0'} - E_n^{0'} = \frac{RT}{F} ln \left[\frac{n(k-n)}{(n+1)(k-n+1)} \right]; n = 1, 2, ..., k-1$$
(2.43)

2.2.3.2. Centros químicos equivalentes e independientes

A continuación, se trata la situación en la que la molécula posee varios centros químicamente activos, independientes e idénticos. Análogamente al caso de centros redox y asumiendo la ocurrencia de reacciones de complejación en estos sitios activos como en el Esquema 2.I, se puede definir una constante de asociación hipotética e *intrínseca* a cada centro químico (K_{int,O_i}) [16,19]. Observe que el valor de K_{int,O_i} es único para un estado de oxidación concreto, de modo que existen k+1 constantes diferentes al considerar el Esquema 2.I.

² A partir de este punto, se considera el potencial promedio como $\overline{E}_{int}^{0'}$ para sistemas con centros redox no interactuantes o $\overline{E}^{0'}$ para transferencias interactuantes.

Así, en primer lugar, conviene considerar un único centro reactivo de forma aislada (O_i) capaz de reaccionar con la especie L. Análogamente al caso anterior, la probabilidad de que haya reaccionado viene dado por la relación entre la concentración de especie con el centro con especie L ($c_{O_iL}(q,t)$) y la concentración total $(c_T(q,t) = c_{O_i}(q,t) + c_{O_iL}(q,t) = c_T^*)$:

$$p_{i,L} = \frac{c_{O_i L}(q,t)}{c_T^*} = \frac{K_{int,O_i}}{1 + K_{int,O_i}}$$
(2.44)

y, por lo tanto, la probabilidad de que el centro esté libre viene dada por:

$$p_{i,0} = 1 - p_{i,L} = \frac{c_{O_i}(q,t)}{c_T^*} = \frac{1}{1 + K_{int,O_i}}$$
(2.45)

donde K_{int,O_i} se corresponde con la constante de asociación *condicional* al considerar un único centro ($K_{O_i,1}$).

Teniendo en cuenta ahora el conjunto de h_i centros reactivos idénticos e independientes de la especie de estudio en el estado de oxidación i (i = 0, 1, ..., k),

$$\begin{array}{c} O_0 + L \xleftarrow{K_{O_0,1}} O_0 L + L \xleftarrow{K_{O_0,2}} O_0 L_2 \dots O_0 L_{h_i-1} + L \xleftarrow{K_{O_0,h_i}} O_0 L_{h_i} \\ \vdots \qquad \end{array}$$

la probabilidad de tener *j* centros con especie L $(j = 0, 1, ..., h_i)$ viene dada por la relación entre la concentración de especie en la forma $O_i L_{j'} (c_{O_i L_{j'}} (q, t))$ y la concentración total de especie en el estado de oxidación *i* $(c_{O_i T} (q, t) = c_{O_i T}^*)$, definida por distribución binomial como [16,19]:

$$p_{i,j} = \frac{c_{O_i L_j}(q,t)}{c_{O_i T}} = {h_i \choose j} \left(\frac{K_{int,O_i}}{1 + K_{int,O_i}} \right)^j \left(\frac{1}{1 + K_{int,O_i}} \right)^{h_i - j}; \ j = 0, 1, ..., h_i$$
(2.46)

donde el factor $\begin{pmatrix} h_i \\ j \end{pmatrix}$ viene dado por:

$$\binom{\mathbf{h}_{i}}{j} = \frac{\mathbf{h}_{i}!}{j!(\mathbf{h}_{i}-j)!}$$
(2.47)

Así, teniendo en cuenta la relación entre la concentración de la especie con todos los centros libres (c_{O_i}) y la que posee todos ocupados por especie L ($c_{O_iL_{h_i}}$), la constante *intrínseca* condicional (K_{int,O_i}) puede definirse en función de la constante de equilibrio global (β_{O_i,h_i} , ver Ec.(2.15)) como (ver Refs. [16,19]):

$$\mathbf{K}_{int,O_{i}} = \frac{c_{O_{i}L_{h_{i}}}}{c_{O_{i}}} = \left(\beta_{O_{i},h_{i}}\right)^{\frac{1}{h_{i}}}; i = 0, 1, ..., k$$
(2.48)

Por otro lado, a partir de las Ecs. (2.7), (2.44)-(2.47), se puede definir también la constante de equilibrio parcial correspondiente a la asociación de una especie L a la especie O_iL_{j-1} ($K_{O_i,j}^c$), en función de la constante *intrínseca* de reacción [16,19]:

$$K_{O_{i},j}^{c} = \frac{c_{O_{i}L_{j}}}{c_{O_{i}L_{j-1}}c_{L}^{*}} = \left(\frac{h_{i}-j+1}{j}\right) K_{int,O_{i}}c_{L}^{*}; \begin{cases} i=0,1,...,k\\ j=1,2,...,h_{i} \end{cases}$$
(2.49)

2.3. Resultados y discusión

Esta sección se encuentra subdividida en dos subsecciones bien diferenciadas. En la primera se estudian teóricamente diferentes casos particulares del mecanismo cuadrado extendido, distinguiéndose la influencia de las transferencias de carga, de los posibles equilibrios químicos homogéneos acoplados y de la forma y el tamaño del electrodo de trabajo sobre la respuesta electroquímica. En este último caso, se considera también para esta última influencia el uso de arrays de microelectrodos. Por otro lado, en la segunda subsección se aplican las soluciones teóricas al estudio voltamperométrico de la influencia de procesos de asociación iónica sobre la electrorreducción del α -polixowolframato de fósforo de tipo Keggin, asistido por medidas conductimétricas y por simulaciones mecanocuánticas.

2.3.1. Resultados teóricos a partir de las soluciones analíticas obtenidas

2.3.1.1. Múltiples transferencias de carga sin reacciones químicas homogéneas acopladas

En procesos multielectrónicos, una transferencia de carga concreta puede o no influir sobre otra, de modo que, la cesión o aceptación de otros electrones puede estar dificultada o facilitada. De las diferentes situaciones posibles en las que tienen lugar múltiples transferencias electrónicas, en primer lugar, se considera la situación más simple, dos transferencias electrónicas simples consecutivas. Así, en ausencia de procesos químicos y de limitaciones cinéticas, la respuesta voltamperométrica de estos procesos está gobernada por la diferencia entre los dos potenciales formales que define la estabilidad termodinámica de la especie intermedia [9,28,49] y ofrece un criterio para clasificar la influencia entre transferencias electrónicas. Así, se distingue el comportamiento anticooperativo o de interacción repulsiva si $\Delta E^{0'} < 0$, en el que la adición o cesión del segundo electrón se encuentra dificultada y, por lo tanto, el producto intermedio tiene una estabilidad significativa; y el comportamiento cooperativo o de interacción atractiva si $\Delta E^{0'} > 0$, en el que la transferencia del segundo electrón se encuentra facilitada y la estabilidad del intermedio, en este caso, es poco significativa [3,9].

Existe una tercera posibilidad de que la primera transferencia no influya sobre la segunda, situación que puede ser observada cuando una molécula muestra grupos con actividad redox idéntica, suficientemente alejados entre sí como para no afectarse mutuamente [17,18] (ver Sección 2.2.3.1). Así, parece conveniente fijar este último caso de transferencias no interactuantes como criterio para distinguir ambos comportamientos. De este modo, la frontera entre los comportamientos cooperativos y anticooperativos está situada de acuerdo con la Ec. (2.43) en $\Delta E^{0'} = -35.6 \text{ mV}^3 [18,49] (\Delta E^{0'} = (RT/F) \ln(1/4))$. De este modo, la interacción positiva o negativa y, por tanto, un comportamiento

³ Conviene resaltar que esta clasificación de comportamientos asociados a dos transferencias electrónicas se puede extrapolar para un mayor número de transferencias. Por ejemplo, la diferencia entre potenciales formales para tres centros no interactuantes y equivalentes, y por tanto, la frontera entre cooperatividad y anticooperatividad, se puede calcular con la Ec. (2.43), obteniéndose: $\Delta E_1^{0'} = \Delta E_2^{0'} = -28mV$.

cooperativo o anticooperativo entre transferencias electrónicas, se verá reflejada por valores de $\Delta E^{0'}$ mayores o menores a los predichos por la Ec. (2.43), respectivamente.



Figura 2.1. Evolución de la respuesta CV (Fig. 2.1.a), DDPV (Fig. 2.1.b), y de la concentración de especie O₂ normalizada con respecto a la concentración total inicial (Fig. 2.1.c) para un proceso de dos transferencias electrónicas en un microelectrodo de disco ($r_d \approx 30 \,\mu\text{m}$): comportamiento de transferencias idénticas e independientes ($\Delta E^{0'} = -35.6 \,\text{mV}$, *línea gris punteada*), comportamiento fuertemente anticooperativo ($\Delta E^{0'} = -200 \,\text{mV}$, *línea negra continua*), y comportamiento fuertemente cooperativo ($\Delta E^{0'} = -200 \,\text{mV}$, *línea negra continua*). Curvas CV con Ec.(2.25), $v = 100 \,\text{mV} \,\text{s}^{-1}$ y $|\Delta E^{CV}| = 0.01 \,\text{mV}$. Respuestas DDPV con Ec.(2.21) y $\Delta E_{\text{DDPV}} = -5 \,\text{mV}$. Concentraciones superficiales normalizadas con Ecs. (2.13)-(2.16). $D = 10^{-5} \,\text{cm}^2 \,\text{s}^{-1}$, $T = 298 \,\text{K}$.

En la Figura 2.1, se ilustran estos tres comportamientos, representándose la evolución de sus correspondientes respuestas en CV (Figura 2.1.a) y en DDPV (Figura 2.1.b) en un microelectrodo de disco ($r_d = 30\mu$ m), y la variación de la concentración superficial de la especie intermedia (O₁) normalizada con respecto a la concentración total de partida ($f_{O_1}^s = c_{O_1}^s / c_T^*$, ver Figura 2.1.c). Concretamente, se consideran dos transferencias electrónicas no interactuantes correspondientes a centros con la misma actividad redox (*Caso I -* línea *gris punteada*, $\Delta E^{0'} = -35.6$ mV), dos fuertemente anticooperativas (*Caso II -* línea *negra continua*, $\Delta E^{0'} = -200$ mV), y dos fuertemente

En el caso de dos transferencias independientes (*Caso I*, $\Delta E_{C,I}^{0'} = -35.6mV$), se observa una única señal tanto en CV como en DDPV, y la fracción de especie intermedia alcanza su valor máximo de 0.5 en el potencial promedio $(\overline{E}^{0'} = (E_1^{0'} + E_2^{0'})/2)$. Respecto a la señal DDPV, la altura de pico normalizada es *k*-veces superior que la correspondiente a una transferencia simple $(\Psi_p^{DDPV} = k \cdot \Psi_{p,E}^{DDPV})$ y equivalente a la altura de la respuesta en DV si la altura de pulso empleada es suficientemente pequeña ($|\Delta E_{DDPV}| < 10mV$). Además, el potencial de pico, E_p , coincide con el valor de $\overline{E}^{0'}$, potencial en el que se localiza un eje de simetría en técnicas diferenciales (tales como SWV, DDPV...) independientemente del valor de $\Delta E^{0'}$. En relación a la semianchura de pico $(W_{1/2})$, esta es equivalente a la de una transferencia simple (*mecanismo E*), viniendo su valor definido por:

$$W_{1/2}^{vt} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{1 + e^{2\eta^{vt}} + 4e^{\eta^{vt}} + \sqrt{\left(1 + e^{2\eta^{vt}} + 4e^{\eta^{vt}}\right)^2 - 4e^{2\eta^{vt}}}}{1 + e^{2\eta^{vt}} + 4e^{\eta^{vt}} - \sqrt{\left(1 + e^{2\eta^{vt}} + 4e^{\eta^{vt}}\right)^2 - 4e^{2\eta^{vt}}}} \right]; vt = SWV \circ DDPV \quad (2.50)$$

siendo η^{vt} :

$$\eta^{vt} \begin{cases} SWV: \eta^{SWV} = \frac{F}{RT} E_{SW} \\ DDPV: \eta^{DDPV} = \frac{F}{RT} \frac{\left|\Delta E_{DDPV}\right|}{2} \end{cases}$$
(2.51)

Obsérvese que si $|\Delta E_{DDPV}| < 10$ mV, el valor de la semianchura de pico es equivalente a la correspondiente a la de DV para una transferencia simple (es decir, 90mV a 25°C)[30,47]. Este comportamiento puede extrapolarse a otras técnicas diferenciales como por ejemplo SWV si se emplean amplitudes pequeñas (E_{SW} \leq 5mV) [30,50].

Con respecto al *Caso II* en el que se considera un comportamiento anticooperativo $(\Delta E^{0'} < -35.6mV)$, la segunda reducción tiene lugar a potenciales más negativos que la primera, siendo posible obtener una o dos señales en función de la diferencia entre potenciales formales, y la estabilidad de la especie intermedia que es siempre mayor que la del *Caso I*. Así, en la situación considerada en la Figura 2.1 $(\Delta E_{C.II}^{0'} = -200mV)$, se observan dos señales, tanto en CV como en DDPV, equivalentes a las de dos transferencias simples totalmente independientes. La especie intermedia es muy estable, es decir, su fracción superficial es estable en un rango de potenciales muy amplio y alcanza un valor máximo prácticamente igual a la concentración inicial en el potenciales formales $(E_n^{0'})$, y los valores de semianchura y de altura de pico normalizada se corresponden con las de una transferencia simple.

Por último, el *Caso III* se corresponde a dos transferencias cooperativas $(\Delta E^{0'} > -35.6mV)$. Así, en la Figura 2.1 se considera la respuesta en CV de un caso de alta cooperatividad ($\Delta E_{C.III}^{0'} = 200mV$ en Fig. 2.1), para la cual, la estabilidad de la especie intermedia es prácticamente nula, apreciándose siempre una única señal de mayor altura y con una pendiente más pronunciada en CV o un pico más estrecho en DDPV que la correspondiente al *Caso I*, es decir, que la respuesta correspondiente a transferencias equivalentes y no interactuantes. Con relación al pico DDPV, el potencial de pico se localiza siempre en el $\overline{E}^{0'}$, el cual se puede calcular para múltiples transferencias *aparentemente* simultánea a partir de Ec. (2.41). Además, si se usa una altura de pulso pequeña, se puede determinar el número de electrones *aparentemente* transferidos de forma simultánea a partir del valor de $W_{1/2}$ (90/k mV a 25°C), o a partir de la altura de pico ($\Psi_p^{AE_{out}^{NE_{out}^{NE_{out}}} = k^2 \Psi_p^E$).

2.3.1.2. Influencia de la geometría y del tamaño de electrodos. Microelectrodos y microarray de electrodos

En la Figura 2.2, se muestran las respuestas electroquímicas correspondientes a las transferencias anticooperativas de tres electrones acopladas con un número arbitrario de equilibrios químicos $(\Delta E_{app,1}^{0'} = -120 \text{mV y} \Delta E_{app,2}^{0'} = -240 \text{mV})$, considerando la utilización de microelectrodos de diferentes formas y tamaños, así como condiciones transitorias y estacionarias. Concretamente, en las Figuras 2.2.a y 2.2.c se presentan las respuestas obtenidas en SWV (Ec. (2.31)) y en las Figuras 2.2.b y 2.2.d las correspondientes a CV (Ec.(2.25)).

Como puede observarse en esta Figura 2.2, la geometría y el tamaño del electrodo tienen un efecto considerable sobre la magnitud de la densidad de corriente, incrementándose en el orden establecido por la eficiencia del transporte difusivo, es decir, cilindro < banda < esfera < disco (Figs. 2.2.a y 2.2.b), siendo las diferencias más notorias al disminuir el tamaño del electrodo (Figs. 2.2.c y 2.2.d).

En relación a las técnicas voltamperométricas consideradas, las curvas SWV posibilitan un análisis cuantitativo más preciso que las correspondientes en CV, principalmente porque permiten reducir la influencia de corrientes de fondo y porque, independientemente de la geometría del electrodo y de la escala de tiempo experimental considerada, las señales SWV tienen siempre forma de picos bien definidos. Así, la mayor resolución de las respuestas SWV es particularmente útil cuando los picos de transferencias electrónicas consecutivas están próximos unos a otros (como en el caso de los dos primeros picos en las Figuras 2.2.a y 2.2.c, $\Delta E_{app,1}^{0'} = E_{app,2}^{0'} - E_{app,1}^{0'} = -120 \text{ mV}$). Además, la semianchura de pico en las diferentes técnicas diferenciales (DV, DDPV y SWV) es independiente de la geometría del electrodo y de la escala de tiempo experimental considerada (es decir, t_1 for DV, t_2 for DDPV and $f = 1/(2\tau)$ for SWV) y está sólo determinado por el valor de $\Delta E_{app}^{0'}$ y por la amplitud de pulso. Sin embargo, en el caso de la CV, las características de estas respuestas dependen de estos parámetros. Así, por ejemplo, la separación entre el pico del barrido de ida y el del barrido de vuelta pico $\left(\Delta E_{_{p-p}}\right)$ de una transferencia electrónica dada, incluso para transferencia electrónicas totalmente reversibles, es dependiente de la velocidad de barrido y de la geometría del

electrodo al utilizar (ultra)microelectrodos (incrementándose ΔE_{p-p} al disminuir el tamaño del electrodo [28,30,51]), siendo más difícil de medir conforme las curvas CV se hacen sigmoidales.



Figura 2.2. Influencia del tamaño y de la forma del electrodo en voltamperometría de onda cuadrada y de cíclica de la transferencia de tres electrones (k = 3) acopladas a equilibrios químicos $(\forall h)$ bajo condiciones transitorias (a, b) y estacionarias (c, d) con potenciales formales aparentes: $(\Delta E_{app,1}^{0'} = -120 \text{mV} \text{ y } \Delta E_{app,2}^{0'} = -240 \text{mV})$. Curvas CV ($\Psi_{G}^{[p],CV}$, Ec. (2.25)): $v = 100 \text{ mV} \text{ s}^{-1}$ y $|\Delta E^{CV}| = 0.01 \text{ mV}$. Curvas SWV ($\Psi_{G}^{[y],SWV}$, ver Ec. (2.30) y (2.31)): $f_{sw} = 25 \text{Hz}$, $E_{sw} = 50 \text{ mV}$ y $|\Delta E_{st}^{SW}| = 5 \text{ mV}$. Otras condiciones como en la Figura 2.1.



Figura 2.3. Respuestas en voltamperometría cíclica (Ecs. (2.24)-(2.26) y (2.52)) de una transferencia de dos electrons (*k*=2) influenciadas por equilibrios químicos acoplados $(\forall h, \Delta E_{app}^{"} = -200 \text{mV})$ en arrays de microelectrodos de disco de grado de recubrimiento del 10% ($\theta = 0.1$) como función de la velocidad de barrido y del radio de disco ($r_d = 1 \mu \text{m}$ en 2.4.a, 2.4.b y 2.4.c; y $r_d = 10 \mu \text{m}$ en 2.4.d, 2.4.e y 2.4.f). Por comparación, las correspondientes respuestas a *n*- microdiscos independientes o a un macroelectrodo también han sido incluidas (indicados en las gráficas). Otras condiciones como las de la Figura 2.1.

En trabajos previos [52–54], se obtuvieron expresiones analíticas simples y aproximadas para la corriente límite en cronoamperometría de *arrays* de microelectrodos tanto para una distribución regular como aleatoria de los mismos. A partir de estas soluciones, la función dependiente del tiempo y de la geometría del electrodo f_G también puede ser empleada para obtener la respuesta corriente-potencial, siguiendo el procedimiento indicado en la Sección 2.2.2. Así, por ejemplo, a partir de la solución de Shoup y Szabo para *arrays* hexagonales de microdiscos [52], es posible obtener resultados precisos para grados de recubrimiento de los mismos (θ) menores del 10% [55] a partir de la siguiente expresión para la capa de difusión *lineal* δ_d^G ($1/\delta_{d,array}^{hex}$):

$$1/\delta_{d,array}^{hex}(\theta, r_{d}, t) = \frac{4}{\pi} \frac{(1-\theta)}{r_{d}} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{r_{d}}{\sqrt{Dt}} + \frac{\pi}{4} + \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \exp\left[\frac{-0.7823\theta^{2}(3-2\theta)}{2\sqrt{Dt}/r_{d}}\right] - \frac{\exp\left[\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + 0.7823\left(1 - \frac{\pi}{4}\right)\theta^{2}(3-2\theta)}{2\sqrt{Dt}/r_{d}}\right]}{1 + \frac{3\sqrt{\pi}(r_{d})^{2}}{8Dt}\frac{\theta^{3}}{1-\theta}} \right\}$$
(2.52)

donde $\theta = 1 - r_d^2 / d^2$ siendo 2*d* siendo la distancia entre microelectrodos.

Las curvas teóricas CV correspondientes a la transferencia de dos electrones en arrays con diferentes tamaños y grados de recubrimiento han sido obtenidas de un modo simple y rápido, sustituyendo la Ec. (2.52) en la solución general particularizada para voltamperometría cíclica (Ec.(2.25)). Como puede observarse en la Figura 2.3, los resultados analíticos describen adecuadamente el efecto del solapamiento de los campos difusivos adyacentes sobre la respuesta voltamperométrica. Así, la respuesta a tiempos cortos (es decir, velocidades de barrido rápidas) o para grados de recubrimiento bajos es equivalente a la de un conjunto de microdiscos independientes (los denominados *Casos 1-2* [44,56], ver Figuras 2.3.d), mientras que las densidades de corriente disminuyen conforme se solapan más significativamente los campos difusivos adyacentes (*Caso 3* [44,56], ver Figuras 2.3.a y 2.3.e). Finalmente, el *array* de microelectrodos se comporta

como un macroelectrodo bajo condiciones de difusión lineal cuando el solapamiento es suficientemente significativo (*Caso 4* [44,56], ver Figura 2.3.c).

2.3.1.3. Múltiples transferencias electrónicas acopladas a uno o más equilibrios químicos en disolución

En esta subsección, se considera un número arbitrario de equilibrios químicos que involucran a cualquiera de las especies electroactivas del Esquema 2.I. En esta situación, el potencial formal *aparente* promedio viene dado por (ver Ec. (2.14)):

$$\overline{\mathbf{E}}_{app,n}^{0'} = \frac{\mathbf{E}_{app,n}^{0'} + \mathbf{E}_{app,n+1}^{0'}}{2} = \overline{\mathbf{E}}_{n}^{0'} + \frac{\mathbf{RT}}{2\mathbf{F}} \ln \left[\frac{1 + \sum_{j'=1}^{\mathbf{h}_{n+2}} \beta_{\mathbf{O}_{n+1},j'}}{1 + \sum_{j'=1}^{\mathbf{h}_{n}} \beta_{\mathbf{O}_{n-1},j'}} \right]; n = 1, 2, \dots, k-1$$
(2.53)

y la diferencia entre potenciales formales aparentes por (ver Ec. (2.14)):

$$\Delta \mathbf{E}_{app,n}^{0'} = \mathbf{E}_{app,n+1}^{0'} - \mathbf{E}_{app,n}^{0'} = \Delta \mathbf{E}_{n}^{0'} + \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{F}} \ln \left[\frac{\left(1 + \sum_{j=1}^{h_{n+2}} \beta_{\mathbf{O}_{n+1},j'}\right) \left(1 + \sum_{j=1}^{h_{n}} \beta_{\mathbf{O}_{n-1},j'}\right)}{\left(1 + \sum_{j=1}^{h_{n+1}} \beta_{\mathbf{O}_{n},j'}\right)^{2}} \right]; n = 1, 2, \dots, k-1 \quad (2.54)$$

siendo h_{n-1} , h_n y h_{n+1} la máxima estequiometría L:O de las diferentes especies O_{n-1} , O_n y O_{n+1} , respectivamente. A partir de las Ecs. (2.53) y (2.54), es evidente que los equilibrios químicos acoplados tienen una importante influencia sobre los potenciales formales *aparentes* de las diferentes transferencias electrónicas, es decir, sobre la (anti)cooperatividad *aparente* entre las mismas y, por tanto, en la respuesta voltamperométrica del sistema.

En la Figura 2.4 se muestran los voltamperogramas de onda cuadrada de dos casos representativos de situaciones en las que tienen lugar dos equilibrios químicos acoplados a dos transferencias electrónicas. Cuando sólo la especie totalmente reducida (O₂) está estabilizada químicamente (Figura 2.4.a), o cuando su estabilización prevalece significativamente sobre la del resto de estados de oxidación (ver también Figura 2.7), el valor del segundo potencial formal *aparente* aumenta con la extensión del equilibrio químico (comportamiento tipo mecanismo $E_{Rev}C_{Eq}$). Así, en el caso considerado de la Figura 2.a, se observa que la posición del voltamperograma se desplaza hacia potenciales

más positivos conforme aumenta la extensión de la reacción química, estando siempre centrado en el $\overline{E}_{app}^{0'}$ (Ec. (2.53)). En el caso opuesto en el que la especie O₁ está más estabilizada químicamente (no mostrado), el comportamiento esperado se corresponde con la imagen especular del mostrado en la Figura 2.4.a. Conviene resaltar que, en cualquiera de estas dos situaciones indicadas, el valor de $\Delta E_{app}^{0'}$ (Ec. (2.54)) aumenta con el valor de la constante de equilibrio *condicional* (K_{O_2} en Fig. 2.4.a), lo que resulta en un comportamiento cooperativo "químicamente inducido" (ver curva de $K_{O_2} = 10^9$ en Figura 2.4.a).



Figura 2.4. Influencia de la estabilización química sobre la respuesta en SWV en un microelectrodo de disco ($r_d=1\mu m$) de una transferencia de dos electrones acopladas a un único equilibrio químico, estabilizando a la especie totalmente reducida (O₂, Fig. 2.4.a) con $\Delta E^{0^{\circ}} = -250mV$ (k=2, $h_3=1$ y $h_1=h_2=0$) y a la especie intermedia (O₁, Fig. 2.4.b) with $\Delta E^{0^{\circ}} = 100mV$ (k=2, $h_2=1$ y $h_1=h_3=0$). Curvas SWV obtenidas con la Ec.(2.30), (2.31) y considerando: $\Psi_{G,n-E}^{[y],SWV} = \Psi_G^{[y],SWV} / \Psi_{G,E-pico}^{[y],SWV}$, $f_{sw} = 10Hz$, $E_{sw} = 25 \text{ mV}$, $|\Delta E_{st}^{sw}| = 5 \text{ mV}$. Resto de condiciones como en la Figura 2.1.

Si el estado de oxidación intermedio (O₁) es el estabilizado químicamente, el valor del $\Delta E_{app}^{0'}$ disminuye (ver Ec. (2.54)) lo que da lugar a un comportamiento anticooperativo "químicamente inducido" como se muestra en la Figura 2.4.b. Así, en ausencia de equilibrios químicos (K_{O_1} =0), la señal obtenida presenta un único pico centrado en el potencial formal promedio ($\overline{E}^{0'}$ = 50 mV) como corresponde a la diferencia entre potenciales formales considerada (comportamiento cooperativo). Conforme aumenta la extensión del equilibrio químico ($K_{o_1} > 1$) y, por tanto la estabilización del estado de oxidación intermedio, el pico decrece y se ensancha, hasta que el valor de la constante K_{o_1} es suficientemente grande como para que se cumpla que $\Delta E_{app}^{0'} < -71.2 \text{ mV}$ (Ec.(2.54)), a partir del cual se comienzan a distinguir dos picos con un valle centrado en $\overline{E}_{app}^{0'}$ (Ec.(2.53)). Es importante resaltar que la posición del eje de simetría de la señal SWV no varía con K_{o_1} ya que el valor $\overline{E}_{app}^{0'}$ no está influido por la estabilización de la especie intermedia como se deduce de la Ec.(2.53) (es decir, $\overline{E}_{app}^{0'} = \overline{E}^{0'}$), independientemente del valor de K_{o_1} . Así, los dos picos se siguen separando conforme aumenta el valor de K_{o_1} y, a partir de $\Delta E_{app}^{0'} < -142 \text{ mV}$, los dos picos presentan las mismas características que las señales correspondientes a dos transferencias simples independientes (es decir, ambas transferencias con un comportamiento anti-cooperativo químicamente inducido).

2.3.1.3. Influencia de la concentración de ligando y estimación de parámetros de interés. Determinación de potenciales formales y constantes de estabilidad

Los efectos de equilibrios químicos acoplados sobre las reacciones electródicas pueden estudiarse modificando la concentración de la especie no electroactiva involucrada en las reacciones químicas, es decir, variando la especie L en el Esquema 2.I [19,57,58]. Así, como se pone de manifiesto en esta sección, se puede identificar la presencia de equilibrios homogéneos acoplados, además de determinar las correspondientes constantes de equilibrio y los potenciales formales reales a partir del análisis de la influencia de la variación de la concentración de esta especie sobre la respuesta voltamperométrica de las correspondientes transferencias electrónicas (ver Figuras 2.5 y 2.6). Así, como se mostrará a continuación, para llevar a cabo la caracterización cuantitativa (completa) del sistema, se emplean las Ecs. (2.7) y (2.14)-(2.15) que describen la variación del valor de $E_{app,n}^{0'}$ con c_L^* (ver también Refs.[16,26,37]).
2.3.1.3.I. Determinación de los potenciales formales aparentes

Como se ha mostrado en la Figura 2.4, el efecto de la estabilización química de una especie redox sobre la respuesta voltamperométrica de dos transferencias electrónicas induce un *aparente* comportamiento cooperativo o anticooperativo en función de qué especie(s) esté(n) afectadas y del grado de estabilización, es decir, de los valores de las constantes $K_{O_i,j}$. Esto implica que, como se deduce de la Ec. (2.14), la variación de la concentración de especie L influirá sobre la respuesta voltamperométrica ya que afecta a los valores de los potenciales formales *aparentes* $(E_{app,n}^{0'})$.

Considerando la señal en voltamperometría cíclica (CV) y en voltamperometría cíclica diferencial (DCV), en las Figuras 2.5 y 2.6 se muestran las variaciones a) de la corriente de pico del barrido de ida (Ψ_{fp}^{CV} en Fig. 2.5.a y, Ψ_{fp}^{DCV} en Fig. 2.6.a), **b**) de la separación pico a pico entre el correspondiente al barrido directo y al del barrido inverso en CV ($\Delta E_{p,p}^{CV}$, Fig. 2.5.b) y de la semianchura de pico en DCV ($W_{1/2}^{DCV}$, Fig. 2.6.b), y c) del potencial del pico del barrido directo ($E_{f,p}^{CV}$, en Fig. 2.5.c y, $E_{f,p}^{DCV}$ en Fig. 2.6.c) en función de la diferencia entre potenciales formales *aparentes* $(\Delta E_{app}^{0'})$, la cual puede modificarse al variar la concentración de especie L (ver Sección 2.3.1.4.II). Además, se consideran también diferentes tamaños (macroelectrodos y microelectrodos) y geometrías (discos y esferas) de electrodo. Así, en la Fig. 2.5 se han considerado en condiciones transitorias $(R_0^{(D)CV} = q_G \sqrt{Fv/DRT} \ge 1)$. Como puede deducirse a partir de esta figura, la geometría y el tamaño del electrodo tienen una importante influencia sobre estas variaciones. En cambio, en la Fig. 2.6 se analizan estos comportamientos en microelectrodos en condiciones estacionarias. Como puede observarse, las técnicas diferenciales resultan mucho más apropiadas para el análisis cuantitativo porque, contrariamente a la CV (que da lugar a respuestas sigmoidales), estas presentan siempre picos bien definidos cuyo potencial (E_p , ver Fig. 2.6.b) y semianchura de pico ($W_{1/2}$) son independientes de la forma y del tamaño del electrodo y, por lo tanto, de la dependencia o no de la respuesta con el tiempo.

Atendiendo al valor del $\Delta E_{app}^{0'}$, se pueden distinguir tres regiones bien diferenciables a partir de la respuesta esperada:

- Región de dos señales bien distinguibles ($\Delta E_{app}^{0'} \ge -140mV$). En estas situaciones de dos transferencias muy anticooperativas, la respuesta voltamperométrica siempre presenta dos señales con las características correspondientes a dos transferencias simples. De acuerdo con esto, los $E_{app,n}^{0'}$ se pueden hallar directamente a partir de los potenciales de pico (ver más adelante y Figs. 2.5.c y 2.6.c).
- Región de transición de dos a una señal (-71.2 ≥ ΔE^{ov}_{app} ≥ -140mV). En esta región, se observan dos señales no totalmente discernibles, apreciándose también un centro de simetría en CV o un plano de simetría en DCV. En estas condiciones, los E^{ov}_{app,n} deben ser deducidos a partir del valor de ΔE^{ov}_{app}, calculable a partir de los valores de corriente de pico (Ψ^{CV}_{f,p} y Ψ^{DCV}_{f,p}, ver Figs. 2.5.a y 2.6.a) y/o de la separación pico a pico en CV (ΔE^{CV}_{p,p}, ver Fig. 2.5.b) o de la semianchura en DCV (W^{DCV}_{1/2}, ver Fig. 2.6.b), y del valor del potencial *aparente* promedio (Ē^{ov}_{app}), el cual se puede deducir a partir del potencial de pico (E^{CV}_{f,p} y E^{D(S)CV}_{f,p}, ver más adelante y Figs. 2.5.c y 2.6.c) o del potencial al que se observa el centro de simetría en técnicas diferenciales (ver ejemplo de ΔE^{ov}_{app} = -120mV en Fig. 2.2).
- **Región de una única señal** $\left(\Delta E_{app}^{0'} > -71.2mV\right)$. En estas condiciones se obtiene una única señal cuyo potencial de pico está ligado al valor de $\overline{E}_{app}^{0'}$ en CV o es coincidente en el caso de DCV (ver más adelante y Figs. 2.5.c y 2.6.c).

Los valores de $\Psi_{f,p}^{CV}$ y $\Psi_{f,p}^{DCV}$ (ver Figs. 2.5.a y 2.6.a) aumentan con $\Delta E_{app}^{0'}$ hasta alcanzar un valor máximo en el que se transfieren, de forma *aparentemente* simultánea, dos electrones. Conviene resaltar que los valores límites mínimos y máximos de $\Psi_{f,p}^{CV}$ son bien conocidos en macroelectrodos en CV y vienen dados por 0.446 y 1.26 [28–30], mientras que para microdiscos y micro(hemi)esferas se conocen ecuaciones empíricas que fueron obtenidas en estudios previos [59]. Con respecto a la variación de la separación pico a pico (ΔE_{p-p}^{CV}), esta también depende del tamaño y de la geometría del electrodo, observándose separaciones mayores en microelectrodos (ver Fig. 2.5.b). En cualquier caso, en la región de $\Delta E_{app}^{0'}$ en donde se observa una única señal ($\Delta E_{app}^{0'} > -71.2mV$), los valores de ΔE_{p-p}^{CV} y W $_{1/2}^{DCV}$ disminuyen al aumentar $\Delta E_{app}^{0'}$ hasta que alcanzar un valor equivalente a la mitad del correspondiente a una transferencia simple.



Figura 2.5. Variación de la corriente de pico del barrido directo (**a**), de la separación pico a pico (**b**) y del potencial de pico directo (**c**) respecto a la diferencia entre potenciales formales *aparentes* en voltamperometría cíclica, considerando macroelectrodos (línea continua), microdiscos en régimen transitorio ($R_0^{CV} = q_G \sqrt{Fv/(DRT)} = 2$ y 1, línea discontinua) y micro(hemi)esféricos (línea punteada). Valores obtenidos a partir de la Ec. (2.25), correspondiéndose a la primera señal en la región donde se obtienen dos ondas. T = 298 K, $E_{vtx} - E_1^{0} = -600$ mV, $\Delta E = 0.01$ mV.

Capítulo 2



Figura 2.6. Variación de la corriente de pico adimensional del barrido directo (**a**), de la semianchura de pico (**b**) y del potencial de pico directo (**c**) respecto a la diferencia entre potenciales formales *aparentes* en voltamperometría cíclica diferencial, considerando microdiscos (línea discontinua) y micro(hemi)esféricos (línea punteada) de esfericidad: $R_0^{\text{DCV}} = q_G \sqrt{Fv/(DRT)} = 0.1$ y 0.05. Valores obtenidos a partir de la Ec. (2.25), correspondiéndose a la primera señal en la región donde se obtienen dos ondas. T = 298 K, $E_{\text{vtx}} - E_1^{0'} = -600$ mV, $\Delta E = 0.01$ mV. Otras condiciones como en la Figura 2.5.

De acuerdo con lo anterior, conocido el valor de $\Delta E_{app}^{0'}$ se pueden determinar los potenciales formales *aparentes* individuales a partir de la posición del voltamperograma, es decir, a partir del potencial del pico en CV ($E_{f,p}^{CV}$, ver Fig. 2.5.c) o en DCV ($E_{f,p}^{DCV}$, ver Fig. 2.6.c) ⁴. A continuación, se indica el procedimiento a seguir para calcular los $E_{n,app}^{0'}$ en función del $\Delta E_{app}^{0'}$:

- En la región de dos señales bien distinguibles $(\Delta E_{app}^{0'} \leq -140 mV)$, transferencias fuertemente anticooperativas), los valores de $E_{app,n}^{0'}$ se pueden obtener de los potenciales de pico. Concretamente, los potenciales de los picos de ida en CV toman los valores bien conocidos de $E_{p,n} = E_{app,n}^{0'} - 28 \text{ mV} (n=1,2)$ macroelectrodos para reducciones simples en [28,30]. v de $E_{p,n} = E_{app,n}^{0'} - 81 \text{ mV} (n=1,2)$ en microelectrodos de disco de $R_0^{CV} = 1$. En el caso de DCV, los potenciales de pico coindicen con los potenciales formales aparentes individuales $\left(E_{p,n}^{D(S)CV}=E_{n}^{0'}\right)$.
- En la región de transición de dos a una señal (-71.2mV ≥ ΔE^{0'}_{app} ≥ -140mV) se puede determinar el potencial formal *aparente* correspondiente a la primera transferencia (E^{0'}_{app,1}) a partir del primer potencial de pico en CV (ver Fig. 2.5.c) o DCV (ver Fig. 2.6.c). A partir de este valor y del ΔE^{0'}_{app}, se calcula de forma inmediata el correspondiente a la segunda transferencia (E^{0'}_{app,2}). Conviene resaltar que, estos E^{0'}_{app,n} también se podrían calcular considerando ΔE^{0'}_{app} y el potencial en el que se sitúa el centro de simetría de la respuesta CV (o del plano de simetría en técnicas diferenciales), el cual coincide con el potencial formal *aparente* promedio (Ē^{0'}_{app}).
- En la región en la que se observa una única señal $(\Delta E_{app}^{0^{\circ}} \gtrsim -71.2mV)$, se distinguen dos situaciones:

⁴ Conviene especificar que, en el caso de observarse dos señales, los valores indicados en las Figs. 2.5.a - 2.5.c y 2.6.a - 2.6.c se refieren a la señal situada a potenciales más positivos.

• Para valores $-71.2 \leq \Delta E_{app}^{0'} \leq 100 mV$, se pueden determinar los valores de $E_n^{0'}$ a partir del potencial de pico que coincide con el potencial formal *aparente* promedio $\overline{E}_{app}^{0'}$ (Ec. (2.53)) y del valor de $\Delta E_{app}^{0'}$ (Ec.(2.54)) ya que en esta región ambos son sensibles a variaciones de la concentración de especie L.

• Para $\Delta E_{app}^{0'}$ muy positivos ($\Delta E_{app}^{0'} \ge 100 mV$, transferencias muy cooperativas), el valor del potencial formal *aparente* no se puede obtener, ya que $\Delta E_{app}^{0'}$ deja de ser sensible a variaciones de concentración de la especie L. Así, en estas condiciones sólo es posible determinar el $\overline{E}_{app}^{0'}$ a partir del pico en CV que viene dado por $E_{f,p}^{CV} = \overline{E}_{app}^{0'} - 14 \text{ mV}$ en macroelectrodos y por $E_{f,p}^{CV} = \overline{E}_{app}^{0'} - 34 \text{ mV}$ en microdiscos de $R_0^{CV} = 1$ (ver Fig. 2.5.c), o directamente del potencial de pico en DCV $E_p^{DCV} = \overline{E}_{app}^{0'}$ (ver Fig. 2.6.c).

2.3.1.3.II. Determinación de los potenciales formales *verdaderos* ($E_n^{0'}$), <u>la(s)</u> constante(s) de equilibrio y las estequiometrías de reacción

La determinación de $E_{app,n}^{0'}$ a distintos valores de la concentración de especie L puede permitir, en condiciones adecuadas, la obtención de los valores de $E_n^{0'}$ y de las constantes de equilibrio (ver Ec.(2.14)), aunque su determinación puede llegar a ser compleja como, por ejemplo, en situaciones en las que varias de las especies electroactivas están involucradas en más de un equilibrio. Esto se ilustra en la Figura 2.7, en la que se asumen dos transferencias electrónicas sucesivas en las que todas las especies redox participan en equilibrios químicos. En particular, en la Figura 2.7.a y 2.7.b se considera que todos los estados redox participan en el mismo número de equilibrios químicos ($h_1 = h_2 = h_3 = h$), asumiendo el caso de un único equilibrio químico (*Caso I*, h=1, línea *discontinua-punteada verde*) y de tres equilibrios químicos (*Caso II* con h=3). Además, en las Figuras 2.7.c y 2.7.d, se evalúan las situaciones $h_2 < h_1$ y $h_3 > h_2$, respectivamente, para diferentes relaciones entre constantes de equilibrios globales: $\beta_{O_1} = \beta_{O_2} = \beta_{O_3} = 1$ (línea *continua*), $\beta_{O_2} > (\beta_{O_1} = \beta_{O_3})$ (línea *punteada*) y $\beta_{O_2} < (\beta_{O_1} = \beta_{O_3})$ (línea *discontinua*). Además, se han considerado múltiples equilibrios con diferentes valores arbitrarios de las constantes parciales de equilibrio, así como el caso particular en el que una molécula grande posee varios centros de reacción idénticos e independientes.

En esta Figura 2.7 se distinguen tres regiones claramente diferenciables en función de la variación de $E_{n,app}^{0}$ con c_{L}^{*} . En primer lugar, la región a concentraciones bajas de especie L (K· c_{L}^{*} < 10⁻²), en donde el potencial formal *aparente* prácticamente no varía. A continuación, la región a concentraciones significativas de L pero no excesivamente altas (10⁻² < K· c_{L}^{*} < 1), en donde el potencial formal *aparente* es significativamente dependiente de c_{L}^{*} . Y, por último, la situación límite de altos valores de c_{L}^{*} (K· c_{L}^{*} > 1), para el cual se esperan distintos comportamientos en función del número de equilibrios químicos en los que están implicados las especies de la pareja redox de una transferencia *n* concreta. Así, en estas últimas condiciones de concentraciones altas de especie L, la Ec. (2.14) se simplifica independiente del número de equilibrios químicos a:

$$\left(E_{app,n}^{0'}\right)_{c_{L}^{*} >>1} - E_{n}^{0'} = \frac{RT}{F}(h_{n+1} - h_{n})\ln\left(c_{L}^{*}\right) + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\prod_{j=1}^{h_{n+1}}K_{O_{n+1},j}^{c}}{\prod_{j=1}^{h_{n}}K_{O_{n},j}^{c}}\right)$$
(2.55)

siendo h_n o h_{n+1} el máximo grado de complejación de la especie O_n u O_{n+1} con la especie L, es decir, la máxima estequiometría alcanzada por el complejo (L:O). De este modo, dependiendo de los valores de h_n , se pueden distinguir tres comportamientos diferentes a partir de esta última ecuación (Ec. (2.55)):

- a) $h_{n+1} > h_n$: la especie reducida de la pareja redox alcanza estequiometrías mayores con la especie L, de forma que el potencial formal *aparente* aumenta linealmente con $\ln(c_L^*)$ (como un comportamiento $C_{Eq}E$; Fig. 2.7.d).
- b) $h_{n+1} = h_n$: las dos especies redox están involucradas en el mismo número de equilibrios químicos con la especie L, de modo que, para estas condiciones el $E_{app,h}^{0'}$ es independiente de la concentración de esta especie L (es decir, se alcanza una *meseta* o valor límite, Fig. 2.7.a y 2.7.b).

c) $h_{n+1} < h_n$: la especie oxidada de la pareja redox puede alcanzar estequiometrías mayor con la especie L, de modo que el potencial formal *aparente* decrece linealmente con $\ln(c_L^*)$ (comportamiento análogo al de un mecanismo EC_{Eq}, Fig. 2.7.c).

Para el caso de centros químicos equivalentes e independientes, teniendo en cuenta las Ecs.(2.46)-(2.48) (ver Sección 2.2.3.2), la Ec.(2.55) se puede escribir en función de la constante química *intrínseca* como:

$$\left(E_{app,n}^{0'}\right)_{c_{L}^{*}>>1} - E_{n}^{0'} = \frac{RT}{F}(h_{n+1} - h_{n})\ln\left(c_{L}^{*}\right) + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\left(K_{int,O_{n+1}}\right)^{h_{n+1}}}{\left(K_{int,O_{n}}\right)^{h_{n}}}\right)$$
(2.56)

En la Figura 2.7.a y 2.7.b, donde todas las especies participan en el mismo número de equilibrios químicos, la variación de los dos valores de $E_{app}^{0'}$ aumentan al estar más estabilizadas las especies reducidas de cada transferencia, hasta alcanzar un valor límite (*una meseta*) a grandes valores de c_L^* como se espera de las Ecs. (2.55) y (2.56), condiciones bajo las que los valores de los potenciales formales *aparentes* están sólo determinados por la relación entre las constantes globales de equilibrio de las correspondientes especies reducidas y oxidadas:

$$\left(E_{app,l}^{0'} \right)_{c_{L}^{*} > 1}^{h_{1} = h_{2} = h} - E_{1}^{0'} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\beta_{O_{2}}}{\beta_{O_{1}}} \right)$$

$$\left(E_{app,2}^{0'} \right)_{c_{L}^{*} > 1}^{h_{2} = h_{3} = h} - E_{2}^{0'} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\beta_{O_{3}}}{\beta_{O_{2}}} \right)$$

$$(2.57)$$

y, en el caso de centros de reacción idénticos e independientes, esta última ecuación se transforma en:

$$\left(E_{app,1}^{0'} \right)_{c_{L}^{*} >>1}^{h_{1}=h_{2}=h} - E_{1}^{0'} = h \frac{RT}{F} ln \left(\frac{K_{int,O_{2}}}{K_{int,O_{1}}} \right) \right)$$

$$\left(E_{app,2}^{0'} \right)_{c_{L}^{*} >>1}^{h_{2}=h_{3}=h} - E_{2}^{0'} = h \frac{RT}{F} ln \left(\frac{K_{int,O_{3}}}{K_{int,O_{2}}} \right) \right)$$

$$(2.58)$$

es decir, los potenciales formales *aparentes* están sólo determinados por la relación entre las constantes intrínsecas. Así, en los casos considerados en las Figuras 2.7.a y 2.7.b $(\beta_{O_2} / \beta_{O_1} = \beta_{O_3} / \beta_{O_2} = 10)$, el valor de la *meseta* se corresponde con $E_{app,n}^{0'} - E_n^{0'} = +59 \text{ mV}$, independientemente de la relación estequiométrica máxima de L:O (1 ó 3) y de los valores de las constantes de equilibrio parciales, como puede deducirse de Ec.(2.57).

En cambio, en las Figuras 2.7.c y 2.7.d en las que se consideran las situaciones con $h_2 < h_1 y h_3 > h_2$, los potenciales formales *aparentes* varían continuamente con la concentración de especie L. A altos valores de c_L^* , la variación del $E_{app,n}^{0'}$ con $\ln(c_L^*)$ se hace lineal y con pendiente $(h_{n+1}-h_n)2.303 \text{ RT/F}$ por orden de magnitud de concentración (es decir, por década), en concordancia con Ecs.(2.55) y (2.56) (con *n*=1 y 2). Además, se puede estimar la relación entre las constantes globales de equilibrio de las especies redox a partir de la ordenada en el origen en esta región, obteniéndose mayores valores conforme aumenta la estabilización de la especie reducida.

En relación a la variación de $\Delta E_{app}^{0'}$ con la concentración de la especie L (ver insets en Figs. 2.7.b y 2.7.d), esta refleja el balance de la estabilización de las especies intermedias con respecto a las totalmente oxidadas (o reducidas) como puede concluirse a partir de la Ec. (2.54). Así, en la Figura 2.7.d, la estabilización de las especies O₁ y O₃ prevalecen a grandes concentraciones de especie L ya que alcanzan complejos de mayores estequiometrías con esta especie (es decir, mayor relación L:O), incrementándose el valor de $\Delta E_{app}^{0'}$ con c_L^* . En cambio, el comportamiento de $\Delta E_{app}^{0'}$ con c_L^* es más complejo cuando los tres estados de oxidación redox participan en el mismo número de equilibrios químicos. Así, en las condiciones de la Figura 2.7.b donde las constantes de equilibrio de la especie O₃ son las mayores, la diferencia entre potenciales formales *aparentes* inicialmente aumenta con la concentración de especie L. A partir de cierto valor de c_L^* , la estabilización de la especie intermedia (O₂) también es significativa, observándose que $\Delta E_{app}^{0'}$ varía hacia valores más negativos. Finalmente, a valores muy altos de concentración de especie L, se alcanza una *meseta* correspondiente a:

$$\left(\Delta E_{app}^{0'}\right)_{c_{L}^{*}>1}^{h_{1}=h_{2}=h_{3}=h} = \Delta E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\left(\beta_{O_{3}}\right)\left(\beta_{O_{1}}\right)}{\left(\beta_{O_{2}}\right)^{2}}\right]$$
(2.59)

Nótese que, en estas situaciones, adiciones sucesivas de especie L pueden tener efectos opuestos sobre las curvas voltamperométricas. Por ejemplo, para los casos con más de una etapa química y en las condiciones elegidas en las Figuras 2.7.a y 2.7.b, las dos señales se acercan entre sí para valores de $c_L^* \leq 0.55M$. A concentraciones superiores a este valor $(c_L^* \geq 0.55M)$, adiciones sucesivas de especie L provocaría la separación entre ambas señales hasta alcanzar un valor mínimo de $\Delta E_{app}^{0'}$.

Para la determinación de los valores de h_n y h_{n+1} (con *n*=1 y 2) y de las constantes de equilibrio parciales, la variación de $E_{app}^{0'}$ debe ser analizada a valores intermedios de c_L^* con Ec.(2.14). Como se muestra en la Figura 2.7, la dependencia de $E_{app}^{0'}$ con c_L^* en esta región es sensible al número de equilibrios químicos acoplados a los valores de constantes de equilibrio parciales. Así, en las Figuras 2.7.a y 2.7.b se observa que, la variación de $E_{app}^{0'}$ con c_L^* es más brusca conforme la formación de estequiometrías altas es más importantes (líneas *punteadas rojas*); además, la posición de las curvas $(E_{app}^{0'} - E^{0'}) vs c_L^*$ dan cuenta del orden de magnitud de las constantes de equilibrio, desplazándose hacia valores menores de c_L^* conforme las constantes de equilibrio



Figura 2.7.. Influencia de la estabilización química sobre los diferentes estados redox sobre los potenciales formales *aparentes* (a-d, Ec.(2.14)) y sobre la diferencia entre potenciales formales *aparentes* (insets en Figs. 2.7.b y 2.7.d, Ec.(2.54)) de una transferencia de dos electrones (k=2) con $\Delta E^{0'} = -200 \text{mV}$. Figs. a-b) Constantes globales de equilibrio fijas, $\beta_{O_1} = 1$, $\beta_{O_2} = 10$, $\beta_{O_3} = 100$ (*Caso I* (h=1) y *Caso II* (h=3)); c-d) $\beta_{O_1} = \beta_{O_3} = 1$ ($h_2 = 2$ & $h_1 = h_3 = 3$). T = 298K.

2.3.2. Estudio Electroquímico-Computacional. Estudio de la influencia de procesos de asociación iónica sobre la electrorreducción del αfosfopolioxowolframato de tipo Keggin (PW₁₂O₄₀³⁻)

En esta sección se considera la aplicación de la teoría presentada previamente al estudio de la influencia de reacciones de asociación iónica sobre la electrorreducción del α -fosfopolioxowolframato de tipo Keggin (PW₁₂). Primero, se indican los detalles experimentales y computacionales considerados a la hora de realizar los diferentes experimentos y cálculos DFT. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio voltamperométrico, complementados con los resultados computacionales con el fin de dar una visión precisa sobre los fenómenos de asociación iónica acoplados a la electrorreducción del PW₁₂.

2.3.2.1. Detalles experimetales y computacionales

2.3.2.1.I. Reactivos

Acetonitrilo anhídrido (ACN, Sigma-Aldrich, 99.8%), ferroceno (Fe(C₅H₅)₂, Aldrich, 97%), sal sódica del ácido α -fosfotungstofosfórico (Na₃[PW₁₂O₄₀], Riedel-de-Haën, grado de pureza de reactivo analítico), hexafluorofosfato de tetrahexilamonio (THAPF₆, Sigma-Aldrich, 97%), hexafluorofosfato de tetrametilamonio (TMAPF₆, Sigma-Aldrich, 98%), hexafluorofosfato de sodio (NaPF₆, Sigma-Aldrich, 98%) y hexafluorofosfato de litio (LiPF₆, Sigma-Aldrich, 98%). Todos los reactivos se emplearon tal y como se recibieron.

2.3.2.1.II. Instrumentación

Todas las medidas electroquímicas fueron realizadas con un potenciostato diseñado en el Servicio de Apoyo de la Investigación (SAI) de la Universidad de Murcia, empleando un hilo de platino como contraelectrodo y un hilo de plata como electrodo de pseudo-referencia. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de disco de carbono vítreo (GC, de las siglas en inglés *Glassy Carbon*) de 3mm de diámetro (CH Instruments) y un microelectrodo de disco de fibra de carbono (CF, proviene de las siglas en inglés (*Carbon Fiber*)) de 33mm de diámetro (ALS Co.) como electrodos de trabajo. Los electrodos fueron pulidos previamente sobre *pads* (Buehler, Illinois) con polvo de alúmina de tamaño de grano de 1, 0.3 y 0.05 µm, sonicándose posteriormente en agua, acetona y acetonitrilo durante 2 minutos antes de las medidas. Las medidas de conductividad se realizaron con un conductímetro BASIC 30 (CRISON) con corrección de temperatura incorporada.

2.3.2.1.III. Detalles computacionales

Para la realización de los cálculos computacionales se empleó la versión "Revision D.01" del software Gaussian 09 [60]. Todos los cálculos de densidad del funcional (DFT, proviene de las siglas en inglés de *Density Functional Theory*) fueron realizados con el funcional B3LYP (*Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr*) [61–63] y el conjunto de bases 6-31+G(d). En el caso de las especies relativas al polioxometalato de wolframio (especies PW), se consideraron pseudopotenciales quasi-relativistas para los átomos de wolframio (W) propuestos por Hay y Wadt [64], empleándose el conjunto de bases LanL2DZ asociados a estos pseudopotenciales. Para el resto de elementos se empleó el conjunto de bases 6-31+G(d).

Con respecto a las optimizaciones de geometría, el criterio de convergencia del método de cálculos de auto-consistencia (SCF, proviene de las siglas *Self Consistent Field Method*) se fijó en 10⁻⁷. Para los cálculos de DFT se utilizó un grid ultrafino para la integral funcional, mientras que se empleó un grid fino para la resolución de las ecuaciones de perturbación acoplada Hartree-Fock (CPHF, proviene de las siglas en inglés *Coupled Perturbed Hartree-Fock*). Los cálculos de frecuencias de vibración se realizaron al mismo nivel de teoría que los cálculos de optimización de la geometría para caracterizar los puntos estacionarios como mínimos locales (estructuras de equilibrio). No se consideraron procedimientos de escalado y, los efectos del disolvente se tuvieron en cuenta mediante el modelo de solvatación CPCM (proviene de las siglas del inglés *Conductor like Polarizable Continuum Model*) [65–67].

2.3.2.2. Medidas electroquímicas y conductimétricas

2.3.2.2.I. Consideraciones previas en medidas electroquímicas

El estudio de la electrorreducción de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (PW³⁻) se realizó mediante medidas voltamperométricas a diferentes concentraciones de las sales de hexafluorofosfato de los cationes considerados en el estudio (LiPF₆, NaPF₆ o TMAPF₆), manteniendo en todos los casos la fuerza iónica en 0.1M. Las soluciones de acetonitrilo (ACN) se desoxigenaron con una corriente de nitrógeno antes de cada experimento, manteniéndose una atmósfera de nitrógeno durante las medidas. Con el fin de evitar cualquier contaminación con agua de la disolución de ACN, así como incertidumbres relativas a potenciales de unión, se empleó un hilo de plata como electrodo de pseudo-referencia con la pareja redox ferroceno-ferrocinio (Fc/Fc⁺) como referencia interna [68]⁵.

Con el fin de mantener la fuerza iónica en todas las disoluciones en 0.1M, se empleó hexafluorofosfato de tetrahexilamonio (THAPF₆) que, se encuentra totalmente disociado en el medio de trabajo (ver Sección 2.3.2.2.II y Apéndice 2.B), y no se asocia con ninguna de los aniones electroactivos del polioxometalato considerado (PW₁₂, ver Apéndice 2.B y [26]).

2.3.2.2.II. Consideraciones en medidas conductimétricas. Asociación iónica de los electrolitos utilizados

La posible asociación entre los cationes estudiados (X⁺) y su correspondiente contraión (PF₆⁻ en nuestro caso) compite como equilibrio químico, reduciendo la concentración de cationes 'libres' en disolución ($c_{X^+}^*$). Con el fin de tener esta asociación en cuenta en el estudio cuantitativo (Sección 2.3.2.3), se determinaron las constantes de asociación entre los cationes (Li⁺, Na⁺ and TMA⁺) y PF₆⁻ ($K_{XPF_6}^c$) por conductividad:

$$X^{+} + PF_{6}^{-} \rightleftharpoons \{X^{+}PF_{6}^{-}\}, \quad K_{XPF_{6}}^{c} = \frac{c_{XPF_{6}}^{*}}{c_{X^{+}}^{*}c_{PF_{6}}^{*}}$$
 (2.60)

Electrolitos	$egin{array}{c} K^{ m c}_{{ m XPF}_6} \ ({ m este trabajo}, \ ({ m M}^{ m -1})) \end{array}$	Λ ₀ (este trabajo (Scm ² mol ⁻¹))	Λ_0 [69–72] (Scm ² mol ⁻¹)
LiPF ₆	21 ± 4	169.4±0.2	169.75±0.05
NaPF ₆	29 ± 3	174.4±0.2	178.6±0.02
TMAPF ₆	33 ± 4	205.4±0.2	196.75

Tabla 2.4. Valores de la constante de asociación iónica ($K_{XPF_6}^c$) y de la conductividad molar límite (Λ_0) de los electrolitos soporte obtenidos mediante medidas conductimétricas [73,74].T = 298±2 K. Las barras de error se corresponden con la desviación estándar obtenida a partir de tres conjuntos de medidas independientes.

⁵ Referencia adecuada en este medio ya que el ferrocinio no se asocia significativamente con el anión hexafluorofosfato en acetonitrilo y se observa su reducción reversible a un potencial lejano al de la reducción del polioxometalato.

En el Apéndice 2.A, se presenta la variación de la conductividad molar de LiPF₆, NaPF₆ y TMAPF₆ en acetonitrilo en el rango de concentración de 0.05 a 5 mM. A partir del análisis de los datos en base a la ecuación de Fuoss-Hsia-Fernández-Prini [70,74] se obtuvieron los valores experimentales de constantes de asociación y de conductividad molar (Λ_0) mostrados en la Tabla 2.4, los cuales muestran una adecuada correlación con datos bibliográficos.

2.3.2.3. Estudio voltamperométrico. Influencia de la asociación iónica sobre la reducción de PW₁₂O₄₀³⁻

A partir de los resultados discutidos en Sección 2.3.1.4, se llevó a cabo el estudio voltamperométrico de la asociación iónica de los cationes considerados (TMA+, Li+ y Na⁺) con el polioxometalato de estudio (PW₁₂), en concreto, con la especie oxidada (PW³⁻) y sus correspondientes formas reducidas (PW⁴⁻ y PW⁵⁻). Dado que estas especies PW son mucho más voluminosas que los cationes considerados, es razonable la suposición de que la difusividad de las especies PW (PWⁱ, *i*=3-, 4- o 5-) y de los pares iónicos (especies $\{X_i(PW^i)\}$, j=1,2...) es muy similar, es decir, todas las especies electroactivas tienen el mismo valor del coeficiente de difusión: D. Por otro lado, teniendo en cuenta que las reacciones de asociación iónica son generalmente muy rápidas [75,76], se puede asumir que el equilibrio químico se mantiene en cualquier punto de la disolución (q) e instante de tiempo (t) [33,34] (ver Ec.(2.7)). En todos los experimentos voltamperométricos se aseguró un gran exceso de concentración efectiva de la especie X⁺ con respecto a la concentración de polioxometalato $(c_x^* \ge 20c_{PW}^*)$, de modo que fuese posible considerar que su concentración era constante $(c_x(q,t) = c_x^*)$. A continuación, se definen las correspondientes constantes de asociación condicionales ($K_{i,i}$) en función de las constantes de asociación iónica basada en concentraciones (K^c_{ii}) y de la concentración de especie X^+ :

$$\forall q,t: \quad K_{i,j'} = \frac{c_{X_{j},PW^{i}}^{eq}(q,t)}{c_{X_{j'-1}PW^{i}}^{eq}(q,t)} = K_{i,j'}^{c} c_{X^{+}}^{*} \qquad \begin{cases} i = 3-, 4-0 \ 5-i \\ j' = 1, 2, ..., h_{i} \end{cases}$$
(2.61)

donde h_i se corresponde con el número máximo de cationes X⁺ que se pueden asociar con el polioxometalato en el estado de oxidación i (es decir, con la correspondiente especie PWⁱ). En estas condiciones experimentales, la modelización de la respuesta del polioxometalato en presencia de estos cationes, X⁺, viene determinada por la teoría desarrollada en la Sección 2.2 para el Esquema 2.I, de modo que las soluciones deducidas previamente son aplicables (Ec. (2.14) para el potencial formal *aparente* y Ec. (2.31) para la corriente SWV). Tomando como referencia las Ecs. (2.14)-(2.15), los potenciales formales *aparentes* particularizados al caso de las dos primeras electrorreducciones del polioxometalato PW³⁻ ($E_{app,1}^{0'}$ y $E_{app,2}^{0'}$) vienen dados por:

$$\begin{split} E_{app,1}^{0'} &= E_{1}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{1 + \sum_{j=1}^{h_{4-}} \left(\prod_{b=1}^{j} \left[K_{(4-),b}^{c} c_{X}^{*} \right] \right)}{1 + \sum_{j=1}^{h_{3-}} \left(\prod_{b=1}^{j} \left[K_{(3-),b}^{c} c_{X}^{*} \right] \right)} \right] \end{split}$$
(a)
$$E_{app,2}^{0'} &= E_{2}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{1 + \sum_{j=1}^{h_{5-}} \left(\prod_{a=1}^{j} \left[K_{(5-),b}^{c} c_{X}^{*} \right] \right)}{1 + \sum_{j=1}^{h_{4-}} \left(\prod_{b=1}^{j} \left[K_{(4-),b}^{c} c_{X}^{*} \right] \right)} \right]$$
(b)

de modo que, a partir de la variación de la concentración en el seno de especie X^+ (c_X^*), se pueden inferir la estequiometrías y las constantes de asociación de los posibles pares iónicos (ver sección 2.3.2.3 y Refs.[26,58,68]).

2.3.2.3.I. Efecto de la presencia de ión tetrametilamonio (TMA⁺) sobre la reducción del $PW_{12}O_{40}^{3-}$

En primer lugar, se investigó la asociación entre cationes TMA⁺ con los aniones PW. Como se ha indicado previamente, la concentración de TMA⁺ 'libre' utilizada fue siempre 20 veces superior a la concentración inicial de PW³⁻ ($c_{TMA^+}^* \ge 20c_{PW}^*$, calculada considerando la constante de asociación de TMA⁺ y PF₆⁻ estimada mediante medidas de conductividad (ver Sección 2.3.2.2.II)).

Así, en la Figura 2.8 se muestran los voltamperogramas de onda cuadrada experimentales correspondientes al máximo y al mínimo valor de concentración de TMA⁺ utilizado, obtenido con un microelectrodo de disco de fibra de carbono (Fig. 2.8.a) y con un macroelectrodo de carbono vítreo (Fig. 2.8.b). En ambos casos, los voltamperogramas SWV presentan dos picos bien definidos correspondientes a dos transferencias monoelectrónicas reversibles independientes, se deduce de los valores de semianchura

 $(W_{1/2})$ [30,48,50,77], son muy próximos a los predichos teóricamente para la transferencia reversible de un electrón a las amplitudes de onda cuadrada (E_{SW}) empleadas: $W_{1/2}^{Exp} = 90-94 \text{ mV}$ para $E_{SW} = 10 \text{ mV}$ (vs $W_{1/2,T}^{E_{SW}=10mV} \approx 90mV$) y $W_{1/2}^{Exp} = 96-105 \text{ mV}$ para $E_{SW} = 25 \text{ mV}$ (vs $W_{1/2,T}^{E_{SW}=25mV} \approx 99mV$). Por tanto, el primer pico se corresponde con la reducción de PW³⁻ a PW⁴⁻ y el segundo a la de PW⁴⁻ a PW⁵⁻, de acuerdo con los resultados de trabajos previos [12,13,25,78]. Conviene resaltar que, en general, el segundo pico es más ancho y pequeño que el primero $(W_{1/2}^{Exp,2^{nd}-micro}=98-115 \text{ mV})$

, lo cual puede ser debido a un cierto carácter cuasirreversible de la segunda transferencia. Este comportamiento es más evidente cuando el tamaño del electrodo disminuye (Fig. 2.8), debido a que las limitaciones cinéticas se hacen más aparentes conforme se incrementa el transporte de materia por difusión [28–30]. Sin embargo, estos efectos cinéticos no afectan significativamente a la posición del segundo pico ($E_{p,2}$), ya que hay una buena correlación entre los valores experimentales obtenidos en macro- y microelectrodos (diferencias menores a 5mV) [30,48,77].



Figura 2.8. Influencia de la concentración del catión TMA⁺ sobre las curvas SWV correspondientes a la respuesta de las dos primeras electrorreducciones de la especie PW³⁻ en microelectrodos de disco de CF de 33 µm de diámetro (**a**, $r_{\rm d} \approx 16.5 \,\mu\text{m}$) y en un macroelectrodo de GC (**b**, $r_{\rm d} \approx 1.5 \,\text{mm}$) con $c_{\rm PW^{3-}}^* = 50\,\mu M$. Los voltamperogramas SWV se muestran tras realizar una corrección de línea base obtenidos con $E_{\rm sw} = 25 \,\text{mV}$ para microdisco de CF (**a**) y con $E_{\rm sw} = 10 \,\text{mV}$ para el macroelectrodo de GC (**b**). Para ambos electrodos se consideraron: $f_{\rm sw} = 10 \,\text{Hz}$, $|\Delta E_{\rm st}^{\rm sw}| = 5 \,\text{mV}$, fuerza iónica fija en 0.1M; T=298±2K.

Como se puede ver en la Figura 2.8, la posición de ambos picos se desplaza hacia valores menos negativos conforme se incrementa la concentración de TMA⁺, revelando la participación de las especies electroactivas (PWⁱ, i = 3-, 4- o 5-) en reacciones de

asociación iónica con TMA⁺, estabilizando en ambos casos en mayor grado al producto de la correspondiente transferencia (ver también Fig. 2.4). Concretamente, se deduce que la estabilización por asociación iónica sigue el orden $PW^{5-} > PW^{4-} > PW^{3-}$, ya que el desplazamiento hacia potenciales positivos es mucho más significativo para el segundo pico que para el primero.



Figura 2.9. Potencial electrostático en la superficie molecular de 0.001 u.a. para el anión PW³⁻ (figura superior), para el PW⁴⁻ (central) y para el PW⁵⁻ (inferior), calculadas con el funcional B3LYP como se ha indicado en Sección 2.3.2.1.III. Obtención de las estructuras optimizadas

considerando la restricción de simetría tetraédrica (Td) al partir del isómero α [23] y utilizando el tratamiento CPCM para tener en cuenta los efectos relativos al disolvente.

Este comportamiento coincide con el predicho en el caso de prevalecer interacciones puramente electrostáticas, y está de acuerdo también con los resultados predichos mediante cálculos de DFT (ver Sección 2.3.2.4). Así, en la Figura 2.9, se muestra la superficie de potencial electrostático (ESP, proviene de las siglas en inglés *Electrostatic Potential* aunque es más correcta la denominación de *Electrostatic Potential* aunque es más correcta la denominación de *Electrostatic Potential-Mapped Electron Density Surface*) de los diferentes aniones PW. Como era de esperar, la 'estructura' externa de estas especies está cargada negativamente, incrementándose la electronegatividad conforme estas se reducen, localizándose su mínimo valor (ver regiones rojas en la Fig. 2.9 y el Apéndice 2.C) en todos los casos en los huecos definidos por cuatro octaedros (WO₆), perteneciendo dos de los cuatro a una tríada (W₃O₁₈) concreta. Además, el incremento de la densidad electrónica es más significativo conforme se reduce el polioxometalato: PW⁵⁻ > PW⁴⁻ > PW³⁻.

Posteriormente, se determinaron las correspondientes constantes y estequiometrías de asociación de las diferentes especies de PW₁₂ con el catión considerado (TMA⁺) mediante el análisis de las variaciones de los potenciales formales *aparentes* con la concentración de TMA⁺ como se ha indicado previamente (ver también Sección 2.3.1.4 y Refs. [16,26,37,68]), es decir, a partir del análisis del desplazamiento de los potenciales de pico utilizando la Ec. (2.62) y considerando las correspondientes constantes de equilibrio como parámetros de ajuste. Dado que ambos picos están bien separados $(\Delta E_{p-p} = E_{p,2} - E_{p,1} \le -436 \text{mV}$, comportamiento altamente anticooperativo), pueden analizarse independientemente, de modo que los potenciales de pico se corresponden con los potenciales formales *aparentes* ($E_{peak,h} \equiv E_{app,h}^{0^{\circ}}$), cualquiera que sea el tamaño y la forma del electrodo de trabajo [18,49] (ver Fig. 2.11 y Secciones 2.3.1.3 y 2.3.1.4).

Dado el tamaño y la alta carga negativa de los aniones PW, el análisis mecanístico no es simple ya que, en principio, se pueden esperar múltiples estequiometrías de asociación para las diferentes especies PW. Con el fin de establecer mecanismos y parámetros termodinámicos ($K_{i,j}$) realistas y consistentes, se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones al realizar el procedimiento de ajuste de los datos experimentales:

- Los valores de los potenciales formales 'verdaderos' de las parejas redox PW³⁻ / PW⁴⁻ (E₁^{0'}) y PW⁴⁻ /PW⁵⁻ (E₂^{0'}) se obtuvieron a partir de tres experimentos SWV independientes en disoluciones 0.1M de THAPF₆, es decir, en ausencia de TMA⁺. Así, se dedujeron los siguientes valores con sus correspondientes desviaciones estándar: E₁^{0'} = -703±3mV y E₂^{0'} = -1216±2mV. Estos valores están en concordancia con los correspondientes al isómero *α* obtenidos en trabajos anteriores por otros grupos [13,25,78].
- En relación a las constantes de equilibrio estimadas a partir de los ajustes con Ec.
 (2.62), se descartaron aquellas cuyo valor del parámetro de dependencia [79] fuera cercano a 1 (>0.85) ya que esto indicaría una sobreparametrización en el análisis.
- Se considera en todos los ajustes la mínima estequiometría catión:anión necesaria para obtener ajustes de los datos experimentales satisfactorios (R²≥ 0.99).

Además de las consideraciones anteriores, inicialmente se consideró un modelo '*puramente electrostático*', así como uno *estadístico* en el que se asumen centros de reacción de actividad química independientes y equivalentes, usado frecuentemente para macromoléculas. En el modelo *puramente electrostático* se supone que las interacciones culómbicas anión-catión y las de desolvatación del catión son las principales fuerzas involucradas en la formación de los pares iónicos. Así, se esperaría que las interacciones electrostáticas prevalecieran en medios con constantes dieléctricas bajas y especies altamente cargadas. Por lo tanto, en este modelo se presupone que las constantes de asociación están determinadas por las cargas de los correspondientes iones que participan en los procesos de asociación. Por ejemplo, si se consideran los siguientes equilibrios,

$$\begin{array}{l}
\mathbf{PW}^{3-} + \mathbf{X}^{+} \longleftrightarrow \left\{ \mathbf{X}^{+} \left(\mathbf{PW}^{3-} \right) \right\}^{2-}; \ K_{3-,1} \\
\left\{ \mathbf{X}^{+} \left(\mathbf{PW}^{4-} \right) \right\}^{3-} + \mathbf{X}^{+} \xleftarrow{+\mathbf{X}^{+}} \left\{ \mathbf{X}_{2}^{+} \left(\mathbf{PW}^{3-} \right) \right\}^{2-}; \ K_{4-,2} \\
\left\{ \mathbf{X}_{2}^{+} \left(\mathbf{PW}^{5-} \right) \right\}^{3-} + \mathbf{X}^{+} \xleftarrow{+\mathbf{X}^{+}} \left\{ \mathbf{X}_{3}^{+} \left(\mathbf{PW}^{4-} \right) \right\}^{2-}; \ K_{5-,3} \\
\end{array} \right\} \tag{2.63}$$

donde los aniones de partida en todos ellos poseen la misma carga neta (z=3-), la formación de los correspondientes pares iónicos serían igualmente probables y, por tanto, sus correspondientes constantes de asociación (K_{z_a}) tendrían el mismo valor: $K_{3-,1} = K_{4-,2} = K_{5-,3} \equiv K_{3-}$. Extendiendo este criterio a los aniones con cargas netas menores: $K_{4-,1} = K_{5-,2} \equiv K_{4-}$ para z-=4-, $K_{3-,1} = K_{4-,2} = K_{5-,3} \equiv K_{3-}$ para z-=5-, etc. Teniendo esto en cuenta (ver también Ec.(2.63)), la Ec. (2.62) se simplifica a:

$$E_{p,1} = E_1^{0'} + \frac{RT}{F} ln \left(\frac{1 + K_{4-}^c c_X^* + K_{3-}^c K_{4-}^c \left(c_X^*\right)^2 + ...}{1 + K_{3-}^c c_X^* + ...} \right)$$

$$E_{p,2} = E_2^{0'} + \frac{RT}{F} ln \left(\frac{1 + K_{5-}^c c_X^* + K_{4-}^c K_{5-}^c \left(c_X^*\right)^2 + K_{3-}^c K_{4-}^c K_{5-}^c \left(c_X^*\right)^3 ...}{1 + K_{4-}^c c_X^* + K_{3-}^c K_{4-}^c \left(c_X^*\right)^2 + ...} \right)$$
(2.64)

Los datos experimentales de la variación de los potenciales de picos con la concentración de TMA⁺ no se ajustan adecuadamente a este 'modelo electrostático' (Ec. (2.64)), obteniéndose ajustes con bajos coeficientes de determinación/correlación ($R^2 \le 0.90$). Se lograron también resultados similares al considerar los cationes litio y sodio, confirmando que la utilización de este modelo no es adecuada para este sistema.



Figura 2.10. Superficie de potencial electrostático para las especies PW^{3-} (izda.) y [LiPW]³⁻ (dcha.), calculadas en las mismas condiciones que en la Figura 2.9. La posición del catión litio se ha indicado con una flecha amarilla.

Con el fin de adquirir una visión más completa de los anteriores resultados, en la Fig. 2.10 se muestran las superficies ESP calculadas para las especies PW^{3-} y $[Li^+PW^{4-}]^{3-}$, es decir, de dos especies con la misma carga neta, una sin asociar y otra asociada con un catión Li⁺. En primer lugar, se observa que la localización de las posibles zonas de reacción con alta densidad de carga negativa difieren entre ambas especies, apreciándose una región de mayor densidad electrónica en la especie libre (PW³⁻) que la correspondiente a la estructura externa de la especie libre (PW³⁻) con centros "equivalentes" en densidad electrónica. Este hecho confirma que, tanto por

resultados experimentales como computacionales, la carga neta no es el único parámetro clave que determina la fuerza de asociación iónica en este sistema. Además, se deduce claramente de las superficies ESP de la Figura 2.10 que la distribución simétrica de la densidad electrónica observada en la especie PW³⁻ se distorsiona significativamente al asociarse un catión lo cual provoca que se acumule mayor cantidad de densidad electrónica en la región opuesta y, por tanto, el modelo estadístico tampoco es adecuado para este sistema.





Figura 2.11. Ajustes experimentales más satisfactorios de los datos obtenidos a partir del valor medio de tres conjuntos de medidas independientes de potenciales de pico de onda cuadrada ante la variación de la concentración de TMAPF₆, considerando la Ec. (2.62). Los diferentes ajustes se corresponden con diferentes estequiometrías de asociación iónica cation:anion consideradas: 1:1 (*línea discontinua verde*), 2:1 (*línea punteada azul*) y 3:1 (*línea continua negra*). Obtención de los voltamperogramas experimentales de SWV como se indicó en Figura 2.8. Barras de error se corresponden con la desviación estándar correspondiente a tres medidas independientes.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se llevó a cabo el ajuste de los datos experimentales ($E_{app,n}^{0^{\circ}}$ vs c_{x}^{*}) considerando valores ajustables y arbitrarios de todas las posibles constantes de asociación. En la Figura 2.11, se muestran diferentes ajustes de los resultados experimentales, incluyéndose el más satisfactorio con *línea continua negra* para ambos picos (R^{2} >0.99). Como se puede observar, es necesario incluir la posibilidad de formar iones triples para la especie PW⁴⁻ (dos cationes X con un anión PW⁴⁻) y cuádruples para el caso de la especie PW⁵⁻:

Esquema 2.II. Mecanismo de asociación iónica entre las especies PW y el TMA⁺, elucidado a partir de los experimentos SWV.

Los valores de las constantes de equilibrio químico obtenidas siguen el orden $K_{5-,j}^c > K_{4-,j}^c > K_{3-,j}^c$, lo que está de acuerdo con las superficies ESP (Figs. 2.9 y 2.10). Además, cabe destacar que la especie más oxidada (PW³⁻) no parece asociarse significativamente con el catión TMA⁺ a pesar de su gran carga neta negativa.

Los resultados anteriores ponen de manifiesto la posibilidad de asociaciones múltiples entre TMA⁺ y las especies PW⁴⁻ y PW⁵⁻, que pueden ser plausibles si se tiene en cuenta su alta carga negativa (ej.: PW⁵⁻) y su gran tamaño, de modo que podrían producirse altas atracciones culómbicas de las especies PW hacia los iones TMA⁺ sin que existan efectos estéricos significativos entre cationes asociados.

2.3.2.3.II. Efecto de cationes alcalinos (Li⁺ y Na⁺) sobre la reducción del $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Competencia entre solvatación y atracción electrostática

La electrorreducción de la especie PW³⁻ en acetonitrilo se estudió también en presencia de dos iones alcalinos diferentes (Li⁺ y Na⁺) con el fin de analizar la influencia del tamaño y de la naturaleza del catión en la asociación iónica con el polioxometalato

Capítulo 2

estudiado. Análogamente al caso del TMA⁺, la concentración efectiva de estos cationes $c_{\text{Li}^*/\text{Na}^*}^*$ (corregida utilizando el valor de la correspondiente constante de asociación obtenida por medidas de conductividad (K_{XPF_6} , ver Sección 2.3.2.2.II)) se añadió siempre en gran exceso con respecto a la concentración inicial de PW³⁻ ($c_{\text{Li}^*/\text{Na}^*}^* \ge 20c_{\text{PW}^3-}^*$).



Figura 2.12. Influencia de la concentración de cationes Li⁺ y Na⁺ sobre las curvas SWV correspondientes a las dos primeras electrorreducciones de PW³⁻ con $c_{PW^{3-}}^* = 50 \mu M$ en un microelectrodo de CF de 33µm de diámetro (**a** y **c**, $r_d \approx 16.5 \mu$ m) y en un macroelectrodo de GC de 3 mm de diámetro (**b** y **d**, $r_d \approx 1.5 \text{ mm}$). Parámetros experimentales de SWV y otras condiciones como en la Figura 2.8.

En la Figura 2.12, se muestran curvas SWV representativas de la electrorreducción de la especie PW³⁻ en presencia de la máxima y de la mínima concentración de cationes Li⁺ (Figs. 2.12.a y 2.12.b) y Na⁺ (2.12.c y 2.12.d), considerando la utilización de un microelectrodo de fibra de carbono (CF, 2.12.a y 2.12.c) y de un macroelectrodo de carbono vítreo (GC, 2.12.b y 2.12.d).

Al igual que en los experimentos en presencia de TMA⁺, se observan dos picos bien definidos y separados que se desplazan hacia potenciales menos negativos conforme la concentración de Li⁺ o Na⁺ aumenta. En el caso de la concentración más alta de Li⁺ (ver

Figs. 2.12.a y 2.12.b) se puede apreciar dentro de la ventana de potencial considerada un tercer pico mucho más alto que los anteriores, correspondiéndose con la electrorreducción de la especie PW⁵⁻ a PW⁷⁻.

El desplazamiento del primer pico es mucho menos significativo que en los experimentos con TMA⁺, lo cual se podría explicar por una asociación iónica no significativa entre las especies PW³⁻ y PW⁴⁻ con estos cationes alcalinos (ver Sección 2.3.2.4), o porque la asociación entre las especies PW³⁻ y PW⁴⁻ con Li⁺ y Na⁺ son de similar magnitud (ver Ec.(2.62)). Debido a este hecho, sólo se llevó a cabo el análisis cuantitativo del sistema a partir del desplazamiento observado en el el segundo pico (ver Fig. 2.13.), el cual es mucho más significativo conforme el tamaño del catión disminuye a pesar de la mayor energía de desolvatación necesaria para asociarse con el polioxometalato (ver Sección 2.3.2.4). Así, a modo de ejemplo, el desplazamiento del segundo pico en el caso del TMA⁺ en una concentración 50mM es aproximadamente de 120mV, mientras que para una concentración 30mM de Li⁺ es de aprox. 290mV. Este análisis preliminar sugiere que la atracción culómbica prevalece sobre la desolvatación del catión a asociarse con la especie PW más reducida (PW⁵⁻).



Figura 2.13. Ajustes experimentales más satisfactorios obtenidos a partir del promedio de tres conjuntos de medidas independientes de potenciales de pico de SWV ante variaciones de la concentración de LiPF₆ (**a**) o NaPF₆ (**b**), utilizando la Ec. (2.62). Otras condiciones como en la Figura 2.11.

Tanto en presencia de Li⁺ como de Na⁺, el potencial formal *aparente* coincide siempre con el potencial de pico, ya que los dos picos están suficientemente separados en

el rango de concentraciones considerado⁶ $\left(\Delta E_{p-p}^{Exp} = E_{p,2} - E_{p,1} \le -240 \text{mV}\right)$. En cambio, el análisis cuantitativo es más complejo que en el caso del catión TMA⁺, ya que sólo se pueden estimar posibles constantes de asociación a partir del desplazamiento del segundo pico. En el siguiente esquema se muestran los resultados obtenidos para Li⁺ y Na⁺ (ver también Fig. 2.13):



Esquema 2.III. Mecanismo de asociación iónica entre las especies PW y los cationes Li⁺ y Na⁺ elucidados a partir de las medidas SWV.

Los resultados obtenidos sugieren que la asociación iónica entre los cationes alcalinos y las especies PW^{3-} y PW^{4-} parece ser poco o nada significativa en el rango de concentraciones considerado. Esto refleja la competencia entre la atracción culómbica y la energía de desolvatación de las especies, siendo más significativa en el orden: TMA⁺<Na⁺<Li⁺ (ver Sección 2.3.2.3.I). Obsérvese que estas consideraciones también explicarían el orden de las constantes de asociación entre los cationes X⁺ y el anión PF_6^- por conductimetría (TMA⁺<Na⁺<Li⁺, ver Sección 2.3.2.2.II).

En cambio, los datos experimentales obtenidos a partir del desplazamiento del segundo pico muestran que la asociación iónica con PW⁵⁻ es muy significativa (sugiriendo la posible formación de iones cuádruples [(TMA)₃(PW⁵⁻)]²⁻), más intensa incluso que la correspondiente para el TMA⁺. De modo que, con respecto a esta especie más reducida (PW⁵⁻), la atracción culómbica prevalece sobre la desolvatación, de modo que la asociación iónica entre estas especies (X⁺ y PW⁵⁻) se incrementa al disminuir el tamaño del catión: Li⁺ > Na⁺ > TMA⁺.

⁶ En el caso de la mayor concentración de Li⁺, la diferencia entre el segundo y el tercer pico también es suficientemente negativa como para asumir que el análisis de ambas transferencias como independientes ($\Delta E_{p-p}^{exp} = E_{p,3} - E_{p,2} \le -170 mV$).

2.3.2.4. Estudio Computacional de la Asociación Iónica de los iones considerados y de la competencia entre la atracción culómbica y la desolvatación.

En esta sección se presenta el estudio computacional basado en cálculos de DFT para estimar I) la energía de solvatación de los cationes X⁺ en acetonitrilo (I.a) y la asociación de estos tanto con los aniones hexafluorofosfato (I.b) como con los aniones PW (II).

2.3.2.4.I. Solvatación frente a la atracción electrostática en las sales de hexafluorofosfato.

2.3.2.4.I.a. Esferas de solvatación de los cationes X^+ (TMA⁺, Li⁺, Na⁺)

En la Tabla 2.5. se muestran los resultados obtenidos del cálculo de las energías de solvatación de los cationes X⁺ en acetonitrilo, considerando la distancia nitrógeno-catión, y las energías de Gibbs tanto de solvatación específica ($\Delta G_{X,Sp,Solv}^{0,gas}$) como la global ($\Delta G_{X,TSolv}^{0}$), en la que se tiene en cuenta tanto la energía de la interacción específica de una o más moléculas de acetonitrilo con el catión X⁺ (enlace N-'X') como las inespecíficas relativas a las características del medio (constante dieléctrica...). Estas fueron calculadas de acuerdo con el siguiente ciclo termodinámico:

$$X^{+}(g) + n ACN(g) \xrightarrow{\Delta G_{X-T.Solv.}^{0}}$$

$$\Delta G_{Sp.Solv.}^{0,gas} \downarrow \xrightarrow{\Delta E_{N-Sp.Solv.}} [X(ACN)_{n}]^{+}(g) \xrightarrow{\Delta E_{N-Sp.Solv.}} [X(ACN)_{n}]^{+}(solv)$$

Esquema 2.IV. Ciclo termodinámico considerado para el cálculo de energías de solvatación. El primer paso se corresponde con la solvatación específica de los cationes X ($\Delta G_{X,Sp,Solv.}^{0,gas}$), etapa considerada en trabajos previos para estimar la interacción específica de los grupos nitrilo del acetonitrilo con los cationes X [80,81], mientras que la segunda etapa se corresponde con la interacción no específica de solvatación del cluster [X(ACN)_n], dada por la diferencia entre las energías electrónicas obtenidas con el modelo CPCM y en vacío. La energía total obtenida como suma de ambas interacciones fue comparada con la energía libre de Gibbs de las especies aisladas en vacío con el cluster optimizado según el modelo CPCM ($\Delta G_{X,TSolv.}^{0}$).

Para los tres cationes estudiados se predice una esfera de solvatación tetracoordinada de simetría tetraédrica (ver Figura 2.14), cuyas energías de solvatación son significativas, están indicadas en la Tabla 2.5 y concuerdan razonablemente con resultados obtenidos en trabajos previos [81]. Como era de esperar, la solvatación es más intensa conforme menor sea el catión, disminuyendo la distancia N-'X' y la energía de Gibbs de interacción específica ($\Delta G_{X,Sp,Solv}^{0,gas}$) y, por tanto, también la de solvatación total

 $\left(\Delta G^0_{X,TSolv.}\right).$



Figura 2.14. Estructura optimizada para NaPF₆ (izda.) and TMAPF₆ (dcha.) calculadas al nivel B3LYP/6-31+G(d) en vacío como se indica en Sección 2.3.2.1.III. Estructuras optimizadas obtenidas con restricción simétrica Td.

<u>B3LYP/6-</u>				
<u>31+G(d)</u>				
		Solvatación Específica	Solv. Inespecífica (CPCM):	Solv. Total:
Cationes X^+ :	d _{N-X} (pm, vacío)	(g): $\Delta G_{Sp,Solv.}^{0,gas}(KJ / mol)$	$\Delta E_{N-Sp.Solv.}(KJ / mol)$	$\Delta G^0_{X,TSolv.} \left(KJ / mol \right)$
Li^+	205	-369	-154	-523
Na^+	239	-277	-158	-434
TMA^+	385	-60	-157	-216

 Tabla 2.5: Resumen de los parámetros de interés de la solvatación de los cationes X⁺ en acetonitrilo, calculados al nivel B3LYP/6-31+G(d).

2.3.2.4.I.b. Asociación iónica de los cationes X^+ (TMA⁺, Li⁺, Na⁺) con el anión hexafluorofosfato (PF₆)

En relación al estudio de DFT de la asociación iónica entre los iones X^+ y el PF_6^- , se consideró el siguiente esquema de reacción:

$$\left[X(ACN)_{4}\right]^{+} + PF_{6}^{-} \xrightarrow{\Delta G_{XPF_{6}(ACN)}^{0,298K}} \left[X(PF_{6}^{-})(ACN)_{3}\right] + ACN$$
(2.65)

donde se tiene en cuenta la posibilidad de incluir parte de la esfera de solvatación en la asociación iónica. Concretamente, se asume la asociación con un único anión hexafluorofosfato de modo que se mantienen tres de las cuatro moléculas de la primera esfera de solvatación, en concordancia con trabajos previos [82]. Además, dado el gran número de posibilidades de asociación iónica [83], se restringió el estudio a pares iónicos de contacto (es decir, sin que puedan existir moléculas de disolvente en la región de contacto entre ambas especies).



Figura 2.15. Estructuras optimizadas de TMA(PF₆) (izda.) and Li(PF₆) (dcha.), ambas calculadas al nivel B3LYP/6-31+G(d) como se indicó en Sección 2.3.2.1.III.

En estas condiciones, se observó en todas las estructuras optimizadas estables que la coordinación del catión X⁺ a través de un átomo de flúor (ver Fig. 2.15) es la más probable, y que el ordenamiento predicho de la interacción de asociación iónica está en total concordancia con el obtenido a partir de las medidas experimentales de conductimetría: TMA⁺ >Na⁺ >Li⁺ (ver Tabla 2.6 y Refs.[71,82]). Esto implica que el efecto de la desolvatación del catión prevalece a la hora de determinar la magnitud de la asociación iónica entre el hexafluorofosfato y los cationes X⁺ estudiados.

<u>B3LYP/6-31+G(d)</u>	
X cationes:	Energía Relativa de Asoc. CPCM:
	$\Delta\left(\Delta \mathbf{G}_{\mathrm{XPF}_{6}}^{0,\mathrm{Tot.IP}} ight)$ (KJ/mol)
LiPF ₆ (ACN)₃	0
NaPF ₆ (ACN) ₃	-9.4
TMAPF ₆ (ACN)₃	-13.6

Tabla 2.6. Tabla resumen en términos relativos $(\Delta(\Delta G_{XPF_6}^{0,\text{Tot.IP}}))$ de los cálculos de DFT realizados al nivel B3LYP/6-31+G(d) para la evaluación de la asociación iónica entre los cationes X⁺ y el anión PF₆⁻.

2.3.2.4.II. Análisis cualitativo de la asociación iónica de los diferentes cationes considerados con los aniones PW₁₂

Por último, se planteó el estudio mediante cálculos de DFT de la asociación de los aniones PW con los cationes alcalinos con el fin de evaluar si la fuerza de la asociación iónica es predecible a partir de consideraciones electrostáticas (como sugieren los resultados experimentales para la especie PW⁵⁻) o de la desolvatación del catión (como en el caso del anión hexafluorofosfato). El estudio de asociación se realizó considerando la formación de un par iónico de contacto entre un catión alcalino y las especies PW³⁻ y PW⁵⁻, tal y como se indica en el siguiente esquema:

$$X^{+} + PW^{i-} \xrightarrow{\Delta G_{XPW}^{0.298K}} \left[X^{+} \left(PW^{i-} \right) \right]^{i+1} \begin{cases} X^{+} = Li^{+} \text{ or } Na^{+} \\ i \equiv 3 \text{ ó } 5 \end{cases}$$
(2.66)

donde, por simplicidad⁷, la primera esfera de solvatación de X⁺ no fue incluida explícitamente.

⁷ La demanda de recursos y de tiempo de los cálculos relativos a las especies PW era muy alta debido al número de electrones a considerar (>1000).



Figura 2.16. Estructuras optimizadas de Li $(PW^{3-})^{2-}$ con el catión Li⁺ orientado hacia la región con la mayor densidad electrónica (ESP-H, izda.) y hacia uno de los oxígenos terminales (O_T, dcha.), ambas estructuras calculadas al nivel B3LYP/6-31+G(d) como se indicó en la Sección 2.3.2.1.III.

X ⁺ posición:	$\Delta \left(\Delta G_{XPW}^{0} \right) (KJ/mol) : \mathbf{PW^{3-}}$	$\Delta \left(\Delta G_{XPW}^0 \right) (KJ/mol): PW^{5-}$	
	Li ⁺		
O _T	-10.6	-25.2	
	(d _{Li-O} =204pm)	(d _{Li-O} =193pm)	
ESP-H	0	-58.1	
	(d _{Li-P} =446pm)	(d _{Li-P} =425pm)	
	Na ⁺		
OT	-14.8	-24.6	
	(d _{Na-O} =232pm)	(d _{Na-O} =229pm)	
ESP-H	-12.8	-30.5	
	(d _{Na-P} =500pm)	(d _{Na-P} =487pm)	

Tabla 2.7. Resumen de la asociación iónica relativa entre las dos especies PW consideradas (PW³⁻ and PW⁵⁻) y los cationes alcalinos Li⁺ y Na⁺, calculándose las estructuras finales al nivel B3LYP/6-31+G(d) con el modelo CPCM como se ha indicado en Sección 2.3.2.1.III. Energías relativizadas con respecto a la mayor energía libre de Gibbs (la obtenida en el hueco ESP (ESP-H) entre Li⁺ y PW³⁻, $\Delta G^0_{LiPW^{3-}}$). Las distancias incluidas se midieron entre el oxígeno terminal (O_T) y el catión alcalino o con respecto al fósforo central en el caso de interacción hacia el mínimo del ESP (ESP-H).

De forma similar al caso del hexafluorofosfato, se limitaron las posibilidades de asociación iónica a la formación de un par de contacto entre un catión X^+ y un ión PWⁱ (i=3- ó 5-). En principio, el 'contacto' entre ellos podría producirse en **a**) la región con los valores mínimos en el ESP y, por tanto, donde se concentra más densidad electrónica (ESP-H), **b**) en los oxígenos terminales (O_T) e incluso **c**) en los oxígenos puente (O_b). Teniendo en cuenta estudios previos que indicaban la posibilidad de la especie PW³⁻ de reaccionar a través de los oxígenos terminales [23,84], el análisis se limitó a la

comparación de las posibilidades **a** y **b**. Así, en la Figura 2.16 se muestra una de las estructuras optimizadas obtenidas al considerar las dos posiciones de reacción, presentándose los valores de energía libre de Gibbs de asociación en la Tabla 2.7 (ΔG^0_{XPW}) , expresados en términos relativos (energías de Gibbs relativizadas con respecto al valor menos estable $\Delta (\Delta G^0_{XPW}) = \Delta G^0_{XPW} - \Delta G^0_{XPW,min}$).

En el caso de la especie PW^{3-} , la interacción a través del oxígeno terminal está más favorecida (como había sido indicado en trabajos previos [23,84]), mientras que en el caso de la especie más reducida (PW^{5-}) la asociación más estable se predice en las regiones sugeridas por el ESP (ESP-H). Además, la interacción del catión alcalino en términos relativos de energía libre de Gibbs es siempre más significativa para el caso de la especie reducida, estando también reflejado en la distancia entre el catión alcalino y la correspondiente referencia en la especie PW (O_T para PW³⁻ o ESP-H para PW⁵⁻).

Por último, los resultados obtenidos por cálculos DFT parecen corroborar los observados experimentalmente, ya que al comparar los datos obtenidos para ambos cationes, se observa que la asociación entre litio y PW⁵⁻ está significativamente más favorecida que para sodio, obteniéndose también menores distancias de interacción conforme menor es el tamaño; para PW³⁻ se aprecia el comportamiento opuesto.

2.4. Apéndices

2.4.1. Apéndice 2.A. Estudio Conductimétrico. Asociación iónica de los electrolitos soporte

Como se ha indicado en la Sección 2.3.2.2.II, se analizó la disminución de la conductividad molar de las sales utilizadas (LiPF₆, NaPF₆ y TMAPF₆) en acetonitrilo debido a la formación del par iónico neutro $\{X^+PF_6^-\}$. Concretamente, se estudió en el rango de concentraciones 0.05-5 mM con la ecuación de Fuoss-Hsia-Fernández-Prini [68,70,73,74]:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c\{\theta(c)\}} + Ec\{\theta(c)\}\ln(c\{\theta(c)\}) + J_1c\{\theta(c)\}$$

- $J_2[c\{\theta(c)\}]^{3/2} - Kc\{\theta(c)\}f_{\pm}^2\Lambda$ (2.A.1)

donde *c* es la concentración de electrolito, Λ_0 es la conductividad molar a dilución infinita $(c \rightarrow 0)$, $\theta(c)$ es el grado de disociación, K es la constante de asociación basada en actividades y f_{\pm}^2 es el coeficiente de actividad molar medio de los iones. S, E, J₁ y J₂ están definidos en las Refs. [68,73].

En las siguientes figuras se muestran los datos experimentales y los mejores ajustes teóricos que se obtuvieron (ver también Tabla 2.4):



Figura 2.17. Variación experimental de la conductividad molar límite con la concentración de Li⁺ (**puntos**) y el ajuste teórico de acuerdo a la Ec.(2.A.1) (*línea continua negra*). Las barras de error se corresponden a la desviación estándar calculada a partir de las medidas de conductividad de tres conjuntos de medidas independientes y, en el caso de los parámetros estimados, se corresponde con el error estándar asintótico.





Figura 2.18. Variación experimental de la conductividad molar límite con la concentración de Na⁺ (**puntos**) y el ajuste teórico de acuerdo a la Ec.(2.A.1) (*línea continua negra*). Las barras de error se corresponden a la desviación estándar calculada a partir de las medidas de conductividad de tres conjuntos de medidas independientes y, en el caso de los parámetros estimados, se corresponde con el error estándar asintótico.

III. TMAPF₆:



Figura 2.19. Variación experimental de la conductividad molar límite con la concentración de TMA⁺ (**puntos**) y el ajuste teórico de acuerdo a la Ec.(2.A.1) (*línea continua negra*). Las barras de error se corresponden a la desviación estándar calculada a partir de las medidas de conductividad de tres conjuntos de medidas independientes y, en el caso de los parámetros estimados, se corresponde con el error estándar asintótico.
2.4.2. Apéndice 2.B. Ausencia de efectos relativos a formación de pares iónicos entre el THA+ y/o el Na⁺ a bajas concentración con el PW₁₂

Con el fin de verificar que el catión tetrahexilamonio (THA⁺) no se asocia significativamente con las especies electroactivas (PW³⁻, PW⁴⁻ y PW⁵⁻), se analizó la variación del potencial formal ($E_n^{0'}$) de las parejas redox PW³⁻/ PW⁴⁻ y PW⁴⁻/ PW⁵⁻ con la concentración de THAPF₆ (*c*). Si la variación de la fuerza iónica (*I*) fuese el único efecto que influyera significativamente sobre la actividad de los iones PW, el valor de $E_n^{0'}$ debe variar de acuerdo con la siguiente ecuación [72,85–87]:

$$E_n^{0'} = E_n^0 + 2.3 \frac{RT}{F} \left[\frac{A_{DH} \left(z_{ox}^2 - z_{red}^2 \right) \sqrt{I}}{1 + B_{DH} a \sqrt{I}} \right] ; \quad n = 1 \text{ or } 2$$
(2.B.2)

siendo *z* la carga de la correspondiente especie, *a* la distancia internuclear catión-anión más próxima en solución, *I* la fuerza iónica (considerando que en estas experiencias está establecida esencialmente por la concentración de THAPF₆ (*c*)) y, A_{DH} y B_{DH} se corresponden las constantes de la ecuación extendida de Debye-Hückel que para acetonitrilo a 25°C toman los valores [72]: A_{DH}=1.45 M^{-1/2} y B_{DH}=4.02·10⁹M^{-1/2}m⁻¹.

Para descartar la influencia de asociación iónica del contraion del polioxometalato (Na⁺ a bajas concentraciones) con las especies electroactivas (PWⁱ), estos experimentos a diferentes concentraciones de THAPF₆ fueron realizados con dos sales diferentes del polioxometalato: Na₃[PW₁₂O₄₀] y (THA)₃[PW₁₂O₄₀] (esta última sintetizada mediante una reacción de metátesis a partir de las sales de THAPF₆ y Na₃[PW₁₂O₄₀]).

En la Figura 2.19, se muestra la evolución de los potenciales formales (los cuales coinciden con los potenciales de pico en SWV) de la electrorreducción de ambas sales de polioxometalato (Na₃[PW₁₂O₄₀] (**triángulos**) y (THA)₃[PW₁₂O₄₀] (**puntos**)) con la concentración de THAPF₆, presentándose también los correspondientes ajustes más satisfactorios con la Ec.(2.B.2) si se considera el potencial estándar (E⁰) y la distancia internuclear (*a*) como parámetros de ajuste (*línea continua negra* se corresponde con el ajuste de los datos de la sal de THA y *línea discontinua gris* con el correspondiente a los datos de la sal sódica). Comparando los resultados obtenidos, los ajustes son satisfactorios ($\mathbb{R}^2 \approx 0.99$) y razonablemente plausibles, teniendo en cuenta la buena correspondencia entre los potenciales estándar hallados en bibliografía previa y los valores de *a* obtenidos [13,23]. Estos resultados nos confirman que no se producen asociaciones significativas

entre el THA⁺ y las especies PW en las condiciones de trabajo. Además, no parecen haber diferencias estadísticamente significativas entre usar la sal sódica del polioxometalato o la de tetrahexilamonio, lo que confirma que la asociación a bajas concentraciones de sodio (la proveniente de la sal del polioxometalato) es despreciable, no interfiriendo en las estimaciones de los análisis cuantitativos.



Figura 2.19. Variación experimental de los potenciales de pico relativos a la respuesta correspondiente a la electrorreducción de la sal $(THA)_3[PW_{12}O_{40}]$ (**puntos**) y de la sal Na₃ $[PW_{12}O_{40}]$ (**triángulos**) con la concentración de THA⁺, comparados con sus correspondientes ajustes teóricos ((2.B.2), *línea continua negra* para la sal de THA y *línea discontinua gris* para la sal sódica). En ambos casos, la concentración de sal de polioxometalato empleada fue de 50µM $(c_{PW^{3-}}^* = 50 \mu M)$. Las barras de error se corresponden a la desviación estándar calculada a partir de las medidas de tres conjuntos de medidas independientes de SWV y, en el caso de los parámetros estimados, se corresponde con el error estándar asintótico.

2.4.3. Apéndice 2.C. Datos adicionales relativos a los cálculos DFT

Como se ha indicado en el texto principal, a continuación se muestra la superficie de potencial electrostático del polioxometalato en su forma de partida más oxidada PW³⁻, marcando la localización de los huecos en donde se localizan los valores mínimos de potencial electrostático y, por tanto, donde se concentra en mayor medida la densidad electrónica (Hueco-ESP en la Figura 2.20).



Figura 2.20. Superficie de potencial electrostático (al nivel 0.001 au) de la especie PW³⁻ con el formato de visualización transparente de GaussView. Átomos (color): Oxígeno (rojo), wolframio (azul) y fósforo (naranja).

2.5. Fuentes y bibliografía

- [1] N. Mizuno, M. Misono, Chem. Rev. 98 (1998) 199–218. doi:10.1021/cr960401q.
- P.N. Bartlett, *Bioelectrochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2008. doi:10.1002/9780470753842.
- [3] C. Léger, P. Bertrand, Chem. Rev. 108 (2008) 2379–2438. doi:10.1021/cr0680742.
- [4] R.-S. Liu, L. Zhang, X. Sun, H. Liu, J. Zhang, eds., *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011. doi:10.1002/9783527639496.
- [5] J. Jacq, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 29 (1971) 149–180. doi:10.1016/S0022-0728(71)80080-3.
- [6] E. Laviron, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 146 (1983) 1–13. doi:10.1016/S0022-0728(83)80109-0.
- [7] Q. Lin, Q. Li, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, Two-Electron, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 1489–1495. doi:10.1021/jp511414b.
- [8] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser, H. Stahl, Inorg. Chem. 36 (1997) 3307–3317.
 doi:10.1021/ic9703336.
- [9] D.H. Evans, Chem. Rev. 108 (2008) 2113–2144. doi:10.1021/cr0680661.
- [10] W.E. Geiger, F. Barrière, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1030–1039.
 doi:10.1021/ar1000023.
- [11] Q. Li, C. Batchelor-McAuley, N.S. Lawrence, R.S. Hartshorne, R.G. Compton, Chem. Commun. 47 (2011) 11426. doi:10.1039/c1cc14191k.
- [12] J. Zhang, A.M. Bond, D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, J.M. Pringle, A.W.A. Mariotti, A.F. Glowinski, A.G. Wedd, Inorg. Chem. 44 (2005) 5123–5132. doi:10.1021/ic050032t.
- [13] S.X. Guo, A.W.A. Mariotti, C. Schlipf, A.M. Bond, A.G. Wedd, J. Electroanal. Chem. 591 (2006) 7–18. doi:10.1016/j.jelechem.2006.03.031.
- [14] S.-S. Wang, G.-Y. Yang, Chem. Rev. 115 (2015) 4893–4962.
 doi:10.1021/cr500390v.

- [15] E. Laviron, L. Roullier, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 186 (1985)
 1–15. doi:10.1016/0368-1874(85)85750-6.
- [16] E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, A. Molina, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 16464–16476. doi:10.1039/C7CP02135F.
- [17] J.B. Flanagan, S. Margel, A.J. Bard, F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978)
 4248–4253. doi:10.1021/ja00481a040.
- [18] A. Molina, M.M. Moreno, C. Serna, M. López-Tenés, J. González, N. Abenza, J.
 Phys. Chem. C. 111 (2007) 12446–12453. doi:10.1021/jp073848j.
- [19] J. Galceran, J. Salvador, J. Puy, F. Mas, H.P. van Leeuwen, J. Electroanal. Chem.
 391 (1995) 29–40. doi:10.1016/0022-0728(95)03941-9.
- [20] M.T. Pope, A. Müller, Angew. Chemie Int. Ed. English. 30 (1991) 34–48. doi:10.1002/anie.199100341.
- [21] M. Misono, I. Ono, G. Koyano, A. Aoshima, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1305– 1311. doi:10.1351/pac200072071305.
- [22] C.L. Hill, J. Mol. Catal. A Chem. 262 (2007) 2–6. doi:10.1016/j.molcata.2006.08.042.
- [23] X. López, J.J. Carbó, C. Bo, J.M. Poblet, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 7537.
 doi:10.1039/c2cs35168d.
- [24] H.N. Miras, L. Vilà-Nadal, L. Cronin, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5679–5699.
 doi:10.1039/C4CS00097H.
- [25] S. Himeno, M. Takamoto, R. Santo, A. Ichimura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 78 (2005)
 95–100. doi:10.1246/bcsj.78.95.
- [26] J.M. Gómez-Gil, E. Laborda, J. Gonzalez, A. Molina, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 121 (2017) 26751–26763. doi:10.1021/acs.jpcc.7b07073.
- [27] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Edition, Oxford University Press, Bristol, 1975.
- [28] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. *Fundamentals and Applications*, New York, 2001.

- [29] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, 2010. doi:10.1142/p726.
- [30] Á. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [31] D.H. Evans, Chem. Rev. 90 (1990) 739–751. doi:10.1021/cr00103a004.
- [32] C. Amatore, O. Klymenko, I. Svir, Electrochem. Commun. 12 (2010) 1170–1173.
 doi:10.1016/j.elecom.2010.06.009.
- [33] J. Texter, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 304 (1991) 257–262.
 doi:10.1016/0022-0728(91)85508-M.
- [34] D.H. Evans, J. Electroanal. Chem. 324 (1992) 387–395. doi:10.1016/0022-0728(92)80058-C.
- [35] A. Molina, C. Serna, L. Camacho, J. Electroanal. Chem. 394 (1995) 1–6. doi:10.1016/0022-0728(95)04005-9.
- [36] A. Molina, J. Gonzalez, M.C. Henstridge, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 4054–4062. doi:10.1021/jp109587b.
- [37] A. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, R.G. Compton, J. Solid State Electrochem. 20 (2016) 3239–3253. doi:10.1007/s10008-016-3308-2.
- [38] F.G. Cottrell, Z. Phys. Chem. (1903) 385–431.
- [39] D. Mac Gillavry, E.K. Rideal, Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas. 56 (2010) 1013–1021. doi:10.1002/recl.19370561011.
- [40] D. Shoup, A. Szabo, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 140 (1982)
 237–245. doi:10.1016/0022-0728(82)85171-1.
- [41] A. Szabo, D.K. Cope, D.E. Tallman, P.M. Kovach, R.M. Wightman, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 217 (1987) 417–423. doi:10.1016/0022-0728(87)80233-4.
- [42] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.
 225 (1987) 19–32. doi:10.1016/0022-0728(87)80002-5.

- [43] P.A. Bobbert, M.M. Wind, J. Vlieger, Phys. A Stat. Mech. Its Appl. 141 (1987)
 58–72. doi:10.1016/0378-4371(87)90261-5.
- [44] M.C. Henstridge, R.G. Compton, Chem. Rec. 12 (2012) 63–71. doi:10.1002/tcr.201100032.
- [45] A.M. Bond, D. Luscombe, K.B. Oldham, C.G. Zoski, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 249 (1988) 1–14. doi:10.1016/0022-0728(88)80345-0.
- [46] W. Alpha, Theta 3 (0, x) function (2017, March 20). Retrieved from https://www.wolframalpha.com/input/?I=thetha3(0,+x)
- [47] A. Molina, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz, D.F. Bradley, D.J. Schiffrin, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 659 (2011) 12–24. doi:10.1016/j.jelechem.2011.04.012.
- [48] V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, Square-Wave Voltammetry, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. doi:10.1007/978-3-540-73740-7.
- [49] M. Lopez-Tenes, J. Gonzalez, A. Molina, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 12312– 12324. doi:10.1021/jp5025763.
- [50] A. Molina, J. Gonzalez, E. Laborda, R.G. Compton, Russ. J. Electrochem. 48 (2012) 600–609. doi:10.1134/S1023193512060079.
- [51] M.M. Moreno, Á. Molina, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 70 (2005) 133– 153. doi:10.1135/cccc20050133.
- [52] D. Shoup, A. Szabo, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 160 (1984) 19–
 26. doi:10.1016/S0022-0728(84)80111-4.
- [53] B.R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 240 (1988) 61–76.
 doi:10.1016/0022-0728(88)80313-9.
- [54] A. Szabo, R. Zwanzig, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 314 (1991)
 307–311. doi:10.1016/0022-0728(91)85444-T.
- [55] C. Beriet, R. Ferrigno, H.H. Girault, J. Electroanal. Chem. 486 (2000) 56–64.
 doi:10.1016/S0022-0728(00)00130-3.
- [56] I. Streeter, R. Baron, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 17008–17014.

doi:10.1021/jp076923z.

- [57] J.J. Lingane, Chem. Rev. 29 (1941) 1–35. doi:10.1021/cr60092a001.
- [58] N.A. Macías-Ruvalcaba, D.H. Evans, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 14642–14647.
 doi:10.1021/jp051641p.
- [59] A. Molina, C. Serna, Q. Li, E. Laborda, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, J.
 Phys. Chem. C. 116 (2012) 11470–11479. doi:10.1021/jp302075t.
- [60] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox., Gaussian 09 Revision D.01, (2009).
- [61] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648–5652. doi:10.1063/1.464913.
- [62] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, J. Phys. Chem. 100 (1996) 12974–12980.
 doi:10.1021/jp9606691.
- [63] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B. 37 (1988) 785–789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
- [64] P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 270–283. doi:10.1063/1.448799.
- [65] J. Tomasi, M. Persico, Chem. Rev. 94 (1994) 2027–2094.
 doi:10.1021/cr00031a013.
- [66] V. Barone, M. Cossi, J. Phys. Chem. A. 102 (1998) 1995–2001.
 doi:10.1021/jp9716997.

- [67] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev. 105 (2005) 2999–3094.
 doi:10.1021/cr9904009.
- [68] E. Laborda, J.-M. Olmos, E. Torralba, A. Molina, Anal. Chem. 87 (2015) 1676– 1684. doi:10.1021/ac503582t.
- [69] J. Barthel, L. Iberl, J. Rossmaier, H.J. Gores, B. Kaukal, J. Solution Chem. 19 (1990) 321–337. doi:10.1007/BF00648139.
- [70] J. Eliassaf, R.M. Fuoss, J.E. Lind, J. Phys. Chem. 67 (1963) 1941–1942.
 doi:10.1021/j100803a519.
- [71] H.L. Yeager, B. Kratochvil, Can. J. Chem. 53 (1975) 3448–3451. doi:10.1139/v75-494.
- [72] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2002. doi:10.1002/3527600655.
- [73] R. Fernández-Prini, Trans. Faraday Soc. 65 (1969) 3311–3313.
 doi:10.1039/TF9696503311.
- [74] R. Fernández-Prini, J.C. Justice, Pure Appl. Chem. 56 (1984) 541–547.
- [75] J.-M. Savéant, J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 8995–9001. doi:10.1021/jp011374x.
- [76] J.J. Watkins, H.S. White, J. Electroanal. Chem. 582 (2005) 57–63.
 doi:10.1016/j.jelechem.2004.12.015.
- [77] J.C. Helfrick, M.A. Mann, L.A. Bottomley, ChemPhysChem. 17 (2016) 2596–2606. doi:10.1002/cphc.201501030.
- [78] T. Ueda, K. Kodani, H. Ota, M. Shiro, S.-X. Guo, J.F. Boas, A.M. Bond, Inorg. Chem. 56 (2017) 3990–4001. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b03046.
- [79] SigmaPlot v. 12.5, (Systat Software, San Jose, CA), www.systatsoftware.com.
- [80] A.J. Fry, L.K. Steffen, J. Electroanal. Chem. 638 (2010) 218–224. doi:10.1016/j.jelechem.2009.11.011.
- [81] G.P. Mikhailov, J. Appl. Spectrosc. 80 (2013) 25–29. doi:10.1007/s10812-013-9715-6.
- [82] S.-D. Han, S.-H. Yun, O. Borodin, D.M. Seo, R.D. Sommer, V.G. Young, W.A.

Henderson, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 8492–8500. doi:10.1021/acs.jpcc.5b00826.

- [83] Y. Marcus, G. Hefter, Chem. Rev. 106 (2006) 4585–4621. doi:10.1021/cr040087x.
- [84] S. Ganapathy, M. Fournier, J.F. Paul, L. Delevoye, M. Guelton, J.P. Amoureux, J.
 Am. Chem. Soc. 124 (2002) 7821–7828. doi:10.1021/ja017848n.
- [85] P. Debye, E. Hückel, Phys. Zeitschrift. 24 (1923) 185–206.
- [86] D. Fraenkel, J. Phys. Chem. B. 116 (2012) 3603–3612. doi:10.1021/jp2123407.
- [87] S.R. Belding, E. Laborda, R.G. Compton, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 14635. doi:10.1039/c2cp42533e.

Capítulo 3: Singularidades del mecanismo catalítico. Analogías y diferencias respecto a un mecanismo E simple. Capa de reacción vs capa de difusión.

3.1. Introducción

En este capítulo se analiza el comportamiento general de un proceso catalítico químicamente reversible (ver Esquema 3.I), en el que tanto la transferencia de carga como la reacción homogénea pueden ser lentas o no, y la pareja redox (O/R) actúa como catalizador [1–4]. En particular, se estudia la evolución de la respuesta electroquímica a partir de las soluciones analíticas deducidas, considerando el uso de microelectrodos esféricos, tanto en condiciones transitorias como estacionarias. Bajo estas últimas condiciones, la solución se simplifica notablemente y es aplicable a cualquier geometría de electrodo.

$$O + e^{-} \underbrace{\underset{k_{ox}}{\overset{k_{red}}{\longleftarrow}} R}_{R}$$

$$R \ (+Z) \underbrace{\underset{k'_{2}}{\overset{k'_{1}}{\longleftarrow}} O \ (+Y)}$$

Esquema 3.I. Mecanismo catalítico químicamente reversible, asumiendo que tanto la transferencia de carga como la reacción homogénea pueden ser lentas o no.

A partir de las expressiones analíticas obtenidas, se pone de manifiesto el comportamiento particular de este mecanismo, el cual, independientemente de la geometría y del tamaño del electrodo, puede equipararse al de una transferencia de carga simple modulada por la catálisis química [5,6]. Este hecho se evidencia en la expresión de la corriente, la cual es el producto de dos factores, uno dependiente de la cinética electroquímica (es decir, de la constante de transferencia de carga heterogénea de transferencia de carga), y otro que principalmente depende de la cinética homogénea. Otra característica de la respuesta de este mecanismo es su comportamiento predominantemente estacionario (independiente del tiempo) que, a diferencia de otros mecanismos de reacción con cinéticas químicas acopladas, es alcanzado a valores bajos de la constante cinética catalítica incluso en macroelectrodos [5–7]. Además, este comportamiento se alcanza con mayor facilidad conforme la transferencia de carga

A continuación, se analiza la influencia de los diferentes parámetros que influyen sobre la respuesta voltamperométrica, poniendo de manifiesto la interrelación entre los efectos de las cinéticas homogénea, heterogénea y del transporte de materia. Además, otra característica particular a resaltar del mecanismo catalítico es la mayor sensibilidad de la respuesta electroquímica a la cinética química con el aumento del tamaño del electrodo, siempre y cuando no haya otro tipo de interferencias (capacitivas y/o efectos de caída Óhmica...) [4,5,8].

Finalmente, se proponen criterios para el análisis cuantitativo de la respuesta catalítica para la determinación de las constantes cinéticas tanto de la reacción homogénea como de la heterogénea, cuyo efecto sobre la señal electroquímica puede ser modulado experimentalmente, cambiando el tamaño del electrodo o variando las constantes cinéticas de pseudo-primer orden catalítica a través de la modificación de las concentraciones del seno de las especies Y y Z [9].

3.2. Teoría

3.2.1. Planteamiento del problema para difusión esférica

En esta sección, se considera el estudio de la respuesta voltamperométrica (I-E) de un mecanismo catalítico de (pseudo)primer orden, como se muestra en el Esquema 3.I, donde se considera que las especies implicadas son solubles en la disolución electrolítica, que la transferencia de carga puede ser lenta (es decir, no Nernstiana), siendo k_{red} y k_{ox} las constantes cinéticas relativas al proceso heterogéneo de reducción y de oxidación, respectivamente, y que la reacción química puede ser reversible, donde k'_1 y k'_2 son las constantes cinéticas de primer orden directa e inversa del proceso homogéneo respectivamente. Si las especies Z e Y involucradas en la reacción homogénea se suponen presentes en un gran exceso $(c^*_Y, c^*_Z >> c^*_O, c^*_R)$, es posible definir las siguientes constantes de pseudo-primer orden:

$$k_{1} = k_{1}^{\prime} c_{Z}^{*}$$

$$k_{2} = k_{2}^{\prime} c_{Y}^{*}$$
(3.1)

así como la siguiente relación de equilibrio entre las concentraciones de O y R:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{c_{\rm R}^*}{c_{\rm O}^*}$$
(3.2)

siendo *K* la inversa de constante de equilibrio condicional de la etapa química homogénea, y, c_R^* y c_o^* las concentraciones iniciales de las especies que intervienen en la reacción homogénea que se encuentra en condiciones de equilibrio químico. La constante *K* está directamente relacionada con la constante de equilibrio basada en concentraciones (K^c) de la forma:

$$K = \frac{1}{K^{c}} \frac{c_{\rm Y}^{*}}{c_{\rm Z}^{*}}$$
(3.3)

Bajo condiciones en las que el transporte por convección y por migración sean despreciables, al aplicar un potencial constante, $E^{[1]}$, a un electrodo esférico de radio, r_s , la respuesta electroquímica de este mecanismo viene descrito por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales,

$$\frac{\partial c_{O}^{[1]}(r,t)}{\partial t} = D_{O}\left[\left(\frac{\partial^{2} c_{O}^{[1]}(r,t)}{\partial r^{2}}\right) + \frac{2}{r}\left(\frac{\partial c_{O}^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)\right] + k_{1}c_{R}^{[1]}(r,t) - k_{2}c_{O}^{[1]}(r,t)\right] \\
\frac{\partial c_{R}^{[1]}(r,t)}{\partial t} = D_{R}\left[\left(\frac{\partial^{2} c_{R}^{[1]}(r,t)}{\partial r^{2}}\right) + \frac{2}{r}\left(\frac{\partial c_{R}^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)\right] - k_{1}c_{R}^{[1]}(r,t) + k_{2}c_{O}^{[1]}(r,t)\right]$$
(3.4)

cuyas soluciones deben de cumplir las siguientes condiciones de contorno,

$$t = 0, r \ge r_{s}$$

$$t > 0, r \to \infty$$

$$c_{O}^{[1]}(r, t) = c_{O}^{*}; c_{R}^{[1]}(r, t) = c_{R}^{*}$$
(3.5)

 $t > 0, r = r_{s}$:

$$D_{O}\left(\frac{\partial c_{O}^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = -D_{R}\left(\frac{\partial c_{R}^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}}$$
(3.6)

$$D_{O}\left(\frac{\partial c_{O}^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = k_{red}c_{O}^{[1]}(r_{s},t) - k_{ox}c_{R}^{[1]}(r_{s},t)$$
(3.7)

donde *r* es la distancia desde un punto cualquiera al centro del electrodo, $c_O^{[1]}(r,t)$ y $c_R^{[1]}(r,t)$ son las concentraciones de especie *O* y *R*, respectivamente, D_i es el coeficiente de difusión de la especie *i* ($i \equiv O, R$), y el resto de parámetros tienen el significado habitual.

En relación con la respuesta voltamperométrica, la corriente viene dada por:

$$\frac{I^{[1]}}{FAD_o} = \left(\frac{\partial c_o^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_s}$$
(3.8)

De ahora en adelante, se considera que los coeficientes de difusión de ambas especies son iguales: $D_0 = D_R \equiv D$.

3.2.2. Resolución rigurosa para difusión esférica

Para la resolución rigurosa del problema (Ecs.(3.4)-(3.7) con $D_o = D_R \equiv D$) es conveniente introducir las siguientes variables [5,6,10]:

$$\zeta^{[1]}(r,t) = c_0^{[1]}(r,t) + c_R^{[1]}(r,t)$$
(3.9)

$$\phi^{[1]}(r,t) = \left[c_R^{[1]}(r,t) - Kc_O^{[1]}(r,t)\right] e^{\kappa t}$$
(3.10)

donde $\zeta^{[1]}$ se corresponde, para este mecanismo, con la concentración total de especie electroactiva ($\zeta^{[1]} \equiv c_T^{[1]}$), $\phi^{[1]}$ está relacionada con la magnitud de la perturbación del equilibrio químico por la transferencia de carga (note que en el seno de la disolución su valor es nulo al mantenerse el equilibrio químico ($\phi^*_{(ss)} = 0$)), y κ es la suma de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden de la reacción química (k_1 y k_2 , ver Eq.(3.1))

$$\kappa = k_1 + k_2 \tag{3.11}$$

Teniendo en cuenta que la concentración total de especie electroactiva permanece constante en cualquier punto de la disolución y en cualquier instante de tiempo, independientemente del grado de reversibilidad de la transferencia electrónica y de la geometría del electrodo [5,6,10],

$$\zeta^{[1]}(r,t) = \zeta^* = c_0^* + c_R^* = c_T^* \qquad \forall (r, t)$$
(3.12)

y considerando la definición de las dos nuevas variables (Ecs.(3.9)-(3.10)), el problema definido en las Ecs. (3.4)-(3.7) puede escribirse ahora únicamente en términos de la variable ϕ :

$$\frac{\partial \phi^{[1]}(r,t)}{\partial t} = D\left[\left(\frac{\partial^2 \phi^{[1]}(r,t)}{\partial r^2}\right) + \frac{2}{r}\left(\frac{\partial \phi^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)\right]$$
(3.13)

$$\begin{array}{l} t = 0, r \ge r_{s} \\ t > 0, r \to \infty \end{array} \qquad \qquad \phi^{[1]}(r, t) = 0$$

$$(3.14)$$

$$t > 0, r = r_{s}:$$

$$\left(\frac{\partial \phi^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = \frac{\left(k_{red} + k_{ox}\right)}{D} \left(\phi^{[1],s} - \phi^{[1],s}_{N}\right)$$
(3.15)

donde ϕ^s es el valor de ϕ en la superficie del electrodo y ϕ^s_N corresponde al valor superficial de esta variable si la transferencia de carga del proceso es nernstiana (N) [5,6,10],

$$\phi_N^{[1],s} = c_T^* \frac{1 - K e^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}} e^{\chi}$$
(3.16)

donde χ y η vienen dadas por,

$$\chi = \kappa t \tag{3.17}$$

$$\eta^{[1]} = \frac{F}{RT} \left(E^{[1]} - E^{0'} \right) \tag{3.18}$$

siendo $E^{0'}$ el potencial formal de la pareja redox O/R y, F, R y T tienen su significado usual.

Si se define la siguiente variable:

$$u_{\phi}^{[1]}(r,t) = \frac{r}{r_s} \phi^{[1]}(r,t)$$
(3.19)

el problema se reduce a

$$\frac{\partial u_{\phi}^{[1]}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 u_{\phi}^{[1]}(r,t)}{\partial r^2}\right)$$
(3.20)

$$\begin{array}{l} t = 0, r \ge r_{s} \\ t > 0, r \to \infty \end{array} \qquad \qquad u_{\phi}^{[1]}(r, t) = 0$$

$$(3.21)$$

$$t > 0, r = r_{s} :$$

$$\left(\frac{\partial u_{\phi}^{[1]}(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_{s}} = \frac{u_{\phi}^{[1],s}}{r_{s}} + \frac{k_{T}}{D} \left(u_{\phi}^{[1],s} - u_{\phi_{N}}^{[1],s} \right)$$

$$(3.22)$$

donde $u_{\phi}^{[1],s}$ y $u_{\phi_N}^{[1],s}$ son los valores que toma u_{ϕ} en la superficie del electrodo para un mecanismo catalítico que involucre a una transferencia de carga no-nernstiana y nernstiana, respectivamente; y k_T es la suma de las constantes cinéticas de las reacciones de electro-reducción y electro-oxidación:

$$k_T = k_{red} + k_{ox} \tag{3.23}$$

A partir de las Ecs. (3.8), (3.10), (3.12) y (3.19) se obtiene que la expresión de la corriente en función de la nueva variable, u_{ϕ} , viene dada por

$$\frac{I^{[1]}}{FAD} = \frac{e^{-\chi}}{1+K} \left(\frac{u_{\phi}^{[1],s}}{r_{s}} - \left(\frac{\partial u_{\phi}^{[1],s}(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_{s}} \right)$$
(3.24)

Así, siguiendo el procedimiento descrito en el Apéndice 3.A (ver también Sección 3.4), la solución rigurosa de la respuesta corriente-potencial viene dada para cualquier grado de reversibilidad de la cinética electroquímica y química por:

$$\frac{I^{[1]}}{FADc_{T}^{*}} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[1]}}}{(1+K)(1+e^{\eta^{[1]}})} \frac{k_{T}^{d}}{1+k_{T}^{d}} \left\{ \frac{1}{r_{s}} + \sqrt{\frac{\kappa}{D}} \frac{e^{-\chi}}{2\sqrt{\chi}} \frac{k_{T}^{d}}{1+k_{T}^{d}} f_{j}\left(\chi, w_{sp}\right) \right\}$$
(3.25)
$$CT_{NN}^{d} \qquad Cat-CT_{NN}$$

donde

$$f_{j}\left(\boldsymbol{\chi}, \boldsymbol{w}_{sp}\right) = \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{\boldsymbol{p}_{2j} \boldsymbol{\chi}^{j}}{j!} F_{j}\left(\boldsymbol{w}_{sp}\right) \right)$$
(3.26)

у

$$F_{j}(w_{\rm sp}) = \begin{cases} \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{(-1)^{i} w_{\rm sp}^{i+1}}{\prod_{m=0}^{i} p_{2j+m}} \right) & \text{if } w_{\rm sp} \le 1 \\ 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^{i} \prod_{i=1}^{m} p_{2j-m}}{w_{\rm sp}^{i}} & \text{if } w_{\rm sp} > 1 \end{cases}$$
(3.27)

siendo χ (Ec.(3.17)) y w_{sp} variables adimensionales relacionadas con la cinética química y electroquímica, respectivamente:

$$w_{\rm sp} = w_{pl} \left(\frac{k_T^d + 1}{k_T^d} \right) \tag{3.28}$$

y w_{pl} es el límite del parámetro adimensional (w_{sp}) cuando $r_s \rightarrow \infty$ (es decir, en el caso de un macroelectrodo),

$$w_{pl} = 2k_T \sqrt{\frac{t}{D}}$$
(3.29)

siendo k_T^d el parámetro adimensional correspondiente a la constante cinética electródica *efectiva*, referida a la capa de difusión lineal de un (ultra)microelectrodo (= r_s) [4,11]:

$$k_T^d = \frac{k_T r_s}{D} \tag{3.30}$$

La ecuación (3.25) pone de manifiesto que la expresión analítica de la corriente es el producto de dos funciones, una primera (CT_{NN}^d) dependiente del potencial aplicado y formalmente idéntica a la de un proceso de transferencia de carga simple (mecanismo E no-nernstiano, E_{NN}) bajo condiciones estacionarias; y una segunda función (Cat-CT_{NN}) relacionada con la contribución catalítica e influenciada de forma compleja por la cinética electródica.

Si la transferencia de carga es nernstiana, la correspondiente expresión analítica para la corriente puede ser deducida haciendo $k_T \rightarrow \infty$ de la ecuación general (3.25),

$$\frac{I^{[1],N}}{FADc_{T}^{*}} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[1]}}}{\left(1 + e^{\eta^{[1]}}\right)\left(1 + K\right)} \left[\frac{1}{r_{s}} + \sqrt{\frac{\kappa}{D}} \left(\frac{e^{-\chi}}{\sqrt{\pi\chi}} + erf\left(\chi\right)\right)\right]$$

$$CT_{N}$$

$$Cat-t$$

$$(3.31)$$

donde, de forma similar a la expresión general (3.25), la corriente es también el producto de dos factores de los cuales el primero (CT_N) es formalmente idéntico al de una transferencia de carga reversible simple (mecanismo E nernstiano, E_N) y, por tanto, independiente de la geometría y del tamaño del electrodo. El segundo factor (Cat-t) se corresponde con la contribución catalítica que, en este caso, es independiente del potencial aplicado.

A partir de la Ecs. (3.25) y (3.31) es posible hallar las expresiones analíticas para las corrientes límites anódica, $I_{l,a}$, y catódica, $I_{l,c}$, haciendo $\eta \rightarrow \infty$ y $\eta \rightarrow -\infty$, respectivamente,

$$\frac{I_{l,a}}{FADc_T^*} = -\frac{K}{1+K} \left\{ \frac{1}{r_s} + \sqrt{\frac{\kappa}{D}} \left(\frac{e^{-\chi}}{\sqrt{\pi\chi}} + erf(\chi) \right) \right\}$$
(3.32)

$$\frac{I_{l,c}}{FADc_T^*} = \frac{1}{1+K} \left\{ \frac{1}{r_s} + \sqrt{\frac{\kappa}{D}} \left(\frac{e^{-\chi}}{\sqrt{\pi\chi}} + erf\left(\chi\right) \right) \right\}$$
(3.33)

que cumplen que su relación:

$$\frac{\left|I_{1,a}\right|}{I_{1,c}} = K \tag{3.34}$$

independientemente de la cinética homogénea y de la geometría y el tamaño del electrodo.

3.2.3. Resolución en condiciones estacionarias

3.2.3.1. Planteamiento del problema en difusión esférica

En condiciones en las que la cinética química es suficientemente rápida como para considerar que la perturbación del equilibrio químico es independiente del tiempo [5,6,10], es decir, imponiendo la condición de $\kappa >> 1$, se cumple que

$$\left(\frac{\partial \phi_{ss}^{[1]}(r)}{\partial t}\right) = 0 \tag{3.35}$$

lo que implica que la variable ϕ dada por Ec.(3.10) pueda definirse ahora como:

$$\phi_{ss}^{[1]}(r) = c_R^{[1]} - K c_O^{[1]}$$
(3.36)

de modo que, teniendo en cuenta estas últimas ecuaciones (Ecs. (3.36) y (3.35)) y las ecuaciones (3.9) y (3.12), el problema definido en Ecs. (3.4)-(3.7) se simplifica ahora a,

$$\left(\frac{d^2\phi_{ss}^{[1]}(r)}{dr^2}\right) + \frac{2}{r}\left(\frac{d\phi_{ss}^{[1]}(r)}{dr}\right) = -\frac{\kappa}{D}\phi_{ss}^{[1]}(r)$$
(3.37)

$$\begin{array}{l} t = 0, r \ge r_{s} \\ t > 0, r \to \infty \end{array} \} \quad \phi_{ss}^{[1]}(r \to \infty) = 0 \tag{3.38}$$

$$t > 0, r = r_{s}:$$

$$\left(\frac{d\phi_{ss}^{[1]}(r)}{dr}\right)_{r=r_{s}} = \frac{k_{T}}{D} \left(\phi_{ss}^{[1],s} - \phi_{ss,N}^{[1],s}\right)$$
(3.39)

donde ϕ_{ss}^s se corresponde con el valor superficial de la variable ϕ_{ss} para un catalítico con transferencia de carga no-nernstiana, mientras que $\phi_{ss,N}^s$ es el valor que tomaría en la superficie si la transferencia de carga fuera nernstiana [5,6,10]:

$$\phi_{ss,N}^{[1],s} = \frac{1 - K e^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}} c_T^*$$
(3.40)

Bajo estas condiciones, la solución general del problema definido ahora por Ecs.(3.37)-(3.39) viene dada por

$$\phi_{ss}^{[1]}(r) = \phi_{ss}^{[1],s}\left(\frac{r_s}{r}\right) e^{-\sqrt{\kappa/D}(r-r_s)}$$
(3.41)

de modo que el gradiente superficial de la función $\phi_{ss}(r)$ tiene la forma¹:

$$\left(\frac{d\phi_{ss}^{[1]}(r)}{dr}\right)_{r=r_s} = -\phi_{ss}^{[1],s}\left(\frac{1}{r_s} + \sqrt{\frac{\kappa}{D}}\right)$$
(3.42)

que está directamente relacionado con la corriente:

¹ Conviene recordar que el valor de la función $\phi_{(ss)}$ en el seno es nulo ($\phi_{ss}^* = 0$), ya que el equilibrio químico en el seno no está perturbado (ver Fig. 3.1).

$$\frac{I_{ss}^{[1]}}{FAD} = -\frac{1}{1+K} \left(\frac{d\phi_{ss}^{[1]}(r)}{dr}\right)_{r=r_s}$$
(3.43)

La expresión (3.42) corresponde al producto de una función (ϕ_{ss}^s) dependiente de las condiciones de contorno superficiales (es decir, del potencial aplicado y del mecanismo de reacción), y una segunda función que depende de la forma del operador difusivo (y, por tanto, de la geometría del electrodo), de la dimensión característica del electrodo (r_s en este caso) y de las constantes cinéticas de la reacción química (κ). Esta segunda función puede interpretarse en términos del espesor del perfil *linealizado* de la función $\phi_{ss}(r)$:

$$\left(\frac{d\phi_{ss}^{[1]}(r)}{dr}\right)_{r=r_{s}} = \frac{\phi_{ss}^{*} - \phi_{ss}^{[1],s}}{\delta_{r}} = -\frac{\phi_{ss}^{[1],s}}{\delta_{r}}$$
(3.44)

donde, atendiendo a que el valor de la función $\phi_{ss}(r)$ refleja la magnitud de la perturbación de las condiciones de equilibrio químico, δ_r corresponde a la capa de reacción lineal que es una estimación de la extensión de la región de la disolución en la cual las concentraciones de las especies no cumplen la relación de equilibrio establecida por *K*. Comparando Ecs. (3.42) y (3.44), se deduce la siguiente expresión para δ_r en el caso de electrodos (hemi)esféricos:

$$\delta_r^{sp} = \frac{1}{\frac{1}{r_s} + \sqrt{\frac{\kappa}{D}}}$$
(3.45)

que en el caso de electrodos suficientemente pequeños, $r_s \rightarrow 0$, coincide con la expresión del espesor de la correspondiente capa de difusión lineal "estacionaria", $\delta_{d,micro}^{sp}$:

$$\delta_{r,\text{micro}}^{\text{sp}}\left(r_{s} \to 0\right) \equiv \delta_{d,\text{micro}}^{\text{sp}} = r_{s}$$
(3.46)

En el otro caso límite de macroelectrodos, haciendo $r_s \rightarrow \infty$ en la Ec. (3.45) se deduce que:

$$\delta_{\rm r,macro} = \sqrt{\frac{D}{\kappa}} \tag{3.47}$$



Figura 3.1. Perfiles de las funciones $\phi_{ss}(r)$ (Ec. (3.41)) y ζ (Ec. (3.12)) del mecanismo catalítico de pseudo-primer orden en un electrodo hemi-esférico. $\kappa = 100 \text{ s}^{-1}$, K = 1, $r_s = 10 \text{ µm}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$.

3.2.3.2. Respuesta para cualquier geometría de electrodo

El tratamiento anterior no puede completarse en el caso de electrodos no uniformemente accesibles (como microdiscos, microbandas, microanillos,...) ya que $\phi_{ss}^{[1]}$ es función de, al menos, dos coordenadas espaciales (por ejemplo, *r* y *z* en el caso de microdiscos). No obstante, sí es posible definir formalmente y encontrar expresiones matemáticas para la capa de reacción lineal *promedio* [12,13]. Así, dado el flujo superficial promedio de la función $\phi_{ss}^{[1]}$, en analogía con la ecuación (3.42), como el producto de una función independiente de las condiciones superficiales y otra función dependiente del potencial ($\phi_{ss}^{[1],s}$) que puede asumirse aproximadamente uniforme en toda la superficie del electrodo, se obtiene que:

$$\left\langle \left(\frac{\partial \phi_{ss}^{[1]}}{\partial q_N}\right) \right\rangle_{q_{N,s}} = -\frac{\phi_{ss}^{[1],s}}{\left\langle \delta_{\rm r}^{\rm G} \right\rangle} \tag{3.48}$$

donde q_N es la coordenada normal a la superficie del electrodo de geometría G y $q_{N,S}$ se refiere al valor de las coordenadas espaciales en dicha superficie.

Por otra parte, análogamente al caso de electrodos (hemi)esféricos (Ec. (3.49)), la corriente en términos de la variable $\phi_{ss}^{[1]}$ para cualquier geometría de electrodo puede escribirse como:

$$\frac{I_{ss}^{[1]}}{FAD} = -\frac{1}{1+K} \left\langle \left(\frac{\partial \phi_{ss}^{[1]}(r)}{\partial q_N} \right) \right\rangle_{q=q^s}$$
(3.49)

de modo que, a partir de (3.48) y (3.49) se deduce de inmediato la relación entre $\langle \delta_r^G \rangle$ y la corriente del mecanismo catalítico en estado estacionario:

$$\left\langle \delta_{\mathrm{r}}^{G} \right\rangle = FAD \frac{1}{1+K} \frac{\phi_{ss}^{[1],s}}{I_{ss}^{[1]}} \tag{3.50}$$

que en el caso de condiciones de corriente límite ($E \rightarrow -\infty$) conduce a:

$$\left< \delta_{\rm r}^{G} \right> = FAD\left(c_{\rm O}^{*} + c_{\rm R}^{*}\right) \frac{1}{1+K} \frac{1}{I_{ss}^{[1]}}$$
 (3.51)

Estas relaciones tienen gran relevancia ya que permiten obtener de forma sencilla la expresión para la capa de reacción lineal (promedio) a partir de las soluciones analíticas para la corriente límite estacionaria del mecanismo catalítico. Dichas soluciones han sido obtenidas para una amplia variedad de geometrías de electrodo [14,15] y, a partir de ellas, ha sido posible establecer las correspondientes expresiones matemáticas de $\langle \delta_r^G \rangle$ (Tabla 3.1) [12,13]. Cabe resaltar que la forma matemática de $\langle \delta_r^G \rangle$ depende de la geometría del electrodo considerado pero no de las condiciones de contorno, de modo que será la misma cualquiera que sea el esquema de reacción considerado. Por tanto, las expresiones de $\langle \delta_r^G \rangle$ recopiladas en la Tabla 3.1 son válidas en el tratamiento teórico de estado estacionario cinético de otros mecanismos de pseudo-primer orden diferentes del catalítico, como se desarrollará en capítulos posteriores de esta Tesis.

Tabla 3.1. Expressiones para el espesor de la capa de reacción lineal (promedio) $\langle \delta_r^G \rangle$ para diferentes geometrías de microelectrodos (G, ver Refs. [12,13,15,16]).

Expresión general para $\left< \delta_r^G \right>$

$\left\langle \delta_r^G \right\rangle = \left(\frac{4a}{A_G} \left(A_1 + B_1 \sqrt{\chi} + C_1 e^{-D_i \sqrt{\chi}} \right) \right)^{-1}, \ \chi = \frac{\kappa}{D} a^2$				
Estado Estacionario:				
Geometría del Electrodo	A ₁	B_1	C_1	D_1
Hemiesferas	π/2	π/2	0	0
Disco	0.7854	0.7854	0.2146	0.6934
Anillo Circular	$\frac{\pi}{4} \left(1 + \frac{a}{b} \right)$	$\frac{\pi}{4} \left(1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2 \right)$	$\left(\frac{l_0}{4a}\right) - A_1$	$\frac{B_1 - \frac{\left(l_0 \neq a\right)^2}{8\pi}}{C_1}$
Hemi-esferoide oblato	$\frac{\pi}{4} \left(\left(\frac{b}{a} \right) + \cos^{-1} \left(\frac{b}{a} \right) \left(1 - \left(\frac{b}{a} \right)^2 \right)^{-1/2} \right)$	$\frac{\pi}{4} \left(\left(\frac{b}{a} \right) + \cosh^{-1} \left(\frac{b}{a} \right) \left(1 - \left(\frac{b}{a} \right)^2 \right)^{-1/2} \right)$	$\left(\frac{l_0}{4a}\right) - A_1$	$\frac{B_1 - \frac{\left(l_0 \neq a\right)^2}{8\pi}}{C_1}$
Hemi-esferoide prolato	$\frac{\pi}{4} \left(\left(\frac{b}{a} \right) + \cosh^{-1} \left(\frac{b}{a} \right) \left(\left(\frac{b}{a} \right)^2 - 1 \right)^{-1/2} \right)$	$\frac{\pi}{4} \left(\left(\frac{b}{a}\right) + \cos^{-1} \left(\frac{b}{a}\right) \left(\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 1 \right)^{-1/2} \right)$	$\left(\frac{l_0}{4a}\right) - A_1$	$\frac{B_1 - \frac{\left(l_0 \neq a\right)^2}{8\pi}}{C_1}$



 (l_0 / a) se corresponde con la corriente límite para una transferencia simple bajo condiciones estacionarias.

A partir de la condición superficial (3.39) y de (3.44)/(3.48), se obtiene para ϕ_{ss}^{s} que:

$$\phi_{ss}^{s} = \frac{1 - K e^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}} \zeta^{*} \left(\frac{k_{T}^{r}}{k_{T}^{r} + 1} \right)$$
(3.52)

donde el parámetro adimensional k_T^r corresponde a la constante total *efectiva* de la cinética electródica referida al espesor de la capa de reacción lineal (promedio, en el caso de electrodos no uniformemente accesibles), la cual depende de la cinética catalítica (κ) y de la geometría y el tamaño del electrodo.

$$k_T^r = \frac{k_T \left\langle \delta_r^G \right\rangle}{D} \tag{3.53}$$

Teniendo en cuenta las Ecs. (3.41) y (3.52), se obtiene la siguiente expresión general para la respuesta estacionaria corriente-potencial del mecanismo catalítico de primer orden

$$\frac{I_{ss}}{FAD\zeta^*} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[l]}}}{\left(1 + e^{\eta^{[l]}}\right)\left(1 + K\right)} \frac{k_T^r}{1 + k_T^r} \frac{1}{\left\langle \delta_r^G \right\rangle}}{\int CT_{NN}^r}$$
(3.54)

expresión independiente del tiempo que, al igual que la expresión general (3.25), es el producto de una función (CT_{NN}^r) formalmente idéntica a aquella de una transferencia simple no-nernstiana (E_{NN}) bajo condiciones estacionarias pero referida a la capa de reacción lineal, y otra función (Cat-ss) que depende exclusivamente de la reacción catalítica a través del espesor de la capa de reacción lineal ($\langle \delta_r^G \rangle$). Como se ha comentado previamente, el espesor de la capa de reacción lineal $\langle \delta_r^G \rangle$ depende de la forma y del tamaño del electrodo considerado, indicándose en la Tabla 3.1 las correspondientes expresiones en función de la geometría del electrodo.

A partir de la Ec. (3.54), la correspondiente expresión analítica para la corriente cuando la transferencia de carga es nernstiana puede ser deducida haciendo $k_T \rightarrow \infty$ en la Ec. (3.54)

$$\frac{I_{ss}^{N}}{FAD\zeta^{*}} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[1]}}}{\underbrace{\left(1 + e^{\eta^{[1]}}\right)\left(1 + K\right)}_{\gamma}} \underbrace{\frac{1}{\left\langle\delta_{r}^{G}\right\rangle}}_{\mathbf{CT_{N}}}$$
(3.55)

122

Independientemente del grado de la reversibilidad de la transferencia de carga (ver Ecs.(3.54) y (3.55)), las respuestas corriente-potencial en Voltamperometría de Pulso Normal (NPV) y en Voltamperometría Cíclica (CV) son totalmente equivalentes (bajo estas condiciones estacionarias), así como las correspondientes en técnicas diferenciales si se consideran amplitudes de pulso equivalentes (por ejemplo, la señal en Voltamperometría de Doble Pulso Diferencial (DDPV) se corresponde con la de Voltamperometría de Onda Cuadrada (SWV) cuando la amplitud de pulso en DDPV es el doble que la correspondiente a SWV, $|\Delta E_{\text{DDPV}}| = 2E_{\text{sw}}$, (ver capítulo 2)). A partir de estado estacionario (SSV, de las siglas en inglés *steady-state voltammetry*) o voltametría diferencial de estado estacionario (SSDV, de las siglas en inglés *steady-state differential voltammetry*).

Con el fin de evaluar el grado de validez los resultados de la Ec.(3.54), se han comparado las respuestas obtenidas con esta ecuación con los de la expresión general (Ec.(3.25)), deduciéndose que la condición de $\chi > 1.5$ debe cumplirse para obtener una respuesta independiente del tiempo, cualquiera que sea el grado de reversibilidad de la transferencia de carga, la geometría y el tamaño del electrodo, así como la constante de equilibrio química. Este límite se alcanza con mayor facilidad conforme la cinética de la transferencia de carga es más lenta (por ejemplo, para una transferencia totalmente irreversible en un macroelectrodo se alcanza la condición de estado estacionario cinético para $\chi > 1$). Es decir, a diferencia de otros mecanismos con cinéticas homogéneas acopladas (ver capítulos 4-6), en el mecanismo catalítico se puede alcanzar una respuesta independiente del tiempo incluso en condiciones de difusión plana.

En este contexto, considerando a modo de ejemplo la utilización de un electrodo esférico (δ_r^{sp}), se pueden identificar dos regímenes estacionarios límite a partir de la función Cat-ss:

- El régimen cinético estacionario puro en el que se logra la máxima sensibilidad a la cinética homogénea, y que corresponde al límite $r_s >> \sqrt{D/\kappa}$:

$$\frac{I_{ss}}{FAD\zeta^{*}} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[1]}}}{\left(1 + e^{\eta^{[1]}}\right)\left(1 + K\right)} \frac{k_{T}^{r}}{1 + k_{T}^{r}} \frac{1}{\delta_{r,macro}}$$
(3.56)

- El régimen micro-geométrico estacionario, la cual se alcanza cuando $r_s << \sqrt{D/\kappa}$ (ultramicroelectrodos),

$$\frac{I_{ss}}{FAD\zeta^*} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[1]}}}{\left(1 + e^{\eta^{[1]}}\right)\left(1 + K\right)} \frac{k_T^r}{1 + k_T^r} \frac{1}{\left\langle\delta_{r,micro}^{sp}\right\rangle}$$
(3.57)

en este límite, la respuesta electroquímica es insensible a la cinética catalítica, ya que bajo estas condiciones su contribución es nula. Por lo tanto, si se considera la utilización de un electrodo esférico, el radio del electrodo esférico debe cumplir la condición $r_s \ge (\sqrt{D/\kappa})/10$ con el fin de evitar el "enmascaramiento" de la cinética homogénea.

Las expresiones para las corrientes límite anódica $(I_{l,a}^{ss})$ y catódica $(I_{l,c}^{ss})$ en estas condiciones se pueden deducir a partir de la Ec. (3.54), haciendo $\eta \rightarrow \infty$ y $\eta \rightarrow -\infty$, respectivamente:

$$I_{l,a}^{ss} = -\frac{K}{1+K} \frac{1}{\left\langle \delta_r^G \right\rangle}$$
(3.58)

$$I_{l,c}^{ss} = \frac{1}{1+K} \frac{1}{\left\langle \delta_r^G \right\rangle}$$
(3.59)

La derivada de la corriente con relación al potencial

$$\Psi_{ss} = \left(\frac{RT}{F}\right) \left(\frac{\partial \left(I_{ss}^{NN} / FADc_{T}^{*}\right)}{\partial E}\right)$$
(3.60)

se puede deducir a partir de la Ec.(3.54):

$$\Psi_{ss} = \frac{1 - Ke^{\eta}}{1 + e^{\eta}} \left(\frac{k_T^r}{k_T^r + 1} \right) \frac{1}{1 + K} \frac{1}{\delta_r} \left(\frac{e^{\eta}}{1 + e^{\eta}} \frac{1 + K}{1 - Ke^{\eta}} - \frac{e^{\eta} - \alpha \left(1 + e^{\eta}\right)}{\left(k_T^r + 1\right)\left(1 + e^{\eta}\right)} \right)$$
(3.61)

Esta ecuación es aplicable a la voltamperometría derivativa (DV) y describe también la respuesta SSDV, cuando se considera amplitudes de pulso suficientemente pequeñas [4,17,18] ($|\Delta E| \le 10 \text{ mV}$ en modo DDPV y $E_{SW} \le 5 \text{ mV}$ en modo SWV, ver también el capítulo 2).



Tabla 3.2. Expressiones para los diferentes casos particulares de un mecanismo catalítico de primer orden con transferencia de carga no-Nernstiana (**negro**) y Nernstiana (**rojo**). δ_r^G and $\delta_{r,micro}^G$ están dadas en Ecs.(3.45) y (3.46), respectivamente, para electrodos (hemi)esféricos y en Tabla 3.1 para otras geometrías, y para macroelectrodos ($\delta_{r,macro}$) en Ec. (3.47). k_T^d y k_T^r están definidas en Ecs. (3.30) y (3.53), respectivamente. El resto de parámetros han sido definidos previamente. * Respuestas cinético-estacionarias en este mecanismo son realmente independientes del tiempo a diferencia de otros mecanismos como el CE o EC.

** El límite de insensibilidad a la cinética química es alcanzado con mayor facilidad al usar ultramicroelectrodos (UMEs).

*** Este límite se alcanza más rápidamente al aumentar la cinética química o el radio del electrodo, coincidiendo con el límite plano.

3.3. Resultados y discusión

A partir de las soluciones teóricas obtenidas en la Sección 2 (recopiladas en la Tabla 3.2), en esta sección se evalúa la respuesta corriente-potencial (I-E) obtenidas para un mecanismo catalítico, poniendo de manifiesto la interrelación entre las cinéticas homogénea y heterogénea con el transporte de materia, así como las analogías y diferencias de este mecanismo con una transferencia simple. A continuación, se analizan los efectos de las diferentes variables experimentales sobre la respuesta voltamétrica, aportando criterios para la elucidación de la reversibilidad electroquímica "efectiva", así como para la determinación de magnitudes de interés a partir de las expresiones analíticas obtenidas.

3.3.1. Analogías y diferencias entre el mecanismo catalítico y el mecanismo E a partir de las curvas corriente-potencial de un proceso catalítico

Tal y como se ha indicado previamente, la ecuación general pone de manifiesto que, la corriente en condiciones transitorias es el producto de un factor dependiente del potencial " CT_{NN}^{d} " formalmente equivalente al de una transferencia de carga en condiciones estacionarias [6,11], y otro factor que refleja la contribución catalítica " $Cat - CT_{NN}$ " y que está influido de forma compleja por la cinética electródica. En cambio, bajo condiciones estacionarias, la influencia de la cinética heterogénea sobre este segundo factor desaparece (función "Cat-ss"), independientemente del grado de reversibilidad de la transferencia de carga (ver Ecs. (3.54) y (3.55)), siendo exclusivamente dependiente de la capa de reacción, $\langle \delta_r^G \rangle$ (a partir de este punto se indica como δ_r), y, por tanto, de la cinética catalítica y de la geometría y el tamaño del electrodo (ver Tabla 3.1). En estas últimas condiciones, se puede deducir fácilmente a partir de las ecuaciones (3.54) y (3.59) que, para cualquier grado de reversibilidad de la transferencia de carga y para cualquier forma y tamaño del electrodo (plano, esférico, disco, etc), la relación I_{ss} / I_{lc}^{ss} cumple

$$\frac{I_{ss}}{I_{l,c}^{ss}} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[l]}}}{1 + e^{\eta^{[l]}}} \frac{k_T^r}{1 + k_T^r}$$
(3.62)

donde k_T^r se ha definido en la Ec. (3.53). Hay que destacar que la ecuación (3.62) es formalmente idéntica a la corriente obtenida para un mecanismo E no-nernstiano (E_{NN}) bajo condiciones estacionarias [11]:

$$\frac{I_{ss,E}}{I_{l,c}^{E}} = \frac{1 - \mu e^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}} \frac{k_{T}^{d}}{1 + k_{T}^{d}}$$
(3.63)

donde k_T^d está definido por la Ec.(3.30)), y la constante K en la Ec.(3.63) equivale a la relación de las concentraciones en el seno de la disolución de las especies electroactivas: $\mu = c_R^* / c_O^*$. Si la reacción de catalítica es irreversible (K=0), la Ec. (3.62) se simplifica en la siguiente,

$$\frac{I_{ss,K=0}}{I_{l,c}^{ss}} = \frac{1}{1+e^{\eta^{[1]}}} \frac{k_T^r}{1+k_T^r}$$
(3.64)

la cual es formalmente equivalente a la expresión de un mecanismo E_{NN} si sólo la especie O está inicialmente presente [11].

Todo lo que se ha mostrado y discutido hasta este punto es válido para cualquier formalismo cinético para la transferencia electrónica correspondiente al proceso (I). A partir de ahora, se considerará el modelo de Butler-Volmer, pudiéndose reescribir la Ec.(3.64) para una transferencia de carga totalmente irreversible (i.e.: $k_{ox} \rightarrow 0$)² como

$$\frac{I_{ss,BV}^{irrev}}{I_{l,c}^{ss}} = \frac{e^{-\alpha\eta_{V2}}}{1 + e^{-\alpha\eta_{V2}}}$$
(3.65)

con

$$\eta_{1/2} = \frac{F}{RT} \left(E - E_{1/2} \right) \tag{3.66}$$

donde $E_{1/2}$ es el potencial de onda media, el cual cuando la transferencia de carga es totalmente irreversible viene dado por:

² En el modelo de Butler-Volmer, se definen las constantes cinéticas heterogéneas como:

$$k_{red} = k^0 e^{-\alpha \eta}$$
$$k_{ox} = k^0 e^{(1-\alpha)\eta}$$

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha F} ln(k_r^0)$$
(3.67)

siendo k_r^0 la constante estándar efectiva de la cinética heterogénea referida a la capa de reacción lineal³

$$k_r^0 = \frac{k^0}{D} \delta_r \tag{3.68}$$

donde k^0 es la constante cinética heterogénea estándar ($k^0 = k_T \left(E = E^{0'}\right)/2$). Así, cuando la transferencia de carga asociada es irreversible (en términos de k_r^0 se cumple para $k_r^0 < 10^{-1}$, ver Refs. [2,4,19]), se deduce fácilmente de la Ec.(3.65) que

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{I_{l,c} - I}{I}\right)$$
(3.69)

es decir, que existe una relación lineal entre el potencial aplicado *E* y $\ln \left[\left(I_{l,c} - I \right) / I \right]$, independientemente de la geometría y el tamaño del electrodo, al igual que para un mecanismo E irreversible.

En relación con el caso nernstiano (es decir, si $k^0 \rightarrow \infty$), la relación $I^N / I_{l,c}$ sólo depende del potencial aplicado (a diferencia del caso no-nernstiano), independientemente de que el estado estacionario haya sido alcanzado, o no:

$$\frac{I_{(ss)}^{N}}{I_{l,c}^{(ss)}} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}}$$
(3.70)

A partir de esta relación (3.70) se deduce que la representación *E* vs $\ln\left[\left(I_{l,c}-I^{N}\right)/\left(I^{N}-I_{l,a}\right)\right]$ del mecanismo es lineal tanto en condiciones transitorias (Ec. (3.31)) como en estacionarias (Ec. (3.55)), independientemente del tamaño y de la geometría del electrodo (de forma similar al caso de un mecanismo E reversible):

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{I_{l,c}^{(ss)} - I_{(ss)}^{N}}{I_{(ss)}^{N} - I_{l,a}^{(ss)}} \right)$$
(3.71)

³ Conviene recordar que en el caso de electrodos de accesibilidad no uniforme, la capa de reacción se corresponde con un valor promedio ($\delta_r \equiv \left< \delta_r^G \right>$).

Además, en estas condiciones, la expresión de la corriente correspondiente a técnicas de multipulso (es decir, aplicación de múltiples pulsos consecutivos) puede ser deducida para cualquier geometría de electrodo, ya que el principio de superposición es aplicable [6,10,20].

A partir de los resultados discutidos anteriormente se puede concluir que la respuesta corriente-potencial de este mecanismo catalítico puede ser considerada en general, como la de una transferencia de carga simple modulada por un factor (más o menos complejo) asociado a la catálisis homogénea.

Los comportamientos anteriormente descritos para las curvas E vs ln $((I_{l,c} - I)/I)$ son mostrados en la Figura 3.2, donde se considera el caso de un proceso catalítico químicamente irreversible (K=0) para diferentes valores de la constante cinética catalítica (ver leyenda) y para tres grados de reversibilidad de la transferencia de carga diferentes: nernstiano (Fig. 3.2.a), cuasirreversible (Fig. 3.2.b) y totalmente irreversible (Fig. 3.2.c).

Respecto al caso nernstiano (Fig. 3.2.a), las respuestas E vs ln [(I_{l,c} – I)/I] son lineales, independientemente de la cinética catalítica, observándose que el valor de la ordenada en el origen corresponde al potencial formal de la pareja O/R ($E^{0'}$), tal y como se deduce de la Ec.(3.71). Este comportamiento puede usarse como criterio simple para identificar que la etapa de transferencia de carga tiene un comportamiento reversible [4,10].

Si la transferencia de carga es totalmente irreversible (Fig. 3.2.c), se obtienen respuestas *E* vs ln [(I_{1,c} – I)/I] lineales pero, a diferencia del caso nernstiano, estas curvas se desplazan a potenciales más negativos al aumentar la cinética catalítica. Además, bajo condiciones estacionarias (si κ t > 1), el valor de la ordenada en el origen coincide con el potencial de onda media dado en la Ec.(3.69), el cual está determinado por la constante heterogénea *efectiva* (k_r^0 , Ec.(3.68)). Además, la Ec. (3.69) es formalmente equivalente a la de un mecanismo E no-nernstiano reemplazando k_r^0 por 2.309 $k_0\sqrt{t/D}$ [4,11].

Para el caso cuasirreversible (Fig. 3.2.b), las respuestas E vs ln [(I_{1,c} – I)/I] no son lineales y se desplazan hacia potenciales más negativos conforme la cinética catalítica se incrementa. Así, el comportamiento lineal o no de las respuestas E vs ln [(I_{1,c} – I)/I] y los valores de la ordenada en el origen con respecto al potencial formal nos permiten reconocer el grado de reversibilidad de la transferencia de carga [6,11].



Figura 3.2. Efecto de la cinética catalítica sobre las curvas *E* vs ln $[(I_{l,c} - I)/I]$ de un mecanismo catalítico químicamente irreversible (K=0) de pseudo-primer orden para tres grados diferentes de reversibilidad de la transferencia electrónica (valores de k^0 y κ indicados en la gráfica, α =0.5), considerando la utilización de un macroelectrodo ($r_s = 1$ mm). Otras condiciones: t = 1s, $D = 10^{-5}$ cm²s⁻¹, y T = 298 K.

Como se deduce de la Ec.(3.54), la respuesta del proceso (I) está influenciada por k^0 y δ_r (y, por lo tanto, por κ y r_s) a través del parámetro adimensional $k_r^0 (=k^0 \delta_r / D)$. Este hecho pone de manifiesto la interrelación entre las cinéticas heterogénea y homogénea y el transporte de materia como se muestra en la Figura 3.3, donde se estudia el efecto de k_r^0 sobre las curvas normalizadas SSV (Fig. 3.3.a) y SSDV (Fig. 3.3.b) con respecto a la corriente límite catódica, considerando que la reacción catalítica es irreversible (K=0).

La disminución del valor de k^0 y/o δ_r tienen un efecto equivalente sobre la reversibilidad aparente de la transferencia de carga, tal y como se observa en las Figura 3.3, discutiéndose en mayor profundidad en la siguiente sección.

Por otro lado, como se deduce de las Ecs. (3.62) y (3.63), las respuestas SSV y SSDV cuando la transferencia de carga es lenta, son equivalentes a las de una transferencia de carga simple bajo condiciones estacionarias (condiciones que sólo se alcanzan con (ultra)microelectrodos), es decir, son totalmente equivalentes en corrientes y posición en las de SSV como en la altura, en la posición y en la semianchura de pico SSDV.



Figura 3.3. Influencia de la constante cinética heterogénea *efectiva* $(k_r^0$, valores indicados en la gráfica) sobre las respuestas normalizadas con respecto a la corriente límite catódica a) SSV (Ec.(3.54)) y b) SSDV (Ec.(3.61), $\Psi_{ad}^{ss} = \Psi_{ss}\delta_r \equiv (\partial (I_{ss} / I_{l,c}^{ss})/\partial \eta))$ de un mecanismo catalítico químicamente irreversible (K=0 y κ =10s⁻¹). $\Delta E_{DDPV} < 10 \text{ mV}$, $E_{sw} < 5 \text{ mV}$. Otras condiciones como en la Figura 3.2.
3.3.2. Influencia de las constantes cinéticas y el tamaño del electrodo sobre la respuesta corriente-potencial del mecanismo catalítico

En la Figura 3.4 se estudia el efecto de la cinética heterogénea (k^0) y homogénea (κ) sobre las respuestas NPV y DV de un proceso catalítico no-nernstiano químicamente irreversible (K=0), donde la respuesta NPV ha sido normalizada con respecto a la corriente límite catódica del mecanismo E simple.

Como se puede apreciar, el potencial de onda media en NPV y el potencial de pico en DV se desplazan hacia potenciales más negativos conforme k^0 disminuye y/o κ aumenta. Esto indica que la reversibilidad *efectiva* de la transferencia de carga disminuye cuando la transferencia de carga se ralentiza (como cabría esperar) y también cuando la catálisis química es más rápida. Esto sugiere que el acoplamiento deliberado de una reacción catalítica a una transferencia de carga podría ser útil para el estudio de cinéticas muy rápidas como alternativa a otros métodos más sofisticados tales como el uso de nanoelectrodos [2,4,19,21] o de voltamperometría ultrarápida [2,4,21,22].

En relación con la corriente límite en NPV, esta se incrementa con la cinética catalítica y, lógicamente, no está influida por la cinética electródica. La altura de pico en DV aumenta con k^0 y κ , mientras que la anchura aumenta con κ y disminuye con k^0 , alcanzando su máximo valor en condiciones totalmente irreversible, siendo, en este último caso, independiente de k^0 y κ .

El efecto de las eficiencia del transporte de materia sobre las cinéticas efectivas heterogénea y homogénea bajo condiciones estacionarias es estudiado en la Figura 3.5 (en términos del tamaño del electrodo), donde se muestra la evolución de las respuestas SSV y SSDV, normalizadas con respecto a la corriente límite catódica de una transferencia simple, al disminuir el tamaño del electrodo.



Figura 3.4. Influencia de la cinética electroquímica (**a** y **b**, $\kappa t=5$) y química (**c** y **d**, $k^0=10^{-3}$ cm/s) sobre la respuesta NPV normalizada con respecto a la corriente límite de un mecanismo E (**a** y **c**, Ec.(3.25)) y DV (**b** y **d**, Ec.(3.61) para $\kappa t > 1.5$ o por derivación numérica de la respuesta NPV sin normalizar) de un catalítico químicamente irreversible (K=0) de pseudo-primer orden en un macroelectrodo ($r_s = 1$ mm). $\Delta E_{DDPV} < 10 \text{ mV}$, $E_{SW} < 5 \text{ mV}$. $I_{l,c}^E = FADc_T^* / \sqrt{\pi Dt}$. Otras condiciones como en la Figura 3.2.



Figura 3.5. Influencia del tamaño del electrodo (valores del radio, r_s , indicados en la gráfica) sobre las respuestas SSV (**a**, Eq.(3.54)) y SSDV (**b**, Eq.(3.61), $\Psi_{ad,E}^{ss} = \left(\partial \left(I_{ss} / I_{l,c}^{E}\right) / \partial \eta\right) \equiv \Psi_{ss} \delta_d$ con $\delta_d^{sp} = \left(1/r_s + 1/\sqrt{\pi Dt}\right)^{-1}$ para electrodos esféricos) de un mecanismo catalítico no-Nernstiano (k⁰=10⁻³ cm/s) químicamente irreversible (K=0) de pseudo-primer orden para κ =5s⁻¹ normalizadas con respecto a la corriente límite catódica de un mecanismo E $\left(I_{l,c}^{E} = FADc_T^* / \delta_d\right)$. En el inset de la Figura 3.5.b se representa la variación de la relación $I_{l,c}^{ss} / I_{l,c}^{E}$ a diferentes valores de κt (indicados en el inset). Otras condiciones como en Figura 3.2.

Como se puede observar en esta figura, ambas respuestas (SSV en Fig. 3.5.a, y SSDV en Fig. 3.5.b) se desplazan hacia potenciales más negativos conforme decrece el tamaño del electrodo (menor r_s), disminuyendo y ensanchándose los picos SSDV, lo que refleja que el proceso global tiene un comportamiento menos reversible al hacerse más efectivo el transporte de materia (por difusión). Este hecho implica que el uso de microelectrodos es aconsejable para determinar k^0 , ya que como se deduce de la Ec.(3.57), bajo estas condiciones la respuesta sólo depende de la cinética de la transferencia de carga heterogénea. Contrariamente a lo anterior, la contribución catalítica disminuye conforme menor sea el tamaño del electrodo, como se muestra en el inset de la Figura 3.5.b, siendo aconsejable el uso de macroelectrodos, incluso en el caso de cinéticas rápidas. Esta situación contrasta con la de otros mecanismos de reacción tales como EC, CE, CEC..., para los que el uso de (ultra)microelectrodos es necesario para la determinación de cinéticas rápidas [2,4,8,21].

3.3.3. Influencia de la constante K

En la Figura 3.6 se muestra la influencia de la constante K, sobre las respuestas SSV y SSDV normalizadas con respecto a la corriente límite catódica de una transferencia simple. En las respuestas SSV se observa siempre un centro de simetría en el valor del potencial formal $(E^{0'})$, independientemente de la reversibilidad de la transferencia de carga. Tal y como se deduce de las Ecs.(3.58) y (3.59), la corriente límite catódica $(I_{l,a})$ se incrementa con el valor de K, mientras que la corriente límite catódica $(I_{l,c})$ disminuye. Además, la relación $|I_{l,a}/I_{l,c}|$ proporciona el valor de K para cualquier tamaño y forma del electrodo y para cualquier grado de reversibilidad de la transferencia de carga [4,5]:

$$\left|\frac{I_{l,a}}{I_{l,c}}\right| = K \tag{3.72}$$

En relación con las técnicas diferenciales, la respuesta SSDV es independiente de la constante K para un catalítico nernstiano (Fig. 3.6.b, [23]) y están centradas siempre en el potencial formal, observándose un plano de simetría, independientemente de la reversibilidad de la transferencia de carga si α =0.5 (ver Figs. 3.6.b, 3.6.d, 3.6.f).

Capítulo 3



Figura 3.6. Influencia de la constante K, sobre la respuesta corriente-potencial en SSV (Figuras **a**, **c** y **e**; Eq.(3.54)) y en SSDV (Figuras **b**, **d** y **f**; Eq.(3.60)) de un mecanismo catalítico químicamente reversible (K≠0) de pseudo-primer orden con κ t=2, considerando tres valores diferentes de k⁰: 0.1 (**a**, **b**), 10⁻³ (**c**, **d**) y 10⁻⁵ (**e**, **f**) cm/s. Las respuestas SSV están normalizadas con respecto a la corriente límite catódica de una transferencia simple: $I_{l,c}^E = FADc_T^* / \sqrt{\pi Dt}$. Curvas SSDV: $\Psi_{ss,n} \equiv \partial (I_{ss} / FADc_T^*) / \partial E$. Otras condiciones como en la Figura 3.2.

Si la transferencia de carga asociada es quasirreversible (Fig. 3.6.d), la altura de pico aumenta y la semianchura de pico disminuye conforme el valor de K difiere más significativamente de la unidad, desplazándose el pico hacia potenciales más positivos con el aumento de K. Además, se observa un punto de cruce de las curvas correspondientes a diferentes valores de K (es decir, diferentes valores de c_z^* y c_y^*), punto

que se corresponde con la posición del plano de simetría que se aprecia al comparar curvas con valores de K inversos (si $\alpha = 0.5$). A partir de la expresión (3.61) para la corriente derivativa bajo condiciones estacionarias, el valor de la corriente en el punto de cruce se puede obtener para cualquier grado de reversiblidad de la transferencia de carga, sustituyendo $E = E^{0}$, y $\alpha = 0.5$ en Ec. (3.61)

$$\Psi_{ss,n}\left(E=E^{0'}\right) = \frac{\partial\left(I_{ss}/FADc_{T}^{*}\right)}{\partial E} = \frac{1}{2\delta_{r}}\frac{k_{r}^{0}}{1+2k_{r}^{0}}$$
(3.73)

En el caso de un proceso catalítico químicamente reversible ($K \neq 0$) con una transferencia de carga totalmente irreversible (Figura 3.6.f), se espera siempre dos picos cuya posición y forma es independiente del valor de K, y cuyas alturas de pico anódico-catódico cumplen la relación:

$$\frac{\psi_{p,a}^{ss,irrev}}{\psi_{p,c}^{ss,irrev}} = K$$
(3.74)

Conviene resaltar que ambos picos están igualmente separados del eje de simetría $(\pm (RT/\alpha F)\ln(k_r^0))$, situado en el potencial formal que, por tanto, coincide con el promedio de los potenciales de pico. Estos comportamientos son totalmente idénticos al de un mecanismo E, sustituyendo los valores de K por la correspondiente relación entre las concentraciones del seno de las especies electroactivas, $\mu (= c_R^*/c_O^*)$. Así, tanto la corriente y la posición en las curvas SSV como la altura, la posición y la semianchura de pico en SSDV son totalmente equivalentes para ambos mecanismos bajo condiciones estacionarias.

3.3.4. Análisis cuantitativo

En primer lugar, el valor de la constante K se puede estimar a partir de la Ec. (3.72). Conocido el valor de K, la cinética homogénea (κ incluida en δ_r) puede ser estimada a partir de la corriente límite anódica $(I_{l,a}^{(ss)})$ o catódica $(I_{l,c}^{(ss)})$, independientemente de haberse alcanzado o no el estado estacionario. Nótese que este procedimiento es aplicable para cualquier grado de reversibilidad de la transferencia de carga. A continuación, se puede considerar la determinación de la reversibilidad electródica, siendo más apropiado el uso de técnicas diferenciales dadas las señales con forma de pico que permiten realizar un análisis cuantitativo más apropiado que a partir de la respuesta sigmoidal de las técnicas de "corriente-directa". Así, dependiendo del régimen de reversibilidad de la transferencia de carga:

- **Catalítico con transferencia de carga nernstiana:** este caso se puede confirmar en primer lugar al representar curvas E vs $\ln\left[\left(I_{l,c}-I^{N}\right)/\left(I^{N}-I_{l,a}\right)\right]$ que, tal y como se ha indicado previamente, el valor de la ordenada en el origen debe coincidir con el potencial formal, independientemente de los valores de κ y K. También se puede confirmar mediante la comparación de los valores experimentales de semianchura de pico ($W_{l/2,N}^{exp}$) con las predicciones teóricas para una transferencia reversible [4,17,18]:

$$W_{1/2,N}^{j} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{1 + e^{2\eta_{j}} + 4e^{\eta_{j}} + \sqrt{\left(1 + e^{2\eta_{j}} + 4e^{\eta_{j}}\right)^{2} - 4e^{2\eta_{j}}}}{1 + e^{2\eta_{j}} + 4e^{\eta_{j}} - \sqrt{\left(1 + e^{2\eta_{j}} + 4e^{\eta_{j}}\right)^{2} - 4e^{2\eta_{j}}}} \right]; \quad j = SWV, DDPV$$
(3.75)

donde $\eta_{sw} = \frac{FE_{sw}}{RT}$ y $\eta_{DDPV} = \frac{F|\Delta E|}{2RT}$, teniendo en cuenta que en DV, el valor de semianchura se corresponde con el límite $\Delta E, E_{sw} \rightarrow 0$ en la Ec. (3.75), es decir, con $W_{1/2,N}^{exp,DV} = 90.6 \text{ mV}$ a 25°C. Nótese que ambos criterios son aplicables se haya o no alcanzado el estado estacionario.

Catalítico con transferencia de carga totalmente irreversible. Este caso se puede confirmar a partir de la representación *E* vs ln [(I_{1,c} − I)/I] como se ha explicado previamente (ver Sección 3.1). Así, bajo estas condiciones (k_{ox} → 0), la expresión para el potencial de pico catódico de la respuesta de técnicas diferencias (como por ejemplo DDPV/SWV) puede ser deducida a partir de la Ec.(3.62) y viene dada por

$$E_{\rm c, p} = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{k^0}{D}\right) + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\delta_{\rm r}\right)$$
(3.76)

Así, esta expresión permite determinar simultáneamente los valores de k^0 y de α a partir de medidas experimentales del potencial de pico a diferentes espesores

de la capa de reacción, es decir, variando los valores de c_Y^* y c_Z^* y/o diferentes tamaños de electrodos.

- **Catalítico con transferencia de carga cuasirreversible:** en esta situación se requiere un análisis de la variación del potencial de pico y la corriente de pico con k_r^0 para estimar la cinética electródica (es decir, hallar k^0 y α), tal y como se ilustra en las curvas de trabajo de la Figura 3.7 para DV. Nótese que, tal y como se ha dicho previamente, cambiando la concentración del seno de especie Z, y con ella la cinética catalítica (κ), o modificando el tamaño del electrodo, el valor de
 - k_r^0 puede ser variado experimentalmente [9].

Como se muestra en la Figura 3.7, es conveniente para realizar un análisis cuantitativo adecuado de la cinética de la transferencia de carga que se cumpla que $k_r^0 \le 1.0$, es decir, $\delta_r \le D/k^0$. Así, por ejemplo, el estudio de una transferencia de carga con $k^0 \approx 1$ cm/s y $D = 10^{-5}$ cm²/s se puede lograr acoplando intencionadamente un proceso catalítico con $\kappa \approx 10^5$ s⁻¹ en vez de utilizar un nanoelectrodo hemiesférico de $r_s \approx 100$ nm. Note que la primera aproximación permitiría el uso de electrodos e instrumentación convencional, pudiendo ser también interesante para la evaluación crítica de formalismos cinéticos para la transferencia de carga [24,25].



Figura 3.7. Variación del potencial de pico (**a**) y la altura de pico (**b**, de la Ec. (3.61) con $\Psi_{ad}^{p,ss} = \Psi_{ss}^{p,NN}(\delta_r)$) en técnicas diferenciales con la constante de la cinética heterogénea *efectiva* (k_r^0 , Ec. (3.68)). La *línea sólida* hace referencia a la variación para un mecanismo catalítico químicamente irreversible (K=0), la *línea discontinua* se corresponde con un catalítico químicamente reversible con K=1 donde el pico catódico es considerado en el régimen irreversible. Otras condiciones como en la Figura 3.2.

3.4. Apéndice 3.A. Aplicación del método de los Parámetros Adimensionales al mecanismo catalítico de (pseudo-)primer orden nonernstiano

Con el fin de obtener una solución rigurosa del problema definidos por las Ecs. (3.20)-(3.22), se aplicó el método de los parámetros adimensionales. En primer lugar, se introducen los siguientes parámetros adimensionales en las Ecs. (3.20)-(3.22):

$$s = \frac{r - r_s}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\chi = \kappa t$$

$$w_{pl} = 2k_T \sqrt{\frac{t}{D}}$$
(3.A.1)

así, el problema viene dado ahora por:

a)
$$\left(\frac{\partial^2 u_{\phi}^{[1]}}{\partial s^2}\right) + 2s \left(\frac{\partial^2 u_{\phi}^{[1]}}{\partial s^2}\right) - 4\chi \left(\frac{\partial u_{\phi}^{[1]}}{\partial \chi}\right) - 2w_{pl} \left(\frac{\partial u_{\phi}^{[1]}}{\partial w_{pl}}\right) = 0$$
 (3.A.2)

b)
$$u_{\phi}^{[1]}(s \to \infty) = 0$$
 (3.A.3)

c)
$$\left(\frac{\partial u_{\phi}^{[1]}}{\partial s}\right)_{s=0} = w_{pl} \left[u_{\phi}^{[1],s} \left(1 + \frac{1}{k_T^d} \right) - \frac{1 - K e^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}} c_T^* e^{\chi} \right]$$
 (3.A.4)

donde

$$k_T^d = \frac{k_T r_s}{D} \tag{3.A.5}$$

A continuación, la solución del problema se asume como una serie funcional de la forma:

$$u_{\phi}^{[1]}(s,\chi,w_{pl}) = \sum_{j=0} \sum_{i=0} \sigma_{i,j}(s) \,\chi^{j} \left(w_{pl}\right)^{i}$$
(3.A.6)

de modo que al sustituir la Ec. (3.A.6) en (3.A.2), la siguiente ecuación homogénea es obtenida:

$$\sigma_{i,j}^{"}(s) + 2s \sigma_{i,j}(s) - 2(2j+i)\sigma_{i,j}(s) = 0; \quad i, j = 0,1...$$
(3.A.7)

La solución correspondiente de la anterior ecuación diferencial tiene la siguiente forma:

$$\sigma_{i,j}(s) = a_{i,j} \psi_{2j+i}(s) + \frac{\sigma_{i,j}(s \to \infty)}{\lim_{s \to \infty} L_{2j+i}} L_{2j+i}$$
(3.A.8)

donde $a_{i,j}$ son constantes que tienen que ser determinadas al considerar esta solución en las condiciones de contorno, L_{2j+i} son series numéricas de potencias de s con [4,26]:

$$L_{0}(s > 0) = -\int_{0}^{s} e^{-t^{2}} dt = -\frac{1}{p_{0}} \operatorname{erf}(s)$$

$$\lim_{s \to \pm \infty} L_{0} = \frac{1}{p_{0}}$$
(3.A.9)

y ψ_{2j+i} se corresponde a las funciones de Koutecký que tienen las siguientes propiedades [4,26]:

$$\begin{split} \psi_{i}(0) &= 1 \\ \psi_{i}(\infty) &= 0 \\ \psi_{i}'(s > 0) &= -p_{i}\psi_{i-1}(s > 0) \\ \psi_{0}'(s > 0) &= 1 - erf(s > 0) \end{split}$$
(3.A.10)

siendo ψ' la primera derivada y p_i están dados por:

$$p_{i} = \frac{2\Gamma\left(1 + \frac{i}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1+i}{2}\right)}$$
(3.A.11)

donde $\Gamma(x)$ es la función gamma de Euler y:

$$p_{0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

$$p_{i}p_{i+1} = 2(i+1)$$
(3.A.12)

Las condiciones iniciales y en el seno (Ecs. (3.A.3)) establecen que

$$s \to \infty$$
: $\sigma_{0,j}(s \to \infty) = 0; \forall j$ (3.A.13)

así, teniendo en cuenta que

$$e^{\chi} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\chi^j}{j!} \tag{3.A.14}$$

así como las condiciones superficiales (Ec. (3.A.4)) y las Ecs. (3.A.6) y (3.A.13), se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes

$$s \to 0:$$

$$a_{0,j} = 0 \qquad (3.A.15)$$

$$a_{i\geq 1,j} = \frac{1 - Ke^{\eta_1}}{1 + e^{\eta_1}} c_T^* \left(\frac{k_T^d}{k_T^d + 1}\right) \frac{1}{j!} \left(\frac{\left(-1\right)^{i+1} \left(w_{pl}\right)^i \left[\left(k_T^d + 1\right) / k_T^d\right]^i}{\prod_{m=1}^i P_{2j+i}}\right)$$

de modo que u_{ϕ}^{s} viene dada por:

$$u_{\phi}^{[1],s}\left(0,\chi,w_{pl}\right) = \frac{1 - Ke^{\eta_{1}}}{1 + e^{\eta_{1}}} c_{T}^{*}\left(\frac{k_{T}^{d}}{k_{T}^{d} + 1}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\chi^{j}}{j!} \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{\left(-1\right)^{i+1}\left(w_{pl}\right)^{i} \left[\left(k_{T}^{d} + 1\right)/k_{T}^{d}\right]^{i}}{\prod_{m=1}^{i} P_{2j+i}}\right)$$
(3.A.16)

Finalmente, considerando la definición para la corriente:

$$\frac{I^{[1]}}{FAD} = \frac{e^{-\chi}}{1+K} \left(\frac{u_{\phi}^{[1],s}}{r_{s}} - \left(\frac{\partial u_{\phi}^{[1]}(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_{s}} \right) = -\frac{e^{-\chi}}{1+K} w_{pl} \left[u_{\phi}^{[1],s} - \frac{1-Ke^{\eta_{1}}}{1+e^{\eta_{1}}} c_{T}^{*} e^{\chi} \right]$$
(3.A.17)

se deduce Ec. (3.25).

3.5. Bibliografía

- Z. Galus, *Fundamentals of electrochemical analysis*, 2nd ed., Polish Scientific Publishers PWN, Chichester, UK, 1994.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. *Fundamentals and Applications*, New York, 2001.
- [3] J.-M. Savéant, Chem. Rev. 108 (2008) 2348–2378. doi:10.1021/cr068079z.
- [4] Á. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [5] Á. Molina, I. Morales, J. Electroanal. Chem. 583 (2005) 193–202. doi:10.1016/j.jelechem.2005.06.003.
- [6] A. Molina, J.M. Gómez-Gil, J. Gonzalez, E. Laborda, J. Electroanal. Chem. 847 (2019) 113097. doi:10.1016/j.jelechem.2019.04.057.
- [7] E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, A. Molina, R.G. Compton, Electrochim. Acta. 284 (2018) 721–732. doi:10.1016/j.electacta.2018.07.070.
- [8] Á. Molina, I. Morales, M. López-Tenés, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1062– 1070. doi:10.1016/j.elecom.2006.04.011.
- [9] R. Gulaboski, V. Mirceski, Electrochim. Acta. 167 (2015) 219–225. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.175.
- [10] A. Molina, C. Serna, J. González, J. Electroanal. Chem. 454 (1998) 15–31.
 doi:10.1016/S0022-0728(98)00251-4.
- [11] A. Molina, J. Gonzalez, E.O. Barnes, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 346–356. doi:10.1021/jp409167m.
- [12] Á. Molina, E. Laborda, J. González, Electrochem. Commun. 71 (2016) 18–22.
 doi:10.1016/j.elecom.2016.07.006.
- [13] A. Molina, J. González, E. Laborda, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 782 (2016) 59–66. doi:10.1016/j.jelechem.2016.09.047.
- [14] L. Rajendran, M. V. Sangaranarayanan, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 1518–1524.

doi:10.1021/jp983384c.

- [15] R. Senthamarai, L. Rajendran, Electrochim. Acta. 53 (2008) 3566–3578.
 doi:10.1016/j.electacta.2007.12.050.
- [16] L. Rajendran, M. V. Sangaranarayanan, J. Phys. Chem. B. 101 (1997) 4583–4587.
 doi:10.1021/jp962464i.
- [17] A. Molina, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz, D.F. Bradley, D.J. Schiffrin, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 659 (2011) 12–24. doi:10.1016/j.jelechem.2011.04.012.
- [18] A. Molina, J. Gonzalez, E. Laborda, R.G. Compton, Russ. J. Electrochem. 48 (2012) 600–609. doi:10.1134/S1023193512060079.
- [19] C. Amatore, *Electrochemistry at Ultramicroelectrodes*, in: *Phys. Electrochem*. *Princ. Methods Appl.*, 1995: pp. 131–208.
- [20] A. Molina, C. Serna, L. Camacho, J. Electroanal. Chem. 394 (1995) 1–6.
 doi:10.1016/0022-0728(95)04005-9.
- [21] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, 2010. doi:10.1142/p726.
- [22] C. Amatore, E. Maisonhaute, G. Simonneau, Electrochem. Commun. 2 (2000) 81– 84. doi:10.1016/S1388-2481(99)00150-2.
- [23] A. Molina, I. Morales, Int. J. Electrochem. Sci. (2007) 386–405.
- [24] S.W. Feldberg, Anal. Chem. 82 (2010) 5176–5183. doi:10.1021/ac1004162.
- [25] E. Laborda, M.C. Henstridge, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 4894. doi:10.1039/c3cs35487c.
- [26] J. Koutecký, J. Čížek, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 22 (1957) 914–928.
 doi:10.1135/cccc19570914.

Capítulo 4. Mecanismo cuadrado de 4-miembros

4.1. Introducción:

En este capítulo se considera el estudio del proceso descrito por el esquema 4.I, el denominado mecanismo cuadrado de 4-miembros [1–3], el cual describe sistemas experimentales de interés muy variados [4–8].

$$O + ne^{-} \xleftarrow{E_{OR}^{0^{\circ}}} R$$

$$k_{2} \uparrow \downarrow k_{1} \qquad k_{4} \uparrow \downarrow k_{3}$$

$$OL + ne^{-} \xleftarrow{E_{OL/RL}^{0^{\circ}}} RL$$

Esquema 4.I. Mecanismo cuadrado, donde k_1 , k_2 , k_3 y k_4 son constantes cinéticas de (pseudo)primer orden (asumiendo un gran exceso de concentración de especie L) y $E_{O/R}^{0'}$ y $E_{OL/RL}^{0'}$ son los potenciales formales de las parejas redox O/R y OL/RL, respectivamente.

El tratamiento teórico y la caracterización de este mecanismo no son simples dado el número de variables termodinámicas y cinéticas involucradas. En este capítulo se lleva a cabo la deducción de una solución analítica para el estudio de este mecanismo mediante voltamperometría de pulso normal (NPV) y voltamperometría estacionaria (SSV) en microelectrodos. Para ello, se hace uso de la aproximación del estado estacionario cinético-difusivo (*dkss* de las siglas en inglés *diffusive kinetic steady-state*) [9–11], obteniéndose soluciones analíticas explícitas y compactas para la respuesta corrientepotencial para cualquier geometría y tamaño de electrodo, que incluyen también como casos particulares a los mecanismos CE y EC donde sólo tiene lugar una de las transferencias de carga y una de las reacciones químicas.

A partir de las soluciones analíticas deducidas se estudia la influencia sobre la respuesta electroquímica de las reacciones químicas acopladas (es decir, de las constantes químicas cinéticas y termodinámicas), de la diferencia entre potenciales formales de ambas transferencias de carga ($E_{OL/RL}^{0^{\circ}} - E_{O/R}^{0^{\circ}}$), y del transporte de materia, en electrodos de diferentes tamaños y formas. En base al análisis de estas influencias, se pone de manifiesto las condiciones bajo las cuales se obtiene una única señal (onda o pico) o dos, proponiéndose criterios para diferenciar las respuestas de este mecanismo respecto de las de una transferencia de carga simple. Además, se establecen procedimientos para la determinación de constantes de velocidad y de equilibrio de las reacciones químicas

homogéneas, determinándose el intervalo de tamaño de electrodo adecuado para asegurar una óptima sensibilidad.

4.2. Teoría

4.2.1. Planteamiento y resolución del problema en difusión esférica

En el mecanismo cuadrado ilustrado en el Esquema 4.I, se consideran dos transferencias de carga reversibles, definidas por sus respectivos potenciales formales ($E_{O/R}^{0'}$ y $E_{OL/RL}^{0'}$, respectivamente), acopladas entre sí por reacciones químicas homogéneas que involucran a las especies oxidadas (O/OL) y reducidas (R/RL) de ambas transferencias, caracterizadas por sus constantes cinéticas de (pseudo)primer orden (k_1 y k_2 , k_3 y k_4 , respectivamente) y de equilibrio *condicional* (K_0 y K_R , respectivamente):

$$K_{O} = \frac{k_{2}}{k_{1}} = \frac{c_{O}^{*/Eq.}}{c_{OL}^{*/Eq.}}$$
(4.1)

$$K_{R} = \frac{k_{4}}{k_{3}} = \frac{c_{R}^{*/Eq.}}{c_{RL}^{*/Eq.}}$$
(4.2)

Nótese que, en el caso de existir una tercera especie involucrada en el equilibrio químico, tal y como se considera en el Esquema 4.I al suponer reacciones de complejación de las especies redox con la especie L, se pueden definir constantes cinéticas de pseudoprimer orden mientras se trabaje en condiciones de exceso de esta tercera especie:

$$k_j = k'_j c_L^*; \ j \equiv 1, 2, 3, 4$$
 (4.3)

Considerando que sólo las especies electroactivas O y OL se encuentran inicialmente presente ($c_T^* = c_O^* + c_{OL}^*$), al aplicar un potencial constante, *E*, a un electrodo (hemi)esférico de radio, *r_s*, la respuesta del sistema en presencia de un gran exceso de electrolito soporte viene descrita por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales

$$a) \quad \frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2}c_{o}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial r}\right) - k_{1}c_{o}(r,t) + k_{2}c_{oL}(r,t)$$

$$b) \quad \frac{\partial c_{oL}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2}c_{oL}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{oL}(r,t)}{\partial r}\right) + k_{1}c_{o}(r,t) - k_{2}c_{oL}(r,t)$$

$$c) \quad \frac{\partial c_{R}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2}c_{R}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{R}(r,t)}{\partial r}\right) - k_{3}c_{R}(r,t) + k_{4}c_{RL}(r,t)$$

$$d) \quad \frac{\partial c_{RL}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2}c_{RL}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{RL}(r,t)}{\partial r}\right) + k_{3}c_{R}(r,t) - k_{4}c_{RL}(r,t)$$

y las correspondientes condiciones de contorno

$$t = 0, r \ge r_{s} t > 0, r \to \infty$$
 : $c_{O}(r,t) = c_{O}^{*}; c_{OL}(r,t) = c_{OL}^{*} c_{R}(r,t) = c_{RL}(r,t) = 0$ (4.5)

 $t > 0, r = r_s$:

$$D\left(\frac{\partial c_o(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_s} = -D\left(\frac{\partial c_R(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_s}$$
(4.6)

$$D\left(\frac{\partial c_{OL}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_s} = -D\left(\frac{\partial c_{RL}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_s}$$
(4.7)

$$c_O^s = c_R^s e^{\eta_{O/R}} \tag{4.8}$$

$$c_{OL}^s = c_{OL}^s e^{\eta_{OL/RL}} \tag{4.9}$$

donde *D* es el coeficiente de difusión de cualquiera de las especies electroactivas $(D_i = D_{iL} \equiv D; i \equiv O, R), c_i^s$ y c_{iL}^s se corresponden a las concentraciones superficiales de las especies *i* e *i*L (*i* = *O*, *R*), respectivamente, $\eta_{O/R}$ y $\eta_{OL/RL}$ vienen dados por

$$\eta_{O/R} = \frac{F}{RT} (E - E_{O/R}^{0'})$$
(4.10)

$$\eta_{OL/RL} = \frac{F}{RT} (E - E_{OL/RL}^{0'})$$
(4.11)

y el resto de parámetros tienen su significado usual. Es importante resaltar que, en este mecanismo cuadrado, las constantes de equilibrio están interrelacionadas por la siguiente expresión:

$$K_R = K_O e^{-\Delta E^0 F/(RT)} \tag{4.12}$$

donde $\Delta E^{0'}$ es la diferencia entre los potenciales formales definida como

$$\Delta E^{0'} = E^{0'}_{OLRL} - E^{0'}_{OR} \tag{4.13}$$

 $K_O y K_R$ están relacionadas con las constantes *reales* basadas en la concentración ($K_O^c y K_R^c$) de la forma:

$$K_i = \frac{K_i^c}{c_{\rm L}^*} , \quad i \equiv O, R \tag{4.14}$$

de modo que, los valores de K_o y K_R pueden ser modificados experimentalmente, variando c_L^* con el objetivo de evidenciar la presencia de los procesos químicos acoplados, lo cual se discutirá en mayor profundidad en secciones posteriores.

La corriente del proceso descrito en el Esquema 4.I viene dada por la suma de los flujos de las especies O y OL de la forma indicada por la siguiente expresión

$$I = FAD\left[\left(\frac{\partial c_{O}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} + \left(\frac{\partial c_{OL}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}}\right]$$
(4.15)

4.2.2. Resolución del problema en difusión esférica

Con el fin de resolver analíticamente el problema descrito por las Ecs.(4.4)-(4.9), en primer lugar es conveniente definir las siguientes variables [3,9,12]:

$$\zeta_{i}(r,t) = c_{i}(r,t) + c_{iL}(r,t); \ i \equiv O, R$$
(4.16)

$$\phi_{i_{ss}}(r,t) = c_i(r,t) - K_i c_{iL}(r,t); \ i \equiv O, R$$
(4.17)

donde ζ_i se corresponde con los perfiles de concentración de las pseudoespecies equivalentes a la suma de las concentraciones de las especies involucradas en cada uno de los equilibrios químicos, $\phi_{i,ss}$ está relacionada con la perturbación del equilibrio químico, y κ_i es la suma de las constantes cinéticas homogéneas de la reacción química considerada ($i \equiv O, R$):

$$\kappa_o = k_1 + k_2 \tag{4.18}$$

$$\kappa_R = k_3 + k_4 \tag{4.19}$$

Así, considerando las Ecs. (4.16) y (4.17), las expresiones para las concentraciones $(c_i, c_{iL}; i \equiv O, R)$ en función de estas nuevas variables $(\zeta_i \ y \ \phi_i)$ vienen dadas por:

$$c_{o}(r,t) = \frac{K_{o}\zeta_{o}(r,t) + \phi_{o}(r)}{1 + K_{o}}$$
(4.20)

$$c_{\rm OL}(r,t) = \frac{\zeta_0(r,t) - \phi_0(r)}{1 + K_0}$$
(4.21)

$$c_{R}(r,t) = \frac{K_{R}\zeta_{R}(r,t) + \phi_{R}(r)}{1 + K_{R}}$$
(4.22)

$$c_{\rm RL}(r,t) = \frac{\zeta_R(r,t) - \phi_R(r)}{1 + K_R}$$
(4.23)

Teniendo en cuenta las Ecs. (4.16) y (4.17), el sistema de ecuaciones diferenciales en términos de las nuevas variables (ζ_i y ϕ_i) se transforma en:

a)
$$\frac{\partial \zeta_{o}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} \zeta_{o}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r} \frac{\partial \zeta_{o}(r,t)}{\partial r}\right)$$

b)
$$\frac{\partial \zeta_{R}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} \zeta_{R}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r} \frac{\partial \zeta_{R}(r,t)}{\partial r}\right)$$

c)
$$\frac{\partial \phi_{o}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} \phi_{o}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi_{o}(r,t)}{\partial r}\right) - \kappa_{o} \phi_{o}(r,t)$$

d)
$$\frac{\partial \phi_{R}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} \phi_{R}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi_{R}(r,t)}{\partial r}\right) - \kappa_{R} \phi_{R}(r,t)$$

(4.24)

y las condiciones de contorno (Ecs. (4.5)-(4.9)) son ahora:

$$t = 0, r \ge r_s t > 0, r \to \infty$$

$$\zeta_O(r,t) = \zeta_O^* = c_O^* + c_{OL}^* \zeta_R(r,t) = \phi_O(r,t) = \phi_R(r,t) = 0$$
 (4.25)

 $t > 0, r = r_s$:

$$\left(\frac{\partial\phi_{O}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} + K_{O}\left(\frac{\partial\zeta_{O}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = -\frac{1+K_{O}}{1+K_{R}}\left[\left(\frac{\partial\phi_{R}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} + K_{R}\left(\frac{\partial\zeta_{R}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}}\right] \quad (4.26)$$

$$\left(\frac{\partial \zeta_{O}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} - \left(\frac{\partial \phi_{O}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = -\frac{1+K_{O}}{1+K_{R}} \left[\left(\frac{\partial \zeta_{R}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} - \left(\frac{\partial \phi_{R}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} \right] \quad (4.27)$$

$$\frac{\phi_o^s + K_o \zeta_o^s}{1 + K_o} = \frac{\phi_R^s + K_R \zeta_R^s}{1 + K_R} e^{\eta_{O/R}}$$
(4.28)

$$\frac{\zeta_{O}^{s} - \phi_{O}^{s}}{1 + K_{O}} = \frac{\zeta_{R}^{s} - \phi_{R}^{s}}{1 + K_{R}} e^{\eta_{OL/RL}}$$
(4.29)

donde ζ_i^s y ϕ_i^s corresponden a los valores de las variables ζ_i y ϕ_i en la superficie del electrodo, respectivamente $(i \equiv O, R)$.

A continuación, se considerará la resolución del problema mediante el tratamiento del estado estacionario cinético-difusivo (*dkss*), el cual se basa en dos suposiciones (ver también Sección 3.2.3 de Capítulo 3 y Refs. [3,9,12]):

 Primero, se asume que la cinética química es suficientemente rápida como para considerar que la perturbación del equilibrio químico es independiente del tiempo. Así, bajo estas condiciones se asume que,

$$\left(\frac{\partial \phi_{i,ss}(r)}{\partial t}\right) = 0; \ i \equiv O, R \tag{4.30}$$

de modo que, de forma equivalente a la Sección 3.2.3 del Capítulo 3,

$$\left(\frac{\partial \phi_{i,ss}(r)}{\partial r}\right)_{r=r_s} = \frac{-\phi_{i,ss}^s}{\delta_r}; \ i \equiv O, R$$
(4.31)

y, así, la solución general para las variables $\phi_{i,ss}$ ($i \equiv O, R$) de Ecs. (4.24c) y (4.24d) viene dada por:

$$\phi_{i,ss}(r) = \frac{r_s}{r} \phi_{i,ss}^s \exp\left(-\sqrt{\frac{\kappa_i}{D}} \left(r - r_s\right)\right); \ i \equiv O, R$$
(4.32)

 La segunda suposición consiste en asumir que los perfiles de concentración para las pseudoespecies ζ_o y ζ_R tienen la forma correspondiente a una especie sujeta únicamente a difusión (solución de Ecs. (4.24a) y (4.24b)), la cual viene dada bajo condiciones de difusión esférica semi-infinita por:

$$\zeta_i(r,t) = \zeta_i^* - \frac{r_s}{r} \Big[\zeta_i^* - \zeta_i^s \Big] \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_s}{2\sqrt{Dt}} \right); \ i \equiv O, R$$
(4.33)

donde ζ_i^* viene dado por Ec. (4.25). Así, de forma similar a la Ec. (3.44) (ver sección 3.2.3 del Capítulo 3), los gradientes superficiales de estas variables ζ_i pueden expresarse como:

$$\left(\frac{\partial \zeta_i(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_s} = \frac{\zeta_i^* - \zeta_i^s}{\delta_d}; \ i \equiv O, R$$
(4.34)

siendo δ_d el espesor de la capa de difusión lineal, el cual depende del tamaño y de la geometría del electrodo (ver Tablas 2.2.A y 2.2.B en Capítulo 2):

$$\delta_d^{sp} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_s}\right)^{-1} \tag{4.35}$$

Considerando lo anterior, la resolución del problema se reduce a la determinación de los valores superficiales de las variables $\phi_{i,ss}$ y ζ_i . Así, sustituyendo las Ecs. (4.32) y (4.33) en las correspondientes a las condiciones de contorno superficiales (Ecs.(4.26) - (4.29)), estas se transforman en:

$$t > 0, r = r_{s}:$$

$$K_{O}\left(\zeta_{O}^{*} - \zeta_{O}^{s}\right) - \frac{\delta_{d}}{\delta_{r,O}}\phi_{O,ss}^{s} = \left(\frac{1+K_{O}}{1+K_{R}}\right)\left(K_{R}\zeta_{R}^{s} + \frac{\delta_{d}}{\delta_{r,R}}\phi_{R,ss}^{s}\right)$$

$$(4.36)$$

$$\left(\zeta_{O}^{*}-\zeta_{O}^{s}\right)+\frac{\delta_{d}}{\delta_{r,O}}\phi_{O,ss}^{s}=\left(\frac{1+K_{O}}{1+K_{R}}\right)\left[\zeta_{R}^{s}-\phi_{R,ss}^{s}\frac{\delta_{d}}{\delta_{r,R}}\right]$$
(4.37)

$$K_{O}\zeta_{O}^{s} + \phi_{O,ss}^{s} = \left(\frac{1+K_{O}}{1+K_{R}}\right) \left(K_{R}\zeta_{R}^{s} + \phi_{R,ss}^{s}\right) e^{\eta_{O/R}}$$
(4.38)

$$\zeta_O^s - \phi_{O,ss}^s = \left(\frac{1+K_O}{1+K_R}\right) \left(\zeta_R^s - \phi_{R,ss}^s\right) e^{\eta_{OLRL}}$$
(4.39)

donde $\delta_{r,i}$ es el espesor de la capa de reacción lineal, el cual depende de la cinética química y del tamaño y de la forma del electrodo, así, para un electrodo (hemi)esférico $\left(\delta_{r,i}^{sp}\right)$:

$$\delta_{r,i}^{sp} = \left(\sqrt{\frac{\kappa_i}{D}} + \frac{1}{r_s}\right)^{-1}; \ i \equiv O, R$$
(4.40)

Nótese que para un macroelectrodo, las expresiones de los espesores de las capa de difusión y de reacción lineales se pueden obtener a partir del límite $r_s \rightarrow \infty$ de las Ecs. (4.35) y (4.40), respectivamente:

$$\delta_{\rm d}^{\rm macro} = \sqrt{\pi D t} \tag{4.41}$$

$$\delta_{\rm r,i}^{\rm macro} = \sqrt{D / \kappa_i} \tag{4.42}$$

Es conveniente resaltar que las Ecs. (4.31)-(4.39) pueden ser generalizados para otras geometrías de electrodo sustituyendo los espesores de la capa de reacción y difusión lineales por los correspondientes valores (δ_d y $\delta_{r,i}$) que, como se discutió en los capítulos 2 y 3, para electrodos de accesibilidad no uniforme se corresponden con valores promedio $(\langle \delta_d \rangle \ y \ \langle \delta_{r,i} \rangle)^1$.

4.2.3. Respuesta corriente-potencial del mecanismo cuadrado para cualquier geometría

Como se ha indicado en la sección anterior, las Ecs. (4.31)-(4.39) se pueden generalizar para cualquier geometría de forma similar a lo indicado previamente en la Sección 3.2.3 del Capítulo 3. Así, de acuerdo con la definición de la corriente en función de ζ_{Q} ,

¹ Como se indicó anteriormente en el capítulo 3, por simplicidad, se utiliza δ_d y $\delta_{r,i}$ a lo largo de la tesis, salvo que se comparen respuestas de distintas geometrías o se desee concretar una determinada, en esos casos sí se especificaría la geometría ($\langle \delta_d^G \rangle$ y $\langle \delta_{r,i}^G \rangle$).

$$I = FAD\left\langle \left(\frac{\partial \zeta_O(q,t)}{\partial q_N}\right)_{q=q^s} \right\rangle$$
(4.43)

y teniendo en cuenta las Ecs. (4.32)-(4.34) y (4.36)-(4.39), la solución para cualquier geometría y tamaño del electrodo considerado, viene dada por

$$\frac{I}{I_{l,c}} = \frac{1 + K_o + K_o \left(e^{\eta_{\text{OLRL}}} - e^{\eta_{\text{OR}}} \right) / \left(\frac{\delta_{\text{r,O}}}{\delta_{\text{r,R}}} + e^{\eta_{\text{OR}}} \right)}{\left(1 + K_o \right) \left(1 + \left(\frac{1 + K_o}{1 + K_R} \right) e^{\eta_{\text{OLRL}}} \right) + \frac{e^{\eta_{\text{OLRL}}} - e^{\eta_{\text{OR}}}}{\frac{\delta_{\text{r,O}}}{\delta_{\text{r,R}}} + e^{\eta_{\text{OR}}}} \left\{ \left(K_o + \frac{\delta_{\text{r,O}}}{\delta_d} \right) + \left(\frac{1 + K_o}{1 + K_R} \right) \left(K_o e^{\eta_{\text{OLRL}}} - \frac{\delta_{\text{r,O}}}{\delta_d} \right) \right\}}$$
(4.44)

donde

$$I_{l,c} = \frac{FAD\zeta_o^*}{\delta_d}$$
(4.45)

Se ha verificado que los resultados obtenidos a partir de la solución analítica (Ec. (4.44)) son precisos con un error menor al 5% para $r_s \le \sqrt{Dt}$, es decir, si $R_0 \le 1$.

A partir de la Ec.(4.44) (o de las Ecs (4.36)-(4.39)), se puede concluir que, en condiciones donde el tratamiento estacionario cinético-difusivo es aplicable (es decir, donde las suposiciones dadas en Ecs. (4.30)-(4.33) son apropiadas ($r_s \leq \sqrt{Dt}$)), la respuesta del sistema está determinada por los parámetros termodinámicos (potenciales formales y las constantes de equilibrio "efectivas") y por las siguientes relaciones, dadas a continuación particularizadas para un electrodo esférico, que engloban la influencia de la cinética homogénea:

$$\frac{\delta_{r,i}}{\delta_{d}} = \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{R_{0}}\right)}{\left(\sqrt{\chi_{i}} + \frac{1}{R_{0}}\right)}$$
(4.46)

donde R_0 es el parámetro adimensional de la esfericidad del electrodo y χ_i $(i \equiv O, R)$ son las constantes cinéticas adimensionales:

$$R_0 = \frac{r_s}{\sqrt{Dt}} \tag{4.47}$$

$$\chi_i = \kappa_i t; \ i \equiv O, R \tag{4.48}$$

Las correspondientes expresiones para el espesor de la capa de difusión lineal (δ_d) vienen dadas para diferentes geometrías de electrodo en Tabla 2.2.A y 2.2.B del Capítulo 2, mientras que las correspondientes a los de las capas de reacción lineal ($\delta_{r,i}$; $i \equiv O, R$) están recopilados en la Tabla 3.2 del Capítulo 3.

4.2.4. Condiciones de Estado Estacionario Total

Respuestas estacionarias pueden ser alcanzadas para electrodos (sub)micrométricos, las cuales pueden retener información sobre la cinética de los procesos químicos acoplados si el tamaño del electrodo es seleccionado adecuadamente (ver Sección 4.3.4). Con el fin de obtener una solución matemática para el proceso descrito en el Esquema 4.I, bajo estas condiciones, se debe cumplir que los perfiles de concentración de las pseudoespecies (ζ_i , $i \equiv O, R$) dados por Ec. (4.33) son ahora independientes del tiempo. Si se considera un electrodo esférico, esto implica que:

$$\frac{\partial \zeta_{O}^{SSV}(r,t)}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\partial \zeta_{R}^{SSV}(r,t)}{\partial t} = 0$$

$$(4.49)$$

de modo que las soluciones para ζ_i son ahora

$$\zeta_{i}^{SSV}(r) = \zeta_{i}^{*} - \frac{r_{s}}{r} (\zeta_{i}^{*} - \zeta_{i}^{s,SSV})$$
(4.50)

sustituyendo ζ_i^{SSV} (Ec. (4.50)) con $r = r_s$ en las Ecs. (4.26)-(4.29), se obtiene un sistema de cuatro ecuaciones lineales análogo al definido por Ecs. (4.36)-(4.39), siendo ahora el espesor de la capa de difusión lineal:

$$\delta_{\rm d,\,micro}^{\rm sp} = r_s \tag{4.51}$$

Por lo tanto, la respuesta totalmente estacionaria puede ser obtenida a partir de (4.44), haciendo $\delta_{\rm d} \equiv \delta_{\rm d,\,micro}^{\rm sp} = r_s$, y donde $\delta_{\rm r,i} / \delta_{\rm d,\,micro}^{\rm sp}$ viene dado ahora por

$$\frac{\delta_{\mathrm{r},i}}{\delta_{\mathrm{d},\mathrm{micro}}^{\mathrm{sp}}} = \left(1 + \chi_i^{\mathrm{micro}}\right)^{-1}; \ i \equiv O, R$$
(4.52)

donde las constantes cinéticas *efectivas* adimensionales (χ_i^{micro}), bajo condiciones estacionarias, vienen dadas ahora por:

$$\chi_i^{\text{micro}} = r_s \sqrt{\frac{\kappa_i}{D}}; \ i \equiv O, R \tag{4.53}$$

Al igual que la solución (4.44), las Ecs. (4.49)-(4.52) se pueden obtener para otras geometrías si se sustituyen las correspondientes expresiones de δ_d y $\delta_{r,i}$ por $\langle \delta_{d,micro}^G \rangle$ y $\langle \delta_{r,i}^G \rangle$ dadas en la Tablas 2.2.A y 2.2.B del Capítulo 2 y en la Tabla 3.2 del Capítulo 3, respectivamente.

4.3. Resultados y discusión

<u>4.3.1. Influencia sobre la respuesta NPV de $\Delta E^{0'}$, $\chi y R_0$ </u>

La Figura 4.1 muestra las diferentes respuestas NPV del mecanismo cuadrado con $K_o = 1$ (es decir, $c_o^* = c_{OL}^*$) en función de la diferencia entre potenciales formales $(\Delta E^{0'} = E_{OLRL}^{0'} - E_{OR}^{0'})$, las cinéticas químicas ($\chi = \chi_o = \chi_R$) y la esfericidad del electrodo $(R_0 = r_s / (Dt))$). En todos los casos la corriente límite (es decir, $E << E_{OR}^{0'}$, $E_{OLRL}^{0'}$) corresponde a la electrorreducción controlada por el transporte de materia de ambas especies oxidadas (O y OL) cuya concentración total es $c_T^* = \zeta_o^* = c_o^* + c_{OL}^*$, es decir: $I_{l,c} = FAD\zeta_o^* / \delta_d$.

Cuando el valor absoluto de la diferencia entre potenciales formales es mayor de 100mV en la Figura 4.1 ($|\Delta E^{0'}| > 100 \text{ mV}$) y la cinética química es lenta en comparación con el transporte de materia, es decir, la interconversión de especies O/OL (y R/RL) está cinéticamente controlada, se observan siempre dos ondas en los voltamperogramas. La primera onda (situada a potenciales más negativos) corresponde a la electrorreducción de especie O y la segunda a la de la especie OL. Conforme la cinética química se hace más rápida (aumenta χ_i), la magnitud de la primera onda aumenta ya que el "suministro" de especie O para la reacción electródica, no sólo depende de la difusión sino también de la

conversión de OL en O. Cuando la cinética química es muy rápida con respecto al transporte de materia ($\chi_i >> 1$), se obtiene siempre una única onda independientemente del valor de la diferencia entre los potenciales formales, de las constantes de equilibrio y del tamaño del electrodo (ver Sección 4.3.2). Bajo estas condiciones, la interconversión de O/OL (y de R/RL) se produce de forma instantánea, manteniéndose las condiciones de equilibrio en cualquier punto de la disolución e instante de tiempo (equilibrio totalmente lábil) [3,14–16]. A partir de la Ec. (4.44), se obtiene la siguiente expresión para la respuesta corriente-potencial en estas condiciones:

$$I_{\chi >>1}^{dkss} = \frac{FAD\zeta_{o}^{*}}{\delta_{d}} \frac{1}{1 + \frac{1 + K_{o}}{1 + K_{R}}} e^{\eta_{OL/RL}}$$
(4.54)

A partir de la Ec. ((4.54)), el potencial de onda media viene dado por:

$$E_{1/2}^{\chi >>1} = E_{OL/RL}^{0'} + \frac{\text{RT}}{\text{F}} \ln\left(\frac{1+K_R}{1+K_O}\right)$$
(4.55)

el cual es independiente de la geometría y del tamaño del electrodo. Como se puede concluir de la Figura 4.1, el valor de χ_i requerido para alcanzar este límite de "labilidad total" es mayor conforme el tamaño del electrodo disminuye y la eficiencia del transporte de materia se incrementa. Por lo tanto, el límite que denota la transición en la respuesta voltamperométrica de apreciarse una única o dos ondas tiene lugar a mayores valores de χ conforme decrece el radio del electrodo considerado (compare las curvas para diferentes valores de R₀ en la Figura 4.1). Como se puede deducir a partir de las Ecs. (4.1) -(4.3), (4.14) y (4.55), cuando la concentración de especie L puede ser controlada, la variación de c_L^* en el rango apropiado ($c_L^* \approx K_o^c$ o $c_L^* \approx K_R^c$, [17–20]) se refleja en un cambio en la posición del voltagrama del mecanismo cuadrado, lo cual permite identificar la presencia de un equilibrio químico acoplado y diferenciarlo respecto al caso de una transferencia de carga reversible simple.

Consideremos ahora la situación de reacciones parcialmente lábiles, la cual es la más interesante ya que la respuesta electroquímica es sensible a la cinética química. En estas condiciones, se obtiene una onda si la diferencia en valor absoluto entre potenciales formales es menor a 100mV en la Figura 4.1. Como puede apreciarse en las Figuras 4.1 y 4.3 (ver Sección 4.3.2), la pendiente de la onda depende de los valores de las constantes

de equilibrio y de la cinética química, de tal modo que, el efecto de las reacciones homogéneas acopladas puede ser confundida con una desviación de la reversibilidad del proceso de transferencia de carga heterogénea [4,21–23]. La discriminación entre ambos mecanismos (es decir, entre una transferencia de carga no-nernstiana y el mecanismo cuadrado reversible) se considerará en la Sección 4.3.2.

De acuerdo con lo discutido anteriormente, el tamaño del electrodo debe ser seleccionado adecuadamente al emplear métodos electroquímicos para el análisis cinético cuantitativo, distinguiéndose dos situaciones límites claramente:

- Para el estudio de *cinéticas químicas lentas* se recomienda el uso de macroelectrodos, ya que los microelectrodos son insensibles a estas cinéticas debido a su contribución prácticamente nula con respecto a la contribución del transporte de materia eficiente sobre la corriente, quedando "enmascarada" la primera.
- En cambio, se recomienda el uso de microelectrodos para el estudio de *cinéticas químicas rápidas*, ya que si se emplean macroelectrodos se alcanzarían condiciones de total labilidad, siendo el voltamperograma sólo sensible a las constantes de equilibrio y, por tanto, insensible a la cinética química (ver Ec. (4.55)).

Caso particular : $\Delta E^{0'} = 0$

En la Figura 4.1 se muestra el caso de $\Delta E^{0'} = 0$, el cual no puede ser distinguido de un mecanismo E simple cuando todas las especies tienen el mismo coeficiente de difusión. Bajo estas condiciones, independientemente de la cinética de ambas reacciones químicas, las conversiones electroquímicas O/R y OL/RL no pueden ser distinguidas mediante técnicas voltamperométricas; es decir, las electroreducciones de O y de OL son 'idénticas' a efectos prácticos.



Figura 4.1. Variación de las respuestas en voltamperometría de pulso normal (Ec. (4.44) para $R_0 \le 1$, sino, numéricamente [13]) del mecanismo cuadrado con la diferencia entre los potenciales formales $\left(\Delta E^{0^\circ} = E_{OLRL}^{0^\circ} - E_{OR}^{0^\circ}\right)$, la esfericidad del electrodo $\left(R_0 = r_s / \sqrt{Dt}\right)$ y la cinética homogénea $\left(\chi = \kappa_o t = \kappa_R t\right)$. Los voltamperogramas de un mecanismo E correspondientes a las parejas redox O/R y OL/RL también se han representado (*líneas continuas negras*). $K_o = 1$, $K_R = K_o \exp\left(-\Delta E^{0^\circ} \left(F / \left(RT\right)\right)\right)$, T = 298 K. $I_{l,c} = FAD\zeta_o^* / \delta_d$.



Figura 4.2. Influencia de la variación de los coeficientes de difusión de la especie RL sobre los respuestas de NPV en macroelectrodos y las de SSV en ultramicroelectrodos cuando $\Delta E^{0'} = 0$ (curvas obtenidas por simulación numérica [13]). $D_o = D_R = D_{OL}$, $\chi = \kappa_o t = \kappa_R t = 10$, $K_o = 1$, T = 298 K. $I_{l,c} = FAD\zeta_o^* / \delta_d$

Conviene resaltar que la conclusión indicada previamente no se cumple cuando la relación entre coeficientes de difusión de parejas redox son diferentes, es decir, cuando $D_o / D_R \neq D_{OL} / D_{RL}$. Este hecho se muestra en la Figura 4.2, donde se representa cómo influye la variación del coeficiente de difusión D_{RL} y, por tanto, la relación D_{OL} / D_{RL} , sobre la respuesta electroquímica, asumiendo que los coeficientes de difusión de O y R son iguales $(D_o / D_R = 1)$ y considerando la utilización de un macroelectrodo y de un ultramicroelectrodo. Así, se puede observar que la posición y la forma de la onda de un mecanismo cuadrado difieren de la correspondiente a un mecanismo simple (*línea continua negra*), excepto cuando todos los coeficientes de difusión son iguales. Además, esta divergencia depende significativamente de la esfericidad del electrodo, siendo más importante en ultramicroelectrodos, donde existe una mayor influencia de la diferencia entre coeficientes de difusión sobre el potencial de onda media [3,24].

4.3.2. Influencia de las constantes de equilibrio condicionales

La forma de los voltamperogramas está determinada, aparte de por los valores de la cinética química (χ_i , $i \equiv O, R$) y por el tamaño del electrodo (R_0), tal y como se ha mostrado en la Figura 4.1), por la constante de equilibrio *condicional* K_o que establece los valores de c_o^* y c_{oL}^* . La Figura 4.3 muestra el efecto de la constante de equilibrio O/OL en voltamperometría de pulso normal ($R_0 = 1$) y en voltamperometría estacionaria ($R_0 = 0.1$). Los voltamperogramas correspondientes a una transferencia simple con los potenciales formales de las parejas redox O/R y OL/RL también están representadas como referencia (*líneas continuas negras*).

Dado que el valor de K_o define las concentraciones iniciales (de equilibrio) de las especies O y OL, K_o también determina la contribución de los procesos de reducción de 'O a R' y de 'OL a RL' sobre la respuesta voltamperométrica. Así, los voltamperogramas evolucionan desde la respuesta correspondiente sólo a la electrorreducción de especie O $(K_o \ge 10)$ a situaciones donde la contribución de OL es más significativa conforme K_o decrece y, por tanto, el equilibrio químico se desplaza hacia la formación de especie OL.



Figura 4.3. Influencia de las constantes '*efectivas*' del equilibrio O/OL (K_o) sobre los voltamperogramas de NPV (Ec. (4.44)) para $R_0 = 1$ y para $R_0 = 0.1$ (voltamperometría de estado estacionario (SSV)), considerando diferentes valores de $\Delta E^{0'}$. $\chi = \kappa_o t = \kappa_R t = 10$, $K_R = K_o \exp\left(-\Delta E^{0'} \left(F/(RT)\right)\right)$, T = 298 K

Como se ha indicado previamente, modificando la concentración de especie L en el rango apropiado y así, varía el valor de K_o (y K_R), puede dar lugar a modificaciones en la forma (en situaciones de equilibrio parcialmente lábil) y la posición (en ambos casos) de los voltamperogramas cuando el sistema se corresponde con el mecanismo cuadrado, como se muestra en la Figura 4.3 en donde se puede distinguir de una transferencia simple.



Figura 4.4. Voltamperogramas SSV de los mecanismos CE y EC obtenidas a partir de la Ec. (4.54), fijando el valor de $\Delta E^{0'}$: $\Delta E^{0'} = -500 \text{ mV}$ para las respuestas CE y $\Delta E^{0'} = +500 \text{ mV}$ para las curvas EC (*líneas de puntos*). En *línea continua* se representan las correspondientes respuestas usando las soluciones analíticas correspondientes a cada mecanismo [3,25,26]. $R_0 = 0.1$, T = 298 K. $I_{l,c}(c_0^*) = \text{FAD } c_0^*/\delta_d$. Otras condiciones indicadas en las gráficas.

4.3.3. Casos límite: Mecanismos CE y EC

Los casos límite de los mecanismos CE y EC pueden ser estudiados con la solución obtenida (Ec. (4.44)) para el mecanismo cuadrado:

$$\begin{array}{c} \textbf{A} \\ \hline \textbf{O} + e^{-} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{R} \\ \hline \textbf{B} \\ \hline \textbf{O} + e^{-} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{R} \\ \hline \textbf{B} \\ \hline \textbf{O} + e^{-} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{R} \\ \hline \textbf{C} \\ \hline \textbf{K}_{2} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{C} \\ \hline \textbf{K}_{2} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{K} \\ \hline \textbf{K}_{2} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{K} \\ \hline \textbf{K}_{2} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{K} \\ \hline \textbf{K}_{2} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{K} \\ \hline \textbf{K}_{2} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{K} \\ \hline \textbf{K}_{2} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{K} \\ \hline \textbf{K}_{2} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \hline \textbf{K} \\ \hline \textbf{K} \end{array} \end{array}$$

Esquema 4.II. A) Mecanismo CE y B) mecanismo EC.

Como se ha indicado en el Esquema 4.II.A, el mecanismo CE se correspondería a la situación en la que la especie RL no se formaría, es decir, que la especie OL no se reduce en la región de potenciales aplicados considerados, y que la especie R no está involucrada en un equilibrio químico. Este límite se puede obtener asumiendo que $E_{OL/RL}^{0'} \ll E_{O/R}^{0'}$, E_{app} ($\Delta E^{0'} \ll 0$), y que $K_R \gg 1$ en la Ec. (4.44) [25]:

$$\frac{I^{CE}}{I_{l,c}} = \frac{1}{\left(1 + e^{\eta_{O/R}}\right) + \frac{1}{K_o} \left(\frac{\delta_{r,O}}{\delta_d} + e^{\eta_{O/R}}\right)}$$
(4.56)

La Figura 4.4 muestra los voltamperogramas calculados a partir de la Ec. (4.44) con $\Delta E^{0} = -500 \text{ mV}$. En todos los casos, los resultados obtenidos muestran el comportamiento característico de un CE, es decir, la corriente límite crece y las respuestas se desplazan hacia potenciales más negativos conforme la cinética química aumenta (χ_o) .

En relación al mecanismo EC (ver Esquema 4.II.B), este caso particular del mecanismo cuadrado dado en el Esquema 4.I se alcanza cuando no se origina especie OL, es decir, este límite se obtiene a partir de la Ec. (4.44) si $E_{OL/BL}^0 >> E_{OR}^0$, *E* y $K_0 >> 1$ [26]:

$$\frac{I^{EC}}{I_{l,c}} = \frac{(1+K_R)}{(1+K_R) + e^{\eta_{OL}} \left(K_R + (\delta_{r,R} / \delta_d)\right)}$$
(4.57)

Los resultados obtenidos con la Ec. (4.44) para $\Delta E^0 = +500 \text{ mV}$ se han representado en la Figura 4.4. Así, bajo las condiciones indicadas en el Esquema 4.II.B, el comportamiento del proceso I (Ec. (4.44)) es análogo al de un esquema EC, observándose que los voltamperogramas se desplazan hacia potenciales más positivos conforme la cinética química aumenta (χ_R), mientras que la corriente límite no varía.

4.3.4. Voltamperometría de estado estacionario

Los perfiles de concentración y la corriente son independientes del tiempo bajo condiciones estacionarias (es decir, cuando el espesor de la capa de difusión lineal toma el valor: $\delta_d^{ss} = r_s$) y, consecuentemente, las curvas corriente-potencial estacionarias no dependen de la perturbación potencial-tiempo aplicada. Independientemente de los valores de las constantes cinéticas y de equilibrio, se observa que las condiciones estacionares se alcanzan si $R_0 \leq 0.1$, donde el límite superior para el valor de R_0 asegura una diferencia entre las respuestas NPV y CV menor al 5%.

Una cuestión importante a determinar es si estas contienen o no información cinética. Como se ha comentado previamente, el uso de electrodos muy pequeños no es el más adecuado para este fin, ya que un alto flujo difusivo puede enmascarar la contribución cinética a la respuesta voltamperométrica, de modo que la señal es "ciega" a la cinética química. Este hecho se puede evaluar mediante la determinación de las condiciones en las que los voltamperogramas difieran más de un 10% de aquellos sin cinética química acoplada ($\chi_i \rightarrow 0$), es decir, las condiciones bajo las que la contribución cinética sobre la respuesta SSV es mayor de un 10%, de modo que la información cinética se pueda estimar a partir de la señal voltamperométrica. Por ejemplo, para $\Delta E^{0'} = -300 \text{ mV}$ y $K_0 = 1$, el rango del tamaño del electrodo en el que se obtiene una respuesta SSV influenciada por la cinética química es dado, en términos de esfericidad, por: $0.2 / \left(0.8 \sqrt{\chi} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) < R_0 < 0.1$. El límite menor disminuye para valores menores de K_0 (considerando que $\Delta E^{0'} < 0$), ya que el equilibrio químico está más desplazado hacia la especie OL y la contribución relativa de la cinética a la respuesta electroquímica es más significativa. Por otro lado, el límite menor es más restrictivo conforme el valor absoluto de la diferencia entre potenciales formales disminuye.

Esto implica que, el uso de ultramicroelectrodos debe estar restringido sólo al estudio de cinéticas químicas muy rápidas. Sin embargo, el uso combinado de macro-/microelectrodos y ultramicroelectrodos puede ser ventajoso para cinéticas lentas o medias, de modo que los potenciales formales pueden ser estimados a partir de las respuestas SSV (las cuales no están afectadas por la cinética química) y, posteriormente, la cinética química se puede caracterizar mediante NPV en macro-/microelectrodos.

4.4. Fuentes y bibliografía

- J. Jacq, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 29 (1971) 149–180. doi:10.1016/S0022-0728(71)80080-3.
- [2] E. Laviron, L. Roullier, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 186 (1985)
 1–15. doi:10.1016/0368-1874(85)85750-6.
- [3] A. Molina, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz, J.M. Gómez-Gil, Electroanalysis. 27 (2015) 970–979. doi:10.1002/elan.201400639.
- [4] A.M. Bond, K.B. Oldham, J. Phys. Chem. 87 (1983) 2492–2502. doi:10.1021/j100237a012.
- [5] B.S. Brunschwig, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7454–7465. doi:10.1021/ja00201a028.
- [6] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser, H. Stahl, Inorg. Chem. 36 (1997) 3307–3317. doi:10.1021/ic9703336.
- [7] A. Pombeiro, Coord. Chem. Rev. 219–221 (2001) 53–80. doi:10.1016/S0010-8545(01)00299-5.
- [8] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1019–1029. doi:10.1021/ar9002812.
- [9] Á. Molina, I. Morales, J. Electroanal. Chem. 583 (2005) 193–202. doi:10.1016/j.jelechem.2005.06.003.
- [10] I. Morales, Á. Molina, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1453–1460. doi:10.1016/j.elecom.2006.07.008.
- [11] Á. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [12] Á. Molina, I. Morales, M. López-Tenés, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1062– 1070. doi:10.1016/j.elecom.2006.04.011.
- [13] F. Martínez-Ortiz, N. Zoroa, Á. Molina, C. Serna, E. Laborda, Electrochim. Acta.

54 (2009) 1042-1055. doi:10.1016/j.electacta.2008.08.039.

- [14] J. Texter, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 304 (1991) 257–262. doi:10.1016/0022-0728(91)85508-M.
- [15] D.H. Evans, J. Electroanal. Chem. 324 (1992) 387–395. doi:10.1016/0022-0728(92)80058-C.
- [16] Á. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, R.G. Compton, J. Solid State Electrochem. 20 (2016) 3239–3253. doi:10.1007/s10008-016-3308-2.
- [17] J.J. Lingane, Chem. Rev. 29 (1941) 1–35. doi:10.1021/cr60092a001.
- [18] N.A. Macías-Ruvalcaba, D.H. Evans, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 14642–14647. doi:10.1021/jp051641p.
- [19] E. Laborda, J.-M. Olmos, E. Torralba, A. Molina, Anal. Chem. 87 (2015) 1676– 1684. doi:10.1021/ac503582t.
- [20] E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, A. Molina, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 16464–16476. doi:10.1039/C7CP02135F.
- [21] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, New York, 2001.
- [22] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, 2010. doi:10.1142/p726.
- [23] A. Molina, J. Gonzalez, E.O. Barnes, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 346–356. doi:10.1021/jp409167m.
- [24] Á. Molina, E. Laborda, E.I. Rogers, F. Martínez-Ortiz, C. Serna, J.G. Limon-Petersen, N. V. Rees, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 634 (2009) 73–81. doi:10.1016/j.jelechem.2009.07.011.
- [25] A. Molina, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, I. Morales, J. Electroanal. Chem. 633 (2009) 7–14. doi:10.1016/j.jelechem.2009.04.020.
- [26] Á. Molina, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009) 1395– 1406.
Capítulo 5. Mecanismo ECE consecutivo

5.1. Introducción

En este capítulo, se considera el estudio del denominado mecanismo ECE consecutivo [1–3] (ECEc o $\vec{E}C\vec{E}$, ver Esquema 5.I), en el que una especie acepta o cede electrones, y, a continuación, el producto de la reacción electródica (\vec{E}) está involucrado en una reacción química (C) en disolución, dando lugar a otra especie que también puede participar en una transferencia de carga heterogénea (\vec{E}) del mismo 'tipo' que la primera, (es decir, dos reducciones u oxidaciones)[4-9]. Así, la segunda transferencia está determinada tanto por el valor relativo de los dos potenciales formales, como por las características de la reacción química interpuesta. De modo que, dependiendo de las constantes cinéticas y de equilibrio de la reacción homogénea, el número aparente de electrones transferidos en este mecanismo puede variar entre 1 y 2. Un análisis riguroso de estas situaciones implica la detección de la etapa química (lo cual no siempre es obvio, especialmente si la cinética química es muy rápida), así como su caracterización, es decir, la determinación de las correspondientes constantes cinéticas y de equilibrio y de los potenciales formales. Además, la posibilidad de que ocurran reacciones redox cruzadas de desproporción/comproporcionación (DISP/COMP, ver Esquema 5.II) debe ser considerada [1,3,10–14].

Considerando las premisas indicadas, en primer lugar, se presenta el planteamiento del problema correspondiente al Esquema 5.I, considerando el uso de macroelectrodos y de técnicas de un pulso de potencial (voltamperometría de pulso normal (NPV), cronoamperometría (CA), voltamperometría derivativa (DV)), y asumiendo que las reacciones DISP/COMP no influyen significativamente. A continuación, se considera su resolución rigurosa, así como mediante el tratamiento del estado estacionario cinético (*kss*). Posteriormente, se trata el problema del proceso 5.I, asumiendo la utilización de microelectrodos, deduciéndose una solución analítica sencilla mediante la aplicación el tratamiento del estado estacionario cinético-difusivo (*dkss*), que, al igual que en capítulos anteriores, puede ser extendida a cualquier geometría de electrodo y a diferentes técnicas voltamperométricas (NPV, CA, DV), así como para respuestas estacionarias (SSV).

A partir de las soluciones analíticas obtenidas, se evalúa la influencia de las constantes cinéticas y de equilibrio y de la diferencia entre potenciales formales de ambas parejas redox sobre la respuesta voltamperométrica. Además, se comparan las respuestas corriente-potencial en NPV y DV con las correspondientes en voltamperometría cíclica (CV) tanto en condiciones transitorias como estacionarias. A partir del análisis de las influencias sobre las respuestas voltamperométricas, se discuten diferentes criterios para la identificación del mecanismo ($\vec{E}C\vec{E}$), así como procedimientos para la caracterización cuantitativa de la reacción química homogénea.

Finalmente, se estudia el efecto de las reacciones de desproporcióncomproporcionación, deduciéndose las condiciones en las que la posición y la magnitud de los voltamperogramas están afectados significativamente por estas reacciones redox cruzadas en disolución, identificándose en términos del tamaño del electrodo y de la cinética y termodinámica homogénea. De este modo, el estudio que se presenta en este capítulo aborda las condiciones en las que las reacciones de desproporción o de comproporcionación influyen significativamente en la respuesta voltamperométrica [12,13,15,16].

5.2. Mecanismo ECE consecutivo. Teoría

Como se muestra en el Esquema 5.I, en el mecanismo $\vec{E}C\vec{E}$ se producen dos reducciones o dos oxidaciones sucesivas, acopladas entre sí por una reacción química interpuesta, es decir, el producto de la primera transferencia (especie I) reacciona en solución para dar lugar al reactante de la segunda transferencia (especie IL):

$$O + e^{-} \xleftarrow{E_{OI}^{0'}} I$$

$$k_{2} \uparrow \downarrow k_{1} \qquad (5.I)$$

$$IL + e^{-} \xleftarrow{E_{ILR}^{0'}} R$$

Esquema 5.I. Mecanismo ECE consecutivo. $E_{OI}^{0'}$ y $E_{IL/R}^{0'}$ son los potenciales formales de las parejas redox O/I e IL/R, respectivamente, y k_1 y k_2 son las constantes cinéticas homogéneas de primer orden o de pseudoprimer orden si, al igual que en este Esquema 5.I, hay una tercera especie (L) involucrada en el equilibrio químico.

En el caso de haber una tercera especie involucrada en la reacción química (especie L en el Esquema 5.I), se considera que la concentración de esta especie (c_L^*) es constante, ya

sea porque esta especie es añadida en gran exceso o porque está tamponada, pudiéndose definir la siguiente constante cinética de pseudoprimer orden:

$$k_1 = k_1' c_L^* \tag{5.1}$$

Por otro lado, considerando las dos parejas redox involucradas en el proceso 5.I, es lógico suponer que puede tener lugar la siguiente reacción de desproporción/comproporcionación en disolución (Esquema 5.II) [12,13,15]:

$$I + IL \xleftarrow[k_{desp}]{} O + R \tag{5.II}$$

$$K_{disp} = \frac{k_{disp}}{k_{comp}} = \exp\left(\Delta E^0 F / (RT)\right) = \frac{c_O^{eq} c_R^{eq}}{c_I^{eq} c_{IL}^{eq}}$$
(5.2)

de modo que la reacción de desproporción (formación de O/R) o de comproporcionación (formación de I/IL) puede ser termodinámicamente favorable o no, dependiendo de la diferencia de potenciales formales, $\Delta E^{0'} = E^{0'}_{IL/R} - E^{0'}_{0/I}$. Así, está termodinámicamente favorecida la reacción de desproporción cuando $\Delta E^{0'} > 0$, y la de comproporcionación cuando $\Delta E^{0'} < 0$.

5.2.1. Planteamiento y resolución del problema para macroelectrodos

5.2.1.1. Planteamiento del problema bajo condiciones de difusión plana

Al aplicar un potencial constante, *E*, a un macroelectrodo, la respuesta del proceso I sin considerar la reacción del proceso 5.II, en presencia de exceso de electrolito soporte (y de especie L) viene descrito por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno:

a)
$$\frac{\partial c_{o}(x,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{o}(x,t)}{\partial x^{2}}\right)$$

b)
$$\frac{\partial c_{I}(x,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{I}(x,t)}{\partial x^{2}}\right) - k_{1}c_{I}(x,t) + k_{2}c_{IL}(x,t)$$

c)
$$\frac{\partial c_{IL}(x,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{IL}(x,t)}{\partial x^{2}}\right) + k_{1}c_{I}(x,t) - k_{2}c_{IL}(x,t)$$

d)
$$\frac{\partial c_{R}(x,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{R}(x,t)}{\partial x^{2}}\right)$$

(5.3)

$$t = 0, x \ge 0 t > 0, x \to \infty$$

:
$$c_{o}(x,t) = c_{o}^{*} c_{I}(x,t) = c_{IL}(x,t) = c_{R}(x,t) = 0$$
 (5.4)

t > 0, x = 0:

$$D\left(\frac{\partial c_o(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0} = -D\left(\frac{\partial c_I(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0}$$
(5.5)

$$D\left(\frac{\partial c_{IL}(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0} = -D\left(\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0}$$
(5.6)

$$c_o(0,t) = c_I(0,t)e^{\eta_{\text{OI}}}$$
(5.7)

$$c_{IL}(0,t) = c_R(0,t)e^{\eta_{ILR}}$$
(5.8)

donde *D* es el coeficiente de difusión de cualquiera de las especies electroactivas, las reacciones de transferencia de carga se consideran reversibles (ver Ecs. (5.7)-(5.8)), y η_{OI} y $\eta_{IL/R}$ vienen dados por:

$$\eta_{0/I} = \frac{F}{RT} (E - E_{0/I}^{0})$$
(5.9)

$$\eta_{\rm IL/R} = \frac{F}{RT} (E - E_{\rm IL/R}^{0'})$$
(5.10)

teniendo F, R y T su significado usual.

Bajo estas condiciones, la corriente viene definida en función de la diferencia entre los flujos de las especies O y R del siguiente modo:

$$I = \text{FAD}\left(\left(\frac{\partial c_{0}(\mathbf{x},t)}{\partial \mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=0} - \left(\frac{\partial c_{R}(\mathbf{x},t)}{\partial \mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=0}\right)$$
(5.11)

5.2.1.2. Resolución del problema para difusión plana

5.2.1.2.I. Resolución rigurosa

En esta sección se considera la resolución rigurosa del problema descrito por las Ecs. (5.3)-(5.8) en condiciones de difusión lineal, es decir, asumiendo la utilización de un macroelectrodo (o la aplicación de potenciales de duración muy corta para el caso de un microelectrodo convencional). Siguiendo un procedimiento análogo al empleado en [7] (ver también Capítulo 3), se define en primer lugar las siguientes dos variables:

$$\zeta = c_I + c_{IL} \tag{5.12}$$

$$\phi = (c_I - K c_{IL}) e^{\kappa t} \tag{5.13}$$

donde κ es la suma de las constantes cinéticas de la reacción química:

$$\kappa = k_1 + k_2 \tag{5.14}$$

y K es la constante de equilibrio condicional que se define como

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{c_1^{\text{eq}}}{c_{\text{IL}}^{\text{eq}}} = \frac{1}{K^c c_L^*}$$
(5.15)

siendo K^c la constante de equilibrio basada en concentraciones.

La variable ζ (Ec.(5.12)) corresponde a la suma de las concentraciones de las especies involucradas en el proceso químico (I e IL), y ϕ (Ec. (5.13)) está relacionada con la perturbación del equilibrio químico I/IL (tomando un valor nulo bajo condiciones de equilibrio químico, ver Capítulo 3). Así, el sistema de ecuaciones diferenciales (Ec. (5.3)) y las condiciones de contorno (Ecs. (5.4)-(5.8)) se transforman en:

$$\frac{\partial c_o}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c_o}{\partial x^2}\right)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right)$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2}\right)$$
(5.16)

$$\begin{array}{l} t = 0, \, x \ge 0 \\ t > 0, \, x \to \infty \end{array} \right\} \qquad c_o = c_o^*; \, \zeta = \phi = c_R = 0 \tag{5.17}$$

t > 0, x = 0:

$$(1+K)\left(\frac{\partial c_o}{\partial x}\right)_{x=0} = -K\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{x=0} - \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{x=0} e^{-\kappa t}$$
(5.18)

$$(1+K)\left(\frac{\partial c_R}{\partial x}\right)_{x=0} = -\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{x=0} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{x=0} e^{-\kappa t}$$
(5.19)

$$c_{O}^{s}\left(1+K\right) = \left(K\zeta^{s} + \phi^{s}e^{-\kappa t}\right)e^{\eta_{OT}}$$
(5.20)

$$\zeta^{s} - \phi^{s} e^{-\kappa t} = (1+K) c_{R}^{s} e^{\eta_{\mathrm{ILR}}}$$
(5.21)

donde c_o^s , ζ^s , ϕ^s y c_R^s corresponden a los valores en la superficie del electrodo de c_o , ζ , ϕ y c_R , respectivamente.

Considerando que la ecuación para la corriente (5.11) puede expresarse también como (ver Ecs. (5.5), (5.6) y (5.12)),

$$\frac{I}{FAD} = 2\left(\frac{\partial c_{\rm o}(\mathbf{x},t)}{\partial \mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=0} + \left(\frac{\partial \zeta(\mathbf{x},t)}{\partial \mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=0}$$
(5.22)

siguiendo el procedimiento descrito en el Apéndice 5.A, la expresión para la corriente viene dada por:

$$\frac{I^{\text{rig}}}{FAD} = \frac{c_{\text{O}}^{*}}{\delta_{\text{D}}} \left(\frac{1}{1 + e^{\eta_{\text{O}/1}}} + \frac{1 + 2e^{\eta_{\text{O}/1}} + e^{\eta_{\text{O}/1}}e^{\eta_{\text{IL/R}}}}{(1 + K)(1 + e^{\eta_{\text{IL/R}}})(1 + e^{\eta_{\text{O}/1}})} \sum_{j=1}^{\infty} \varepsilon_{j} \chi^{j} \right)$$
(5.23)

con

$$\chi = \left(k_1 + k_2\right)t \tag{5.24}$$

У

$$\varepsilon_{1} = \frac{p_{2}}{p_{0}} - 1$$

$$\varepsilon_{j} = \frac{1}{j!} \left(\frac{p_{2j}}{p_{0}} - 1 \right) - \sum_{i=1}^{j-1} \frac{\varepsilon_{i}}{(j-i)!} \left[1 + \frac{(1+K)(1+e^{\eta_{ILR}}) - K(1-e^{\eta_{OI}}e^{\eta_{ILR}})}{(1+K)(1+e^{\eta_{ILR}})(1+e^{\eta_{OI}})} \left(\frac{p_{2j}}{p_{2i}} - 1 \right) \right] \text{ for } j > 1$$
(5.25)

donde p_{2j} está definido en el Apéndice 5.A. La serie dada por la Ec. (5.25) es absolutamente convergente y válida para cualquier valor de la variable χ . Sin embargo, para $\chi > 5$ es conveniente utilizar la expresión obtenida mediante el tratamiento estacionario cinético que se presenta en la siguiente Sección (ver también Apéndice 5.B).

5.2.1.2.II. Resolución del problema mediante el tratamiento del estado estacionario cinético

A continuación, se considera la resolución del problema descrito por Ecs. (5.3)-(5.8), mediante la aplicación del tratamiento del estado estacionario cinético. En este caso, la variable ϕ se define como [16,17]:

$$\phi_{ss} = c_I - K c_{IL} \tag{5.26}$$

Asumiendo que la perturbación del equilibrio químico es independiente del tiempo $(\partial \phi_{ss} / \partial t = 0)$, la expresión de ϕ_{ss} viene dada por (ver Ec. (3.35) de Capítulo 3):

$$\phi_{ss}\left(x\right) = \phi_{ss}^{s} e^{-x\sqrt{\kappa/D}}$$
(5.27)

siendo ϕ_{ss}^s su valor superficial. Siguiendo el procedimiento descrito en el Apéndice 5.B y considerando la Ec. (5.11), se obtiene la siguiente expresión para la respuesta corriente-potencial válida para $\chi > 5$,

$$\frac{\mathbf{I}^{k_{ss}}}{\mathbf{FAD}} = \frac{c_{o}^{*}}{\delta_{d}} \left\{ \frac{K-1}{K + e^{\eta_{O/1}} e^{\eta_{IL/R}} + (1+K) e^{\eta_{O/1}}} + \frac{(1+K)(1+e^{\eta_{IL/R}})(1+2e^{\eta_{O/1}} + e^{\eta_{O/2}}e^{\eta_{IL/R}})}{(K+e^{\eta_{O/1}}e^{\eta_{IL/R}} + (1+K)e^{\eta_{O/1}})(1+e^{\eta_{IL/R}}\left[1+K(1+e^{\eta_{O/1}})\right])}F(\chi^{eec}) \right\}$$
(5.28)

donde

$$F\left(\chi^{kss}\right) = \sqrt{\pi} \frac{\chi^{kss}}{2} \exp\left(\frac{\chi^{kss}}{2}\right)^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{\chi^{kss}}{2}\right)$$
(5.29)

у

$$\chi^{kss} = \frac{2\sqrt{(k_1 + k_2)t} \left(1 + e^{\eta_{IL/R}} \left[1 + K\left(1 + e^{\eta_{O/I}}\right)\right]\right)}{K\left(1 + e^{\eta_{O/I}}\right) + e^{\eta_{O/I}} \left(1 + e^{\eta_{IL/R}}\right)}$$
(5.30)

5.2.2. Planteamiento y resolución del problema para microelectrodos de diferentes geometrías. Tratamiento del estado estacionario cinético-difusivo

En esta sección se considera el tratamiento del estado estacionario cinéticodifusivo, el cual, como se ha discutido en capítulos anteriores, permite obtener soluciones analíticas simples y precisas para microelectrodos de diferentes geometrías bajo condiciones transitorias y estacionarias.

5.2.2.1. Electrodos esféricos

Al considerar la aplicación de un potencial constante, E, sobre un microelectrodo (hemi)esférico de radio r_s en las condiciones previamente mencionadas, teniendo en cuenta las variables ζ y ϕ_{ss} (ver Ecs. (5.12) y (5.26)), el sistema de ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno vienen dadas por (ver [16–18]):

$$\frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{o}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial r}\right)$$

$$\frac{\partial \zeta(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} \zeta(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r} \frac{\partial \zeta(r,t)}{\partial r}\right)$$

$$\frac{\partial \phi_{ss}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} \phi_{ss}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi_{ss}(r,t)}{\partial r}\right) - \kappa \phi_{ss}(r,t)$$

$$\frac{\partial c_{R}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{R}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{R}(r,t)}{\partial r}\right)$$
(5.31)

 $\begin{array}{l} t=0, r \geq r_s \\ t>0, r \to \infty \end{array} \right\}:$

$$c_{O}(r,t) = c_{O}^{*} \zeta(r,t) = \phi_{ss}(r,t) = c_{R}(r,t) = 0$$
(5.32)

 $t > 0, r = r_s$:

$$\left(1+K\right)\left(\frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = -\left\lfloor \left(\frac{\partial \phi_{ss}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} + K\left(\frac{\partial \zeta(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}}\right\rfloor$$
(5.33)

$$\left(\frac{\partial\zeta(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_s} - \left(\frac{\partial\phi_{ss}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_s} = -\left(1+K\right)\left(\frac{\partial c_R(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_s}$$
(5.34)

$$c_O^s = \left(\frac{\phi_{ss}^s + K\zeta^s}{1+K}\right) e^{\eta_{OI}}$$
(5.35)

$$\frac{\zeta^s - \phi_{ss}^s}{1+K} = c_R^s e^{\eta_{\rm ILR}}$$
(5.36)

Considerando el tratamiento del estado estacionario cinético, la solución de la variable ϕ_{ss} en difusión esférica viene dada por (ver Sección 4.2.2 de Capítulo 4):

$$\phi_{ss}(r) = \frac{r_s}{r} \phi_{ss}^s \exp\left(-\sqrt{\frac{\kappa}{D}}(r-r_s)\right)$$
(5.37)

y las expresiones de los perfiles de concentración de las especies O, R y de la pseudoespecie $\zeta(r,t)$ poseen la forma:

$$c_{o}(r,t) = c_{o}^{*} - \frac{r_{s}}{r} \left(c_{o}^{*} - c_{o}^{*} \right) erfc \left(\frac{r - r_{s}}{2\sqrt{Dt}} \right)$$
(5.38)

$$\zeta(r,t) = \frac{r_s}{r} \zeta^s \operatorname{erfc}\left(\frac{r-r_s}{2\sqrt{Dt}}\right)$$
(5.39)

$$c_{R}(r,t) = \frac{r_{s}}{r} c_{R}^{s} \operatorname{erfc}\left(\frac{r-r_{s}}{2\sqrt{Dt}}\right)$$
(5.40)

Así, las condiciones superficiales mostradas en Ecs. (5.33) - (5.36) pueden reescribirse como:

 $t > 0, r = r_s$:

$$\left(c_{o}^{*}-c_{o}^{*}\right)\left(1+K\right)=K\,\zeta^{*}+\left(\delta_{d}/\delta_{r}\right)\phi_{ss}^{*}$$
(5.41)

$$\left(\delta_d / \delta_r\right) \phi_{ss}^{s} - \zeta^{s} = c_R^{s} \left(1 + K\right) \tag{5.42}$$

$$c_O^{\rm s}\left(1+K\right) = \left(K \zeta^{\rm s} + \phi_{ss}^{\rm s}\right) e^{\eta_{OI}}$$
(5.43)

$$\left(\zeta^{s}-\phi^{s}_{ss}\right)=c^{s}_{R}\left(1+K\right)e^{\eta_{L/R}}$$
(5.44)

donde se ha tenido en cuenta que (ver Capítulo 3)

$$\left(\frac{\partial \Phi_{ss}}{\partial r}\right)_{r=r_s} = -\frac{\Phi_{ss}^s}{\delta_r} \tag{5.45}$$

y que δ_d y δ_r se corresponden con los espesores de la capa de difusión y de reacción lineales, respectivamente:

$$\delta_d = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_s}\right)^{-1} \tag{5.46}$$

$$\delta_r = \left(\sqrt{\frac{\kappa}{D}} + \frac{1}{r_s}\right)^{-1} \tag{5.47}$$

Así, el problema del mecanismo $\vec{E}C\vec{E}$ se ha reducido a la resolución del sistema de ecuaciones dadas por Ecs. (5.41)-(5.44). Una vez obtenidas las expresiones para los valores superficiales de las variables (c_o^s , ζ^s , ϕ_{ss}^s y c_R^s), atendiendo a las Ecs. (5.11) y (5.38)-(5.40), la expresión para la corriente viene dada por:

$$\frac{I^{\text{dkss}}}{\text{FAD}} = \frac{c_{\text{O}}^{*}}{\delta_{\text{d}}} \frac{2\left(\frac{K-1}{2} + \frac{\delta_{\text{d}}}{\delta_{\text{r}}}\right) + \frac{\delta_{\text{d}}}{\delta_{\text{r}}}\left(K+1\right)e^{\eta_{\text{IL/R}}}}{\left(1+e^{\eta_{\text{IL/R}}}\right)\left(\frac{\delta_{\text{d}}}{\delta_{\text{r}}} + e^{\eta_{\text{O/I}}}\right) + K\left(e^{\eta_{\text{O/I}}} + 1\right)\left(\frac{\delta_{\text{d}}}{\delta_{\text{r}}}e^{\eta_{\text{IL/R}}} + 1\right)}$$
(5.48)

donde δ_d/δ_r viene definida por:

$$\frac{\delta_d}{\delta_r} = \frac{\sqrt{\pi} \left(1 + R_0 \sqrt{\chi} \right)}{R_0 + \sqrt{\pi}} \tag{5.49}$$

y, χ (Ec. (5.24)) y R_0 se corresponden con los parámetros adimensionales de la esfericidad del electrodo y de la cinética homogénea *efectiva*, respectivamente:

$$R_0 = \frac{r_s}{\sqrt{Dt}} \tag{5.50}$$

A partir de la Ec. (5.48) se puede calcular la respuesta del mecanismo $\vec{E}C\vec{E}$ en NPV, en CA y en DV en condiciones transitorias, así como la respuesta en cualquier técnica electroquímica en condiciones estacionarias (ver Secciones 5.2.3 y 5.3.2).

La aplicabilidad de la solución analítica obtenida (Ec. (5.48)) ha sido estudiada por comparación con la solución analítica rigurosa para difusión plana (Ec. (5.23)), o por simulación numérica para (ultra)microelectrodos. Por razones prácticas, se centró el estudio en la corriente límite ya que es la magnitud clave para la caracterización de la reacción química (ver Sección 5.3.4), y permite establecer rangos de aplicabilidad más generales. Basados en este criterio, se ha encontrado que la solución (5.48) proporciona resultados precisos en las siguientes condiciones:

- *Condiciones de difusión lineal* ($R_0 > 25$, macroelectrodos o microelectrodos con pulsos de potencial muy cortos):

La solución del estado estacionario cinético-difusivo (*dkss*) es sólo válida para $\chi \ge 30$, si bien, en estas condiciones se dispone de la solución rigurosa (Ec. (5.23)) y la del estado estacionario cinético (Ec. (5.30)).

- *Microelectrodos convencionales* de tamaño medio $(1 < R_0 < 3)$. (Ejemplo: $10 \,\mu\text{m} < r_s < 100 \,\mu\text{m}$ para $t = 0.1 - 1 \,\text{s}$ y $D = 10^{-5} \,\text{cm}^2 \,\text{s}^{-1}$):

Reacción química reversible (0.1 < K < 10): $\chi > 0.6 (\delta_d / \delta_r > 1.2)$

Reacción química irreversible (*K* << 1): $\chi > 12.5$ ($\delta_d / \delta_r > 4.3$)

- Microelectrodos y ultramicroelectrodos $R_0 \leq 1$:

En estas condiciones, esta solución (Ec. (5.48)) es válida prácticamente para cualquier valor de las constantes cinéticas y de equilibrio de la reacción homogénea ya que, a pesar de que sus resultados son imprecisos para cinéticas *efectivas* muy lentas ($\chi < 0.6$), estos valores no son de interés en electrodos de tamaño micrométrico, ya que corresponden al límite de cinética "congelada", el cual, considerando difusión esférica, se alcanza bajo condiciones estacionarias cuando $r_s < (\sqrt{D/\kappa})/10$ [18].

En definitiva, la solución del tratamiento de estado estacionario cinético-difusivo es aplicable para análisis cuantitativos si $r_s < 3\sqrt{Dt}$, mientras que la expresión rigurosa (Ec. (5.23)) y la del tratamiento del estado estacionario cinético (Ec. (5.30)) lo son para $r_s > 25\sqrt{Dt}$. A pesar de no ser válidas para cualquier valor de R₀, experimentalmente estas condiciones pueden ser fácilmente alcanzadas seleccionando apropiadamente el tiempo de aplicación de pulsos o variando el tamaño del electrodo a utilizar. Por ejemplo, para electrodos de radio $r_s = 50 \,\mu\text{m}$ y asumiendo coeficientes de difusión del orden de $D = 10^{-5} \,\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, la solución *dkss* (5.48) es aplicable si $t > 300 \,\text{ms}$.

5.2.2.1.I. Caso límite: Ondas totalmente separadas $(E_{ILR}^{0'} \ll E_{OI}^{0'})$

Es frecuente que la segunda transferencia de carga esté notablemente menos favorecida que la primera (es decir, $E_{ILR}^{0'} \ll E_{OI}^{0'}$) de modo que la respuesta voltamperométrica del proceso 5.I muestre dos señales bien separadas (ver Sección 5.3). La expresión para cada señal se puede derivar de Ec. (5.48) atendiendo a la gran diferencia entre los dos potenciales formales. Así, se puede considerar que la segunda transferencia de carga no tiene lugar en la región de potencial en la que se observa la respuesta correspondiente a la primera, es decir, que la corriente debida a esta última se puede obtener a partir del $e^{\eta_{IL/R}} \rightarrow \infty$ en la Ec. (5.48):

1^a señal:
$$\frac{I^{dk_{ss,1^{a}}}}{FAD} = \frac{1+K}{\left(1+e^{\eta_{O/I}}\left(\delta_{r}/\delta_{d}\right)\right)+K\left(e^{\eta_{O/I}}+1\right)}\frac{c_{O}^{*}}{\delta_{d}}$$
 (5.51)

expresión que coincide con la correspondiente a la corriente de un mecanismo EC [19], del mismo modo que las expresiones para la corriente límite y el potencial de onda media¹:

$$1^{a} \text{ señal}: \begin{cases} \frac{I_{l,c}^{dkss,1^{a}}}{FAD} = \frac{c_{o}^{*}}{\delta_{d}} (\equiv I_{l,c}^{E}) \\ E_{1/2}^{dkss,1^{a}} = E_{O/I}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1+K}{K+(\delta_{r}/\delta_{d})}\right) \end{cases}$$
(5.52)

En cambio, en la región de potenciales donde aparece la segunda señal se cumple que $e^{\eta_{01}} \rightarrow 0$, y, por tanto, la corriente de esta segunda respuesta viene dada por:

$$2^{a} \text{ señal: } \frac{\mathrm{I}^{\mathrm{dkss},2^{a}}}{\mathrm{FAD}} = \frac{1 - \left(\delta_{r}/\delta_{d}\right)}{\left(1 + \mathrm{e}^{\eta_{\mathrm{IL/R}}}\right) + \mathrm{K}\left(\mathrm{e}^{\eta_{\mathrm{IL/R}}} + \left(\delta_{r}/\delta_{d}\right)\right)} \frac{\mathrm{c}_{O}^{*}}{\delta_{d}}$$
(5.53)

¹ Conviene resaltar que, en estas condiciones de señales bien separadas, los potenciales de pico en DV coinciden con los respectivos potenciales de onda media ($E_{1/2}^{dkss,1^a} = E_{p,DV}^{dkss,1^{er}}$ y $E_{1/2}^{dkss,2^a} = E_{p,DV}^{dkss,2^o}$).

y las expresiones de la corriente límite y el potencial de onda media de esta segunda señal:

$$2^{a} \text{ señal:} \begin{cases} I_{l,c}^{dkss,2^{a}} = \frac{FAD}{\delta_{d}} c_{o}^{*} \left(\frac{1 - \left(\delta_{r}/\delta_{d}\right)}{1 + K\left(\delta_{r}/\delta_{d}\right)} \right) \\ E_{l/2}^{dkss,2^{a}} = E_{IL/R}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{1 - \left(\delta_{r}/\delta_{d}\right)\left(K+2\right)}{K+1} \right] \end{cases}$$
(5.54)

En general, el comportamiento de esta segunda onda no coincide con el de un mecanismo CE dado que la concentración de la especie IL depende de la primera transferencia.

5.2.2.1.II. Caso límite: Condiciones de labilidad total ($\chi >> 1$)

Si la cinética química es muy rápida ($\chi >> 1$), de modo que se cumpla que el espesor de la capa de reacción es prácticamente nulo y, por tanto, $\delta_r \rightarrow 0$, la expresión para la corriente (Ec. (5.48)) se transforma en:

$$\frac{I^{dkss,\chi>>1}}{FAD} = \frac{2 + (1+K)e^{\eta_{IL/R}}}{1 + (1+K)e^{\eta_{IL/R}} + Ke^{\eta_{IL/R}}e^{\eta_{O/I}}} \frac{c_O^*}{\delta_d}$$
(5.55)

Conviene indicar que, tal y como se discutió en Sección 4.3.1 del Capítulo 4, la expresión anterior también se puede deducir resolviendo el problema bajo la hipótesis de condiciones de equilibrio químico en cualquier punto de la solución e instante de tiempo del experimento, es decir:

$$\frac{c_{\mathrm{I}}(r,t)}{c_{\mathrm{IL}}(r,t)} = \mathbf{K} \quad \forall (r \ge r_0, t)$$
(5.56)

En estas condiciones la respuesta voltamperométrica de un mecanismo $\vec{E}C\vec{E}$ puede ser confundida con la de un mecanismo EE de potenciales formales *aparentes*:

$$E_{O/I,app}^{0'} = E_{O/I}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{K}{1+K}\right)$$
(5.57)

$$E_{\rm IL/R,app}^{0'} = E_{\rm IL/R}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln(K+1)$$
(5.58)

Conviene destacar que, en este caso particular (es decir, $\chi >> 1$, $\delta_r \rightarrow 0$), la segunda señal sí coincide con la de un mecanismo CE si ambas señales están suficientemente separadas

(es decir, si
$$E_{IL/R}^{0'} \ll E_{O/I}^{0'}$$
, $I_{l,c}^{\chi >>1, 2^{a}} = I_{l,c}^{E} y E_{I/2}^{\chi >>1, 2^{a}} = E_{IL/R}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln(1+K)$).

5.2.2.2. Electrodos de otras geometrías

Como se ha indicado en capítulos previos (ej.: ver Sección 4.2 de Capítulo 4), la solución (5.48), así como las derivadas de ellas (Ecs. (5.51)-(5.55) y (5.57)-(5.58)), son aplicables a diferentes geometrías de electrodo, sustituyendo δ_d y δ_r por las correspondientes expresiones para la geometría considerada dadas en la Tabla 2.2 del Capítulo 2 y en la Tabla 3.1 de Capítulo 3, respectivamente. Es conveniente resaltar que, las expresiones de los espesores de las capas lineales de difusión y de reacción en el caso de geometrías de accesibilidad no uniforme (ej.: discos y bandas) se refieren a valores promedios ($\langle \delta_d^G \rangle$ y $\langle \delta_r^G \rangle$, respectivamente).

5.2.2.3. Microelectrodos. Respuesta voltamperométrica independiente del tiempo (condiciones de Estado Estacionario Total)

Cuando el tamaño del electrodo disminuye de forma que $r_s \ll \sqrt{Dt}$, la corriente se puede calcular a partir de la Ec. (5.48) con

$$\frac{\delta_{d,\text{micro}}}{\delta_{r}} = 1 + \chi^{\text{micro}}$$
(5.59)

donde las correspondientes expresiones de $\delta^G_{d,micro}$ y δ^G_r para la geometría considerada vienen dadas en la Tabla 2.1 del Capítulo 2 y en la Tabla 3.2 de Capítulo 3, respectivamente (ver también Sección 4.2.4 de Capítulo 4). El parámetro adimensional χ^{micro} depende de la cinética homogénea y del electrodo considerado (es decir, de la geometría y del tamaño del mismo). Así, en el caso de un microelectrodo (hemi)esférico viene dado por:

$$\chi^{\rm micro} = r_{\rm s} \sqrt{\frac{\kappa}{D}}$$
(5.60)

El valor de χ^{micro} aporta una idea de la velocidad de la reacción química homogénea relativa a la velocidad del transporte de materia por difusión. Este último se magnifica con el uso de ultramicroelectrodos $(r_s \rightarrow 0)$, pudiendo llegar a enmascarar la contribución de la cinética química a la corriente si $\chi^{\text{micro}} < 0.1$. Esto implica que el tamaño del electrodo debe ser elegido adecuadamente con el fin de obtener información de la cinética del proceso acoplado. Así, por ejemplo, si el electrodo es muy pequeño en comparación con la cinética química ($\chi^{\text{micro}} \rightarrow 0$, $\delta_{d, \text{micro}}/\delta_r \rightarrow 1$), la corriente obtenida tiende a la de una transferencia simple ($I_{ECE} \rightarrow I_{E}$; ver Sección 5.3.4). Es decir, la respuesta corriente-potencial no se ve afectada significativamente por la cinética También conviene resaltar que la respuesta corriente-potencial homogénea. independiente del tiempo es única para un sistema dado, cualquiera que sea la perturbación aplicada, ya sea de potencial controlado o de corriente controlada (ver Sección 5.3.2) [1,3,16]. Así, las Ecs. (5.48) y (5.59) pueden ser utilizadas para el análisis de los voltamperogramas sigmoidales obtenidos en CV bajo condiciones estacionarias (ver Sección 5.3.2).

5.3. Resultados y discusión

En esta sección se evalúa la influencia de las constantes cinéticas y de equilibrio, así como del tamaño del electrodo sobre la respuesta voltamperométrica en NPV, en DV y en CV. A partir de este análisis, se distinguen dos casos bien diferenciados en función de la cinética homogénea, proporcionando, en ambos casos, criterios para la determinación de parámetros de interés. Finalmente, se considera el estudio mediante métodos numéricos de la influencia de las reacciones cruzadas redox de desproporción/comproporcionación.

5.3.1. Influencia de la reacción química y del tamaño y la forma del electrodo

5.3.1.1. Influencia de la cinética homogénea y del tamaño y de la geometría del electrodo

En esta sección, a partir de la expresión obtenida mediante el tratamiento del estado estacionario cinético-difusivo (Ec. (5.48)), se analizan las respuestas NPV y DV en función de los parámetros clave, es decir, $\delta_d / \delta_r y \Delta E^{0'}$. Estos parámetros son los que definen la magnitud relativa de la contribución a la corriente relacionada con la reacción química homogénea con respecto a los asociados por el transporte de masa por difusión en la escala de tiempo del experimento. Además, se presta especial atención al caso en el que el equilibrio químico está desplazado hacia la formación de la especie IL (es decir, *K* <<< 1), ya que es en esta situación cuando es más significativa la "contribución química" a la señal electroquímica. Así, la segunda transferencia de carga tiene lugar en mayor extensión conforme la reacción química es más rápida y el tamaño del electrodo es mayor (es decir, al disminuir la relación δ_r / δ_d). Estos son aspectos clave para entender el comportamiento de la respuesta voltamperométrica del proceso 5.I.

En las Figuras 5.1 y 5.2 se muestran las curvas NPV y DV del mecanismo ECE con $K = 10^{-5}$ en diversas condiciones de cinética química y del tamaño de electrodo. En todos los casos, se incluye también la respuesta de dos transferencias de carga consecutivas sin reacción química interpuesta (mecanismo EE, *línea gris*) con el fin de establecer criterios simples y directos para la discriminación entre los dos procesos a partir del análisis visual de los voltamperogramas. Además, teniendo en cuenta los resultados de la Sección 5.3.5, se ha indicado con líneas punteadas en las Figuras 5.1 y

5.2 en aquellas condiciones donde se producen reacciones de comproporcionación y desproporción rápidas que podrían afectar a los voltamperogramas.

Cuando $\Delta E^{0'} \ll 0$, se observan dos señales (es decir, dos ondas en NPV y dos picos en DV) que muestran una dependencia distinta con respecto a la cinética de la reacción química homogénea (χ). En estas condiciones, la primera señal (correspondiente a la electrorreducción de O a I) se desplaza a potenciales más positivos cuando χ aumenta, comportándose como la respuesta correspondiente a un mecanismo EC [3,19]. Además, como se ha indicado previamente (ver Sección 4.3.3 de Capítulo 4), el aumento de la velocidad de la reacción química provoca un desplazamiento hacia valores más positivos del potencial de onda media en NPV y de los potenciales de pico en DV (Ecs. (5.51) y (5.52)). En relación a la corriente límite y a la de pico DV de esta primera señal, ambas se corresponden a los valores predichos para una transferencia simple: $(I / I_{l,c}^E) = 1$ y

$$\Psi_{p}^{DV,I^{er}} = n^{2}/4 = 0.25 \text{ con } \Psi^{DV} = -\frac{RT}{F} \frac{d(I^{(dkss)} / I_{I,c}^{E})}{dE} \text{ y } n \text{ siendo el número de electrones}$$

transferidos [3,20]. Por otro lado, para un mismo valor de χ , el desplazamiento del potencial de la primera onda es más significativo al aumentar el tamaño del electrodo (y por tanto el transporte por difusión se hace menos eficiente), y conforme la reacción química favorece más la formación de especie IL, es decir, al disminuir el valor de K (ver Figura 5.3 y Ec. (5.52)). Obsérvese que, bajo condiciones de difusión lineal, las curvas presentan pendientes más pronunciadas en NPV y picos mayores en DV para cinéticas moderadamente rápidas (aproximadamente un 30% superiores con respecto a las correspondientes a la transferencia de un electrón simple: $\Psi_p^{DV} = 0.25$). Tal y como se muestra en la Figura 5.2, este último fenómeno desaparece al considerar la utilización de microelectrodos.



Figura 5.1. Influencia de la cinética química en voltamperometría de pulso normal (NPV) para diferentes tamaños de electrodos y para tres valores relativos entre los potenciales formales (valores indicados en la gráfica). Líneas punteadas corresponden a condiciones donde la respuesta voltamperométrica puede estar afectada por las reacciones redox cruzadas en disolución. La curva de un mecanismo EE se ha incluido (*línea gris*). $K = 10^{-5}$, $I_{l,c}^E = FADc_o^* / \delta_d$, $\overline{E^{0'}} = \left(E_{O/I}^{0'} + E_{IL/R}^{0'}\right)/2$. Los voltamperogramas NPV han sido obtenidos con Ec. (5.23) para difusión lineal ($R_0 > 25$), y con Ec.(5.48) para microelectrodos y ultramicroelectrodos. Todas las curvas para el límite lábil se han representado con la Ec. (5.55).



Figura 5.2. Influencia de la cinética química en voltamperometría derivativa (DV) para diferentes tamaños de electrodo y del valor relativo de los dos potenciales formales (valores indicados en la gráfica). Líneas punteadas corresponden a las condiciones en las que las reacciones de desproporcionacióncomproporcionación. Se incluye también el caso de un mecanismo EE (*línea gris*). $K = 10^{-5}$, $\Psi^{DV} = -\frac{RT}{F} \frac{d(I / I_{l,c}^E)}{dE}$, $\overline{E^{0'}} = (E_{O/I}^{0'} + E_{IL/R}^{0'})/2$. Todas las respuestas en DV se han obtenido a partir de la derivación de las correspondientes curvas NPV en Figura 5.1.

Con respecto a la segunda señal situada a potenciales más negativos, su magnitud se incrementa conforme la contribución de la reacción química es más significativa (es decir, al aumentar el valor de χ y disminuir el de K), ya que hay mayor disponibilidad de especie IL para que pueda ser reducida en la superficie del electrodo. En condiciones en las que la cinética química limita la disponibilidad de especie IL, la señal DV es asimétrica con respecto al primer pico, siendo la corriente de este último mayor que la correspondiente al segundo (para cinéticas homogéneas no excesivamente rápidas): $0 < \Psi_p^{\text{DV},2^\circ} < \Psi_p^{\text{DV},1^\circ} = 0.25$. En relación con las respuestas NPV o SSV, la corriente límite normalizada de la segunda señal $\left(I_{l,c}^{2^{a}} / I_{l,c}^{E}\right)$ toma un valor entre 1 y 2 en función de los valores de las constantes cinéticas y de equilibrio, y del tamaño del electrodo (ver Figura 5.3). Así, la reacción homogénea puede ser caracterizada a partir de la magnitud de la corriente y, en esta situación de $\Delta E^{0'} \ll 0$, también a partir de la altura del segundo pico de DV. Cuando la cinética de la interconversión I/IL es suficientemente rápida (es decir, en condiciones de labilidad total $\chi >> 1$), la magnitud de la segunda señal en DV es equivalente a la del primer pico $\left(\Psi_{p}^{DV,1^{er}} = \Psi_{p}^{DV,2^{o}} = 0.25 \equiv \Psi_{p}^{DV,E}\right)$, y los potenciales de pico equivalen los predichos por las Ecs. (5.57)-(5.58) а $\left(E_{p}^{DV,l^{er}}=E_{O/L,app}^{O'} \ y \ E_{p}^{DV,2^{o}}=E_{IL/R,app}^{O'}\right)$. En las respuestas NPV y SSV se observa una segunda meseta de corriente límite que corresponde a la transferencia de dos electrones $(I_{l,c}^{2^{a}} / I_{l,c}^{E} = 2)$, y los potenciales de onda media a los de pico en DV, es decir, a los predichos por las Ecs. (5.57)-(5.58). Nótese que, en estas condiciones ($\chi >>1$), la respuesta voltamperométrica del proceso I puede ser confundida por la correspondiente a un mecanismo EE con potenciales formales aparentes equivalentes a los deducidos en Ecs. (5.57)-(5.58).

Respecto al caso en que los potenciales formales de las dos transferencias de carga son similares ($\Delta E^{\circ} \approx 0 \text{ mV}$), las respuestas NPV y DV muestran una o dos señales dependiendo de las constantes cinéticas homogéneas (y de equilibrio, ver Figura 5.2 y 5.3). Para los casos en los que *K* << 1 (como en las Figuras 5.1 y 5.2), las curvas NPV y DV se dividen gradualmente en dos señales conforme la reacción química se acelera. Bajo condiciones de labilidad total ($\chi \rightarrow \infty$), se observan dos señales cuyos potenciales de

onda media en NPV y de pico en DV son similares a los predichos por las Ecs. (5.57)-(5.58) si $\Delta E_{app}^{0'} \leq -70$ mV. Conviene resaltar que, en estas condiciones en las que ambas señales no están suficientemente separadas, es necesario realizar el ajuste de los picos en DV con la solución general (Ec. (5.48)) para obtener un análisis preciso.

Finalmente, cuando la segunda transferencia de carga es mucho más favorable que la primera $(\Delta E^{0'} \gg 0)$, se observa sólo una única señal. En estas condiciones, la magnitud de la señal varía entre los valores correspondientes a una transferencia simple y a una transferencia de carga *simultánea aparente* de dos electrones, es decir, $1 < (I_{l,c} / I_{l,c}^E) < 2$ y $0.25 < \Psi_p^{DV} < 1$. De forma similar a los casos anteriores, la cinética química es menos detectable conforme el tamaño del electrodo decrece, obteniéndose menores valores de corriente límite y voltamperogramas situados a potenciales más negativos.

5.3.1.2. Influencia de la constante de equilibrio, K

El efecto de la constante de K sobre las curvas voltamperométricas se muestra en la Figura 5.3. Es conveniente recordar que el valor de K se corresponde con la inversa de la constante de equilibrio basada en concentraciones (ver Ec. (5.15)), pudiendo variar este valor experimentalmente al cambiar la concentración de especie L $(c_{\rm L}^*)$.Como se ha adelantado en secciones previas, la influencia de la reacción química sobre los voltamperogramas es más significativa conforme el valor de K disminuye, es decir, al favorecer la formación de la especie IL. Este efecto puede apreciarse claramente en el incremento de la corriente límite, así como en la variación de la posición del voltamperograma hacia potenciales más positivos al disminuir el valor de K. Cuando los valores de los potenciales formales difieren notablemente (como en la Figura 5.3), se observa un incremento continuo de la magnitud del voltamperograma conforme K disminuye cuando $\Delta E^{0'} > 0$ (ver Fig. 5.3). Si $\Delta E^{0'} < 0$ (ver Figs. 5.1-5.3), la magnitud de la segunda onda aumenta y la primera se desplaza hacia potenciales más positivos al favorecerse la conversión de I en IL. Con respecto a DV, la dependencia de la altura de pico con el valor de K es más compleja cuando el valor de los potenciales formales es similar.



Figura 5.3. Influencia del valor de *K* (indicado en la gráfica) sobre las curvas NPV, DV y CV para dos valores de $\Delta E^{0'}$ (arriba: $\Delta E^{0'} = -200 \text{ mV}$; abajo: +200 mV). mV). $r_s = 30 \,\mu\text{m}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, $\kappa = 100 \text{ s}^{-1}$, t = 1 s (NPV y DV) y $v = 500 \, mVs^{-1}$ (CV). $I_{l,c}^E = FADc_o^* / \delta_d$, $\Psi^{DV} = -\frac{RT}{F} \frac{d(I / I_{l,c}^E)}{dE}$, $\Psi^{CV} = I / \{FAc_o^* \sqrt{FvD/(RT)}\}$, $\overline{E^{0'}} = (E_{O/I}^{0'} + E_{IL/R}^{0'})/2$. Las respuestas en NPV y en DV se han obtenido como en Figuras 5.1 y 5.2, respectivamente. Las curvas CV se han calculado mediante simulación numérica [21,22].



5.3.1.3. Voltamperometría cíclica

Figura 5.4. Comparación de las respuestas en NPV y en CV para macroelectrodos, microelectrodos y ultramicroelectrodos para diferentes constantes cinéticas (indicados en las curvas) y para dos valores de $\Delta E^{0'}$: -200 mV (*izquierda*) y +200 mV (*derecha*). Se consideran escalas temporales "cuasi-equivalentes" para ambas técnicas, es decir, coincide la duración del barrido directo en CV con la duración de los pulsos de potencial aplicados en NPV (t = 1 s). $K = 10^{-5}$, $D = 10^{-5}$ cm²s⁻¹. Los voltamperogramas en NPV se han obtenido con Ec.(5.23) para macroelectrodos y con Ecs. (5.48) para microelectrodos y ultramicroelectrodos. Las curvas CV se han obtenido mediante simulación numérica [21,22].

Aunque las soluciones analíticas deducidas no son aplicables a CV bajo condiciones no estacionarias, se puede establecer cierta analogía cualitativa entre las respuestas NPV y CV cuando se establece una escala temporal cuasi-equivalente, como se muestra en las Figuras 5.4.a-5.4.d (y también en la Figura 5.3), en donde se han representado las respuestas CV calculadas por simulación numérica escogiendo valores de la velocidad tales que la duración del barrido de ida coincide con la duración de la aplicación de la perturbación en NPV. Además, como se ha anticipado en la Sección 5.2.3, la solución analítica obtenida mediante el tratamiento del estado estacionario cinético-difusivo para NPV es aplicable a CV bajo condiciones estacionarias, hecho que se ilustra en las Figuras 5.4.e y 5.4.f donde se observa que las respuestas de ambas técnicas convergen en todos los casos al emplear ultramicroelectrodos.

5.3.2. Análisis mecanístico y cinético. Determinación de parámetros.

A partir del análisis de las Figuras 5.1 y 5.2, uno puede distinguir dos casos generales con respecto a la respuesta voltamperométrica del proceso $\vec{E}C\vec{E}$, en función de la velocidad relativa de la cinética homogénea con respecto al transporte de materia (relación parametrizada a través del valor del cociente δ_r / δ_d):

- *Caso 1.* Cuando la reacción química no es muy rápida con respecto a la velocidad del transporte de materia por difusión (es decir, los valores de δ_r / δ_d no son pequeños), la extensión de la segunda transferencia de carga está limitada por el proceso químico. En estas condiciones, la corriente normalizada en NPV y en SSV $(I_{l,c} / I_{l,c}^E)$ corresponde a un número de electrones transferidos entre 1 y 2. Además, dicho valor es sensible a la escala de tiempo del experimento, es decir, a la duración de los potenciales aplicados en NPV y DV, y en CV a la velocidad de barrido. Esto implica que se pueden obtener evidencias sencillas y directas que confirmen la existencia de una reacción química interpuesta entre las dos transferencias de carga a partir del análisis de la evolución del valor $(I_{l,c} / I_{l,c}^E)$ con el tiempo de aplicación de pulsos (en el caso de CV, también de la variación de la forma de los voltamperogramas cíclicos con la velocidad de barrido), pudiéndose distinguir estas respuestas de las correspondientes a un mecanismo EE. Note que estos criterios son muy generales al ser independientes del grado de reversibilidad de la transferencia de carga, de modo que, las constantes cinéticas y de equilibrio pueden ser determinadas a partir de la

corriente límite variando la duración de los pulsos (NPV o CA) con una expresión analítica simple.

Una vez que los valores de κ y *K* son conocidos, los potenciales formales de las parejas redox se pueden determinar directamente y de forma precisa a partir de los potenciales de pico en DV cuando las señales voltamperométricas están bien separadas (Ecs. (5.52) y (5.54)). En caso contrario, se requiere el análisis de los voltamperogramas completos en NPV, DV o SSV con Ec. (5.48), teniendo en cuenta los valores de los potenciales formales como parámetros ajustables.

- *Caso 2.* Cuando la cinética química es muy rápida $(\delta_r / \delta_d \rightarrow 0)$, las respuestas voltamperométricas del mecanismo $\vec{E}C\vec{E}$ son equivalentes a las de un proceso EE. En esta situación, el valor de la corriente límite corresponde a un número de dos electrones transferidos (n = 2). Además, la variación de la forma de los voltamperogramas con la duración de los pulsos o con la velocidad de barrido es independiente de la reacción química interpuesta, y la señal DV es equivalente a la correspondiente a un mecanismo EE, considerando que $\Delta E_{EE}^{0'} = \Delta E_{app,(ECE)}^{0'}$:

$$\Delta E_{\rm app}^{0'} = E_{\rm O/I, app}^{0'} - E_{\rm IL/R, app}^{0'} = \Delta E^{0'} - \frac{\rm RT}{\rm F} \ln \left[\frac{\rm K}{\left(\rm K+1\right)^2}\right]$$
(5.61)

En estas condiciones, en las que una tercera especie participa en la reacción química (por ejemplo, en reacciones de protonación, complejación, ...), se puede discernir la presencia de dicha reacción realizando experimentos en los que se varía su concentración (ver Ec. (5.15), $c_{\rm L}^*$). Además, el valor de la constante de equilibrio puede ser cuantificado con la Ec. (5.48) o haciendo uso de las Ecs. (5.57) y (5.58) en situaciones en las que ambas transferencias aparezcan bien diferenciadas (es decir, ondas o picos suficientemente separados).

Al considerar la determinación de la cinética química, las condiciones experimentales óptimas para realizar un estudio cinético cuantitativo (*Caso 1*) se pueden establecer a partir de las soluciones analíticas deducidas. En concreto, estas condiciones se corresponden con la zona central de las curvas de trabajo mostradas en la Figura 5.5 donde la señal electroquímica es más sensible a la cinética homogénea. Así, el uso de microelectrodos es recomendado para la cuantificación de cinéticas químicas muy

rápidas, ya que las condiciones de labilidad total (*Caso 2*) se alcanzan más fácilmente en condiciones de difusión lineal (ver Figuras 5.1 y 5.2). Sin embargo, hay que recordar que conforme disminuye el tamaño del electrodo (y, por tanto, aumenta la eficacia del flujo difusivo), la posibilidad de enmascarar la contribución cinética aumenta. Es por este hecho que el uso de electrodos grandes es más apropiado para el estudio de cinéticas homogéneas lentas.



Figura 5.5. Variación de la corriente límite normalizada en NPV, SSV y CA con la relación δ_d / δ_r para diferentes valores de K (indicados en las curvas). Los valores de $I_{l,c}^{ECE} / I_{l,c}^{E}$ han sido obtenidos usando la Ec. (5.48).

5.3.3. Influencia de las reacciones de desproporción y comproporcionación

La influencia de las reacciones redox cruzadas, mostradas en el Esquema 5.II (DISP-COMP), sobre las respuestas NPV y CV del mecanismo $\vec{E}C\vec{E}$ se ha estudiado en las Figuras 5.6 – 5.8 mediante simulación numérica [21,22]. Nótese que, aunque se han escogido casos en los que se utilizan microelectrodos en las Figuras 5.6 y 5.7, la validez de los rangos dados en términos de δ_d / δ_r (Ec. (5.49)) cubren cualquier tipo de tamaño de electrodos.

Capítulo 5



Figura 5.6. Efecto de la reacción de desproporcionación en las respuestas en NPV (*izquierda*) y en CV (*derecha*) con $\Delta E^{0'} = +200 \text{ mV}$ y diferentes valores de la cinética química interpuesta (indicados en las gráficas). $r_s = 30 \,\mu\text{m}$, $t = 1 \,\text{s}$ (NPV). $v = 100 \,\text{mVs}^{-1}$ (CV). $K = 10^{-5}$, $c_o^* = 1 \,\text{mM}$, $D = 10^{-5} \,\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Las curvas han sido obtenidas mediante simulación numérica [21,22].

Capítulo 5



Figura 5.7. Efecto de la reacción de comproporcionación en las curvas NPV (*izquierda*) y CV (*derecha*) del mecanismo ECE con $\Delta E^{0'} = -200 \text{ mV}$ y diferentes valores de la cinética de la reacción química interpuesta (indicada sobre la gráfica). $r_s = 30 \,\mu\text{m}$, $t = 1 \,\text{s}$ (NPV). $v = 100 \, mVs^{-1}$ (CV). $K = 10^{-5}$, $c_o^* = 1 \,\text{mM}$, $D = 10^{-5} \,\text{cm}^2\text{s}^{-1}$. Los voltamperogramas han sido obtenidos mediante simulación numérica [21,22].

Cuando la reacción de desproporción es termodinámicamente favorable ($\Delta E^{o'} = +200 \text{ mV}$, Figura 5.6), los efectos que se observan en las curvas NPV pueden ser el decrecimiento de la corriente límite en cinéticas homogéneas intermedias $(1 < \delta_d / \delta_r < 8)$ o el desplazamiento de la onda hacia potenciales más positivos para cinéticas rápidas $(10 < \delta_d / \delta_r < 10^4)$. En relación a la respuesta CV, los efectos sobre la señal del barrido directo son análogos a los discutidos anteriormente para NPV. Por lo tanto, la desproporción de las especies I e IL da lugar a una disminución de la corriente de pico para valores de κ intermedios o a desplazamientos hacia potenciales positivos para cinéticas químicas rápidas. En cambio, la señal correspondiente al barrido inverso se ve notablemente más afectada por la desproporción, decreciendo notablemente la magnitud del pico del barrido inverso (ver Figura 5.6).

Con respecto a la reacción de comproporcionación ($\Delta E^{0'} = -200 \text{ mV}$ en la Figura 5.7), esta puede dar lugar en las respuestas NPV-SSV a corrientes límites mayores para cinéticas intermedias de la reacción química $(1 < \delta_d / \delta_r < 8)$. En CV se observa principalmente un aumento de la corriente de pico de la segunda onda del barrido directo (ver Figura 5.7).

Lógicamente, todos los efectos indicados anteriormente son más notorios conforme las correspondientes reacciones de desproporción/comproporcionación sean más rápidas (es decir, a mayores valores de $\chi_{disp/comp} = \kappa_{disp/comp} c_o^* t$ (con $\kappa_{disp/comp} = k_{disp} + k_{comp}$)). Es conveniente resaltar que estos efectos desaparecen completamente bajo condiciones de labilidad química total, es decir, para cinéticas homogéneas suficientemente rápidas como para que el equilibrio químico se mantenga en cualquier punto de la disolución e instante de tiempo, siempre que los coeficientes de difusión de las diferentes especies implicadas sean similares.

En la Figura 5.8 se resumen las condiciones experimentales en donde se aprecian efectos significativos de las reacciones de DISP-COMP en las curvas NPV y, por tanto, la aplicación de la teoría de un $\vec{E}C\vec{E}$ simple (es decir, proceso del Esquema 5.1) no sería adecuada para llevar a cabo análisis cuantitativos. El diagrama también se aplica al pico del barrido de ida en CV, teniendo en cuenta que para esta técnica los parámetros adimensionales vienen definidos como función de la velocidad de barrido: $R_0^{CV} = r_s \sqrt{\frac{Fv}{DRT}}$

, $\chi^{CV} = \kappa \frac{RT}{F_V}$ and $\chi^{CV}_{disp/comp} = k_{disp/comp} c_O^* \frac{RT}{F_V}$. Además, el efecto sobre la respuesta en microelectrodos puede ser estimado también a partir de estos diagramas ya que se han observado comportamientos análogos mediante simulación numérica. Así, las condiciones denominadas DISP1/COMP1 [1,2,12,13] se incluyen en el extremo de la región derecha ($\chi_{disp/comp} >> 1$), mientras que las condiciones DISP2/COMP2 cubren la región izquierda del diagrama decir, reacciones de (es desproporción/comproporcionación lentas) en donde la influencia es prácticamente insignificante en todos los casos. La situación de potenciales formales similares $(\Delta E^{0'} \approx 0 \text{ mV})$ también se ha considerado aunque, el efecto de estas reacciones redox cruzadas sólo es significativo para valores bajos de K para estas situaciones, afectando sólo a la posición de la parte central de la curva corriente-potencial.

En las zonas distintas de 'I_{lim}/I_{p,f}' de esta figura, la corriente límite o la altura de pico del barrido directo se ven afectadas con un error menor al 10% para cualquier valor de la cinética homogénea. Asimismo, en zonas diferentes a la zona de 'E', el posible desplazamiento de la onda siempre es menor a 5mV. Conviene resaltar que la constante cinética adimensional de las reacciones de desproporción-comproporcionación $(\chi_{disp/comp})$ dependen de la concentración en el seno de especie oxidada (c_o^*) . Esto implica que los efectos relativos a estas reacciones cruzadas son menos significativos conforme decrece la concentración de especie O en el seno de la disolución, haciéndose insignificantes para $\chi_{disp} < 10^3$ y $\chi_{comp} < 50$, respectivamente. Además, como ya se ha mencionado previamente, el valor de *K* depende de la concentración de especie L (si esta participa en el equilibrio químico), de modo que, se pueden minimizar los efectos derivados de estas reacciones redox cruzadas, ajustando (si es posible) la concentración de esta especie (c_L^*) a un valor que permita que se cumpla que 0.1 < K < 10 (ver Figura 5.8).



Figura 5.8. Diagrama de zonas en el que se muestran las condiciones bajo las que la corriente límite (NPV) o la corriente de pico del barrido directo en CV (Zonas $I_{lim}/I_{p,f}$) y la posición de la onda (Zona E) están significativamente influidos por reacciones de desproporción-comproporcionación como se ha discutido en la Sección 5.3.6: $1 < \delta_d / \delta_r < 8$ en zonas $I_{lim}/I_{p,f}$ y 10 $< \delta_s / \delta_r < 8$ en zonas E. En curvas CV se considera: $u^{CV}_{rot} = L_{rot} + RT$

5.4. Apéndices

5.4.1. Apéndice 5.A. Solución analítica rigurosa del mecanismo ECE bajo condiciones de difusión lineal mediante el método de los parámetros adimensionales

Con el fin de resolver el problema definido por Ecs. (5.16)-(5.21), en primer lugar se definen los parámetros adimensionales χ (Ec. (5.24)) y *s*, este último dado por:

$$s = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \tag{5.A.1}$$

con los que el problema y las condiciones de contorno previas (Ecs. (5.16)-(5.21)) se transforman en:

$$\frac{\partial^{2}c_{o}}{\partial s^{2}} + 2s\frac{\partial c_{o}}{\partial s} - 4\chi\frac{\partial c_{o}}{\partial \chi} = 0$$

$$\frac{\partial^{2}\zeta}{\partial s^{2}} + 2s\frac{\partial \zeta}{\partial s} - 4\chi\frac{\partial \zeta}{\partial \chi} = 0$$

$$\frac{\partial^{2}\varphi}{\partial s^{2}} + 2s\frac{\partial \varphi}{\partial s} - 4\chi\frac{\partial \varphi}{\partial \chi} = 0$$

$$\frac{\partial^{2}c_{R}}{\partial s^{2}} + 2s\frac{\partial c_{R}}{\partial s} - 4\chi\frac{\partial c_{R}}{\partial \chi} = 0$$
(5.A.2)

$$s \to \infty$$
 $c_o = c_o^*; \zeta = \phi = c_R = 0$ (5.A.3)

 $s \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{\partial c_o}{\partial s}\right)_{s=0} = -\frac{1}{1+K} \left\{ K \left(\frac{\partial \zeta}{\partial s}\right)_{s=0} + e^{-\kappa t} \left(\frac{\partial \phi}{\partial s}\right)_{s=0} \right\}$$
(5.A.4)

$$\left(\frac{\partial c_R}{\partial s}\right)_{s=0} = -\frac{1}{1+K} \left\{ \left(\frac{\partial \zeta}{\partial s}\right)_{s=0} - e^{-\kappa t} \left(\frac{\partial \phi}{\partial s}\right)_{s=0} \right\}$$
(5.A.5)

$$c_o^s = \frac{\mathrm{e}^{\eta_{OI}}}{1+K} \left(K\zeta^s + e^{-\kappa t} \phi^s \right)$$
(5.A.6)

$$\frac{1}{1+K} \left(\zeta^s - e^{-\kappa t} \phi^s \right) = c_R^s e^{\eta_{\rm IL/R}}$$
(5.A.7)

una vez expuesto el problema en función de los parámetros adimensionales s y χ , a continuación, se aplica el tratamiento del método de los parámetros adimensionales,

asumiéndose que los perfiles de concentración vienen dados por una serie funcional de la forma:

$$c_o(s,\chi) = \sum_{j=0} \sigma_j(s) \chi^j$$
(5.A.8)

$$\zeta(s,\chi) = \sum_{j=0} \rho_j(s) \chi^j$$
(5.A.9)

$$\phi(s,\chi) = \sum_{j=0} \eta_j(s) \chi^j$$
(5.A.10)

$$c_R(s,\chi) = \sum_{j=0} \delta_j(s) \chi^j$$
(5.A.11)

introduciendo las Ecs. (5.A.8)-(5.A.11) en Ec. (5.A.2), se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales en función de la variable *s* :

$$\sigma_{j}^{"}(s) + 2s \sigma_{j}(s) - 4j\sigma_{j}(s) = 0$$

$$\rho_{j}^{"}(s) + 2s \rho_{j}(s) - 4j\rho_{j}(s) = 0$$

$$\eta_{j}^{"}(s) + 2s \eta_{j}(s) - 4j\eta_{j}(s) = 0$$

$$\delta_{j}^{"}(s) + 2s\delta_{j}(s) - 4j\delta_{j}(s) = 0$$
(5.A.12)

cuyas soluciones tienen la siguiente forma:

$$\sigma_{j}(s) = a_{j}\psi_{2j}(s) + \frac{\sigma_{j}(\infty)}{\lim_{s \to \infty} L_{2j}} L_{2j}$$

$$\rho_{j}(s) = c_{j}\psi_{2j}(s) + \frac{\rho_{j}(\infty)}{\lim_{s \to \infty} L_{2j}} L_{2j}$$

$$\eta_{j}(s) = b_{j}\psi_{2j}(s) + \frac{\eta_{j}(\infty)}{\lim_{s \to \infty} L_{2j}} L_{2j}$$

$$\delta_{j}(s) = d_{j}\psi_{2j}(s) + \frac{\delta_{j}(\infty)}{\lim_{s \to \infty} L_{2j}} L_{2j}$$
(5.A.13)

donde a_j , b_j , c_j y d_j son constantes que deben ser determinadas considerando las condiciones de contorno y, L_{2j} , que se corresponde a series numéricas de potencias de *s* con [23–25]:

$$L_{0}(s > 0) = -\int_{0}^{s} e^{-t^{2}} dt = -\frac{1}{p_{0}} \operatorname{erf}(s)$$

$$\lim_{s \to \pm \infty} L_{0} = \frac{1}{p_{0}}$$
(5.A.14)

y Ψ_i son funciones de Koutecký, las cuales poseen las siguientes propiedades:

$$\begin{array}{l}
\psi_{i}(0) = 1 \\
\psi_{i}(\infty) = 0 \\
\psi_{i}'(z > 0) = -p_{i}\psi_{i-1}(z > 0) \\
\psi_{0}'(z > 0) = 1 - erf(z > 0)
\end{array}$$
(5.A.15)

donde ψ' corresponde a la primera derivada y p_i vienen dadas por:

$$p_{i} = \frac{2\Gamma\left(1 + \frac{i}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1+i}{2}\right)}$$
(5.A.16)

siendo $\Gamma(x)$ la función gamma de Euler y:

$$p_{0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

$$p_{i}p_{i+1} = 2(i+1)$$
(5.A.17)

De modo que al sustituir Ecs.(5.A.8)-(5.A.11) en las condiciones iniciales-semiinfinitas (Ec.(5.A.3)) se establece que:

$$s \to \infty \} \quad \sigma_0(\infty) = c_o^*; \quad \sigma_{j>0}(\infty) = 0$$

$$\rho_j(\infty) = 0$$

$$\eta_j(\infty) = 0$$

$$\delta_j(\infty) = 0 \} \quad \forall j$$

(5.A.18)

A continuación, considerando las condiciones de contorno (Ecs.(5.A.4)-(5.A.7)) y que:

$$e^{\chi} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\chi^k}{k!}$$
(5.A.19)

se pueden obtener las siguientes relaciones tras sustituir los coeficientes b_j y d_j para $j \ge 0$: $s \to 0:$ $a_{0} = c_{0} e^{\eta_{0,1}}; \quad c_{0} = \frac{c_{0}^{*}}{1 + e^{\eta_{0,1}}}$ $for j > 0 \begin{cases} \frac{p_{0}}{p_{2j}} \frac{1}{j!} \left(\frac{1 + K}{e^{\eta_{0,1}}} a_{0} - Kc_{0}\right) - \sum_{i=1}^{j} \left\{\frac{p_{2i}}{p_{2j}} \frac{1}{(j-i)!} \left[\left(1 + K\right)a_{i} + Kc_{i}\right]\right\} = \frac{1}{j!} \left(\frac{1 + K}{e^{\eta_{0,1}}} a_{0} - Kc_{0}\right) + \sum_{i=1}^{j} \left\{\frac{1}{(j-i)!} \left(\frac{1 + K}{e^{\eta_{0,1}}} a_{i} - Kc_{i}\right)\right\} \\ a_{j} = \frac{e^{\eta_{0,1}} \left(1 + e^{\eta_{1,R}}\right)}{\left(1 - e^{\eta_{0,1}} e^{\eta_{1,R}}\right)} c_{j} \end{cases}$ (5.A.20)

A partir de estas relaciones, los valores de las constantes a_j y c_j pueden ser obtenidos. Finalmente, considerando la definición de la corriente (Ecs. (5.11) y (5.22)) y definiendo:

$$\varepsilon_{j} = -\frac{p_{2j}}{p_{0}} \frac{(1+K)(1+e^{\eta_{\text{IL/R}}})(1+e^{\eta_{0/1}})^{2}}{c_{o}^{*}(1-e^{\eta_{\text{IL/R}}}e^{\eta_{0/1}})} c_{j}$$
(5.A.21)

se puede obtener la expresión de la corriente de la Ec. (5.23).

5.4.2. Apéndice 5.B. Solución analítica para el mecanismo ECE bajo condiciones de difusión lineal considerando el tratamiento del estado estacionario cinético y el método de los parámetros adimensionales

Con el fin de resolver el problema definido por Ecs. (5.16)-(5.21) mediante el tratamiento del estado estacionario cinético, en primer lugar se definen los parámetros adimensionales *s* (Ec. (5.A.1)) y ω , el cual viene dado por:

$$\omega = \sqrt{\kappa t} \tag{5.B.1}$$

con los que, teniendo en cuenta también las Ecs. (5.26) y (5.27) (indicadas en la Sección 5.2.2), el problema depende sólo de tres variables (c_o , ζ y c_R) y viene dado en términos de los parámetros *s* y ω del siguiente modo:

$$\frac{\partial^{2} c_{o}}{\partial s^{2}} + 2s \frac{\partial c_{o}}{\partial s} - 2\omega \frac{\partial c_{o}}{\partial \omega} = 0$$

$$\frac{\partial^{2} \zeta}{\partial s^{2}} + 2s \frac{\partial \zeta}{\partial s} - 2\omega \frac{\partial \zeta}{\partial \omega} = 0$$

$$\frac{\partial^{2} c_{R}}{\partial s^{2}} + 2s \frac{\partial c_{R}}{\partial s} - 2\omega \frac{\partial c_{R}}{\partial \omega} = 0$$

$$(5.B.2)$$

$$s \to \infty$$
: $c_o = c_o^*, \ \zeta = 0, \ c_R = 0$ (5.B.3)

 $s \rightarrow 0$:

$$\zeta^{s} = c_{O}^{s} \mathbf{e}^{-\eta_{OI}} + c_{R}^{s} \mathbf{e}^{\eta_{\mathrm{I}R}}$$
(5.B.4)

$$\left(\frac{\partial c_R}{\partial s}\right)_{s=0} = -\left(\frac{\partial c_O}{\partial s}\right)_{s=0} - \left(\frac{\partial \zeta}{\partial s}\right)_{s=0}$$
(5.B.5)

$$K\left(\frac{\partial\zeta}{\partial s}\right)_{s=0} = \omega\left((1+K)c_{O}^{s}e^{-\eta_{OT}} - K\zeta^{s}\right) - (1+K)\left(\frac{\partial c_{O}}{\partial s}\right)_{s=0}$$
(5.B.6)

Análogamente al caso anterior, se aplica el método de los parámetros adimensionales, de modo que las soluciones del sistema se asumen que vienen dadas por la siguiente serie de funciones en función de *s* y ω :
$$c_{O}(s,\omega) = \sum_{j=0}^{\infty} \sigma_{j}(s) \omega^{j}$$

$$\zeta(s,\omega) = \sum_{j=0}^{\infty} \rho_{j}(s) \omega^{j}$$

$$c_{R}(s,\omega) = \sum_{j=0}^{\infty} \delta_{j}(s) \omega^{j}$$
(5.B.7)

introduciendo estas expresiones (Ec.(5.B.7)) en el sistema (5.B.2), uno obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales homogéneas:

$$\sigma''_{j}(s) + 2s \sigma'_{j}(s) - 2j \sigma_{j}(s) = 0$$

$$\rho''_{j}(s) + 2s \rho'_{j}(s) - 2j \rho_{j}(s) = 0$$

$$\delta''_{j}(s) + 2s \delta'_{j}(s) - 2j \delta_{j}(s) = 0$$
(5.B.8)

cuyas soluciones poseen la siguiente forma:

$$\sigma_{j}(s) = a_{j}\psi_{j}(s) + \frac{\sigma_{j}(s=\infty)}{\lim_{s\to\infty}L_{j}}L_{j}$$

$$\rho_{j}(s) = b_{j}\psi_{j}(s) + \frac{\rho_{j}(s=\infty)}{\lim_{s\to\infty}L_{j}}L_{j}$$

$$\delta_{j}(s) = c_{j}\psi_{j}(s) + \frac{\delta_{j}(s=\infty)}{\lim_{s\to\infty}L_{j}}L_{j}$$
(5.B.9)

donde a_j , b_j y c_j son constantes a ser determinadas a partir de las condiciones de contorno dadas en Ecs. (5.B.3)-(5.B.6), L_j son series numéricas de potencias de s y Ψ_j son funciones de Koutecký definidas en Apéndice 5.A (ver Ec. (5.A.15)).

Así, al sustituir las expresiones de Ec. (5.B.9) en las condiciones inicialessemiinfinitas se deduce que:

$$\sigma_{0}(\infty) = c_{o}^{*}; \ \sigma_{j}(\infty) = 0 \quad (j \ge 1)$$

$$s \to \infty: \qquad \rho_{j\ge 0}(\infty) = 0 \quad (\forall j) \qquad (5.B.10)$$

$$\delta_{j\ge 0}(\infty) = 0 \quad (\forall j)$$

de modo que,

$$\begin{cases} \sigma_0(s) = a_0 \psi_0(s) + c_0^* \\ \sigma_j(s) = a_j \psi_j(s) \quad (j \ge 1) \end{cases}$$

$$\rho_j(s) = b_j \psi_j(s) \quad (\forall j) \qquad (5.B.11)$$

$$\delta_j(s) = c_j \psi_j(s) \quad (\forall j)$$

A continuación, se sustituyen esta últimas expresiones (Ec. (5.B.11)) en las condiciones superficiales (Ecs. (5.B.4)-(5.B.6)), obteniéndose las siguientes relaciones:

$$s \to 0 \begin{cases} b_0 = -\frac{1+K}{K}a_0 \\ b_j p_j = -\frac{1+K}{K}a_{j-1}e^{-\eta_{AB}} + b_{j-1} - \frac{1+K}{K}a_j p_j \quad (j \ge 1) \\ c_j = -a_j - b_j \quad (\forall j) \end{cases}$$
(5.B.12)

a partir de las cuales, los valores de a_j , b_j y c_j pueden ser obtenidos y, con ellos, la correspondiente expresión de la respuesta corriente-potencial (Ec.(5.28)).

5.5. Fuentes y bibliografía

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. *Fundamentals and Applications*, New York, 2001.
- R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, 2010. doi:10.1142/p726.
- [3] Á. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [4] A.C. Testa, W.H. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 784–786. doi:10.1021/ja01465a007.
- [5] G.S. Alberts, I. Shain, Anal. Chem. 35 (1963) 1859–1866. doi:10.1021/ac60205a019.
- [6] H.B. Herman, A.J. Bard, J. Phys. Chem. 70 (1966) 396–404.
 doi:10.1021/j100874a013.
- [7] J. Galvez, A. Molina, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 110 (1980)
 49–68. doi:10.1016/S0022-0728(80)80364-0.
- [8] D.H. Evans, Chem. Rev. 90 (1990) 739–751. doi:10.1021/cr00103a004.
- [9] Q. Li, C. Batchelor-McAuley, N.S. Lawrence, R.S. Hartshorne, R.G. Compton, Chem. Commun. 47 (2011) 11426. doi:10.1039/c1cc14191k.
- [10] S.W. Feldberg, J. Phys. Chem. 75 (1971) 2377–2380. doi:10.1021/j100684a025.
- [11] C. Amatore, J.M. Saveant, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 85 (1977) 27–46. doi:10.1016/S0022-0728(77)80150-2.
- [12] C. Amatore, M. Gareil, J.M. Savéant, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 147 (1983) 1–38. doi:10.1016/S0022-0728(83)80054-0.
- [13] R.G. Compton, M.B.G. Pilkington, G.M. Stearn, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 84 (1988) 2155. doi:10.1039/f19888402155.
- [14] C. Amatore, O. Klymenko, I. Svir, Electrochem. Commun. 12 (2010) 1170–1173. doi:10.1016/j.elecom.2010.06.009.

- [15] D.H. Evans, Chem. Rev. 108 (2008) 2113–2144. doi:10.1021/cr0680661.
- [16] Á. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, F. Martínez-Ortiz, R.G. Compton, Electrochim. Acta. 195 (2016) 230–245. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.120.
- [17] I. Morales, Á. Molina, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1453–1460.
 doi:10.1016/j.elecom.2006.07.008.
- [18] Á. Molina, I. Morales, M. López-Tenés, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1062– 1070. doi:10.1016/j.elecom.2006.04.011.
- [19] Á. Molina, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009) 1395– 1406.
- [20] M. Lopez-Tenes, J. Gonzalez, A. Molina, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 12312– 12324. doi:10.1021/jp5025763.
- [21] F. Martínez-Ortiz, N. Zoroa, Á. Molina, C. Serna, E. Laborda, Electrochim. Acta.
 54 (2009) 1042–1055. doi:10.1016/j.electacta.2008.08.039.
- [22] F. Martínez-Ortiz, N. Zoroa, E. Laborda, A. Molina, Chem. Phys. Lett. 643 (2016)
 71–76. doi:10.1016/j.cplett.2015.11.011.
- [23] J. Koutecký, Czechoslov. J. Phys. 2 (1953) 50–54. doi:10.1007/BF01687981.
- [24] J. Koutecký, J. Čížek, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 22 (1957) 914–928.
 doi:10.1135/cccc19570914.
- [25] A.A.A.M. Brinkman, J.M. Los, J. Electroanal. Chem. 7 (1964) 171–183. doi:10.1016/0022-0728(64)80010-3.

Capítulo 6. Estudio de Reacciones Químicas acopladas a transferencias de carga mediante Espectroelectroquímica Visible-UV

6.1. Introducción

Al estudiar sistemas electroquímicos es frecuente encontrar que las especies electroactivas están involucradas en reacción químicas homogéneas [1–3]. Este hecho conlleva la necesidad de determinar adecuadamente el mecanismo de reacción para poder analizar correctamente la correspondiente respuesta electroquímica y estimar las constantes cinéticas y de equilibrio. En este contexto, la monitorización de las especies involucradas mediante técnicas espectroscópicas puede ser muy útil, destacando especialmente en situaciones en las que la respuesta corriente-potencial no aporta (o es difícil de inferir) información sobre las características fisicoquímicas de los procesos involucrados (por ejemplo, reacciones cruzadas de comproporcionación/desproporción), cuando el mecanismo es muy complejo y presenta múltiples parámetros y especies a determinar, o cuando se originan especies *in situ* inestables y fotoactivas, permitiendo su identificación (e incluso su caracterización)[4–8].

La alteración de los perfiles de concentración de especies fotoactivas incitada por el proceso electródico asociado está evidentemente reflejada en la señal espectroelectroquímica (SEC, abreviación de la palabra inglesa *spectroelectrochemistry*) [7,9]. De este modo, es necesario obtener expresiones matemáticas para estos perfiles con el fin de poder establecer relaciones analíticas entre las respuestas absortométricas y los procesos fisicoquímicos involucrados en el sistema (como son el transporte de materia, la propia transferencia de carga interfacial o los procesos químicos homogéneos). A la hora de obtener expresiones que relacionen la señal SEC con los parámetros a determinar, hay que considerar las condiciones de trabajo en las que el haz incide en la superficie del electrodo de trabajo (Esquema 6.I) [4,10,11]. Así, sin considerar las configuraciones relativas a reflexión-refracción₇ se distinguen dos modalidades de trabajo:

La configuración normal (ver Esquema 6.I.a), en la que el haz de luz incide en la dirección *normal* a la superficie de un electrodo ópticamente transparente (OTE, de las siglas en inglés *optically transparent electrode*) situado en el plano *yz*. En esta modalidad, si se considera la utilización de un macroelectrodo (difusión

lineal), la respuesta SEC es proporcional a la integral del perfil de concentración $(c_i^{[m]})$ en la dirección perpendicular a la superficie (*x*, ver Refs. [12,13]):

$$A_{i,N}^{[m]}(\lambda,t) = \varepsilon_i \int_{0}^{L} c_i^{[m]} dx; \ m = 1, 2, ..., p$$
(6.1)

donde ε_i es el coeficiente de extinción molar de la especie *i*, *L* es el camino óptico.

 El modo paralelo (ver Esquema 6.I.b), en el que el haz de luz se incide paralelo a la superficie del electrodo, la absorbancia no es directamente proporcional a la integración del perfil sino que está relacionado con el mismo mediante la integral de una expresión más compleja (ver Refs. [4,10]):

$$A_{i,p}^{[m]}(\lambda,t) = \log\left(\frac{w}{\int_{0}^{w} 10^{-\varepsilon_{i}L c_{i}^{[m]}} dx}\right); \ m = 1, 2, ..., p$$
(6.2)

donde w se corresponde con la anchura del haz de luz incidente. Esta configuración aporta dos grandes ventajas. Primero, una mayor sensibilidad al aumentar el camino óptico *efectivo* y, al incidir la luz con un espesor estrecho (del orden de las micras), permite seleccionar la región 'perturbada' a estudiar.



Esquema 6.I. Configuraciones de trabajo en espectroelectroquímica Vis-UV: **a**) modalidad normal y **b**) paralela. OTE: Electrodo ópticamente transparente. WE: Electrodo de trabajo.

En estudios previos se han deducido expresiones analíticas para la señal espectroelectroquímica correspondientes a una transferencia simple (mecanismo E, ver Ec.(6.3)) y al mecanismo Catalítico de pseudoprimer orden químicamente irreversible (ver Ec.(6.13)) [4,10,13,14].

En este capítulo se considera el estudio de diferentes mecanismos de reacción mediante el acoplamiento de técnicas electroquímicas a la espectroscopia visibleultravioleta (Vis-UV), tanto en la modalidad normal como paralela [4,15]. Concretamente, se aborda el estudio de los mecanismos E, Catalítico y CEC. Así, se deducen expresiones analíticas simples y compactas para los perfiles de concentración y para las correspondientes respuestas absortométricas, válidas para técnicas de un pulso de potencial y, en los casos de los mecanismos E y Catalítico, también para técnicas de multipulso a partir de las que se proponen protocolos para la determinación de parámetros de interés (coeficientes de difusión, constantes químicas cinéticas y/o termodinámicas). Además, se analizan las ventajas e inconvenientes de las dos modalidades de trabajo (configuración normal y paralela), enfatizando la versatilidad de las medidas en paralelo que, a pesar de ser más difíciles de obtener experimentalmente, permiten el análisis directo de la magnitud de la capa de difusión y de reacción.

6.2. Teoría

En esta sección se presentan las soluciones analíticas obtenidas para los perfiles de concentración y la correspondiente respuesta absortométrica en modo normal asociadas a las diferentes especies involucradas en tres mecanismos de transferencia de carga anteriormente mencionados: transferencia simple (mecanismo E), catalítico de (pseudo)primer orden (Cat.) y mecanismo CEC.

6.2.1. Mecanismo E con coeficientes de difusión diferentes

En esta subsección, se considera el estudio de una transferencia electrónica simple reversible donde las especies electroactivas se encuentran en disolución y pueden tener distintos coeficientes de difusión:

$$\mathbf{O} + \mathbf{e}^{-} \underbrace{\mathbf{E}^{\mathbf{O}'}}_{\mathbf{K}} \mathbf{R}$$
(6.3)

las expresiones correspondientes a los perfiles de concentración de las especies participantes (O y R) cuando se aplica una secuencia de potenciales sucesivos ($E^{[1]}$, $E^{[2]}$, ..., $E^{[p]}$) de igual duración (τ) sobre un macroelectrodo, si se supone que sólo la especie O se encuentra inicialmente presente en disolución, al aplicar el potencial $E^{[p]}$ vienen dadas por:

$$c_{O}^{[p]E}(x,t) = c_{O}^{*}\left[1 - Z_{1}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{O}p\tau}}\right) - \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{O}(p-m+1)\tau}}\right)\right] \quad (6.4)$$

$$c_{R}^{[p],E}(x,t) = \gamma c_{O}^{*} \left[Z_{1}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{R}p\tau}}\right) + \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{R}(p-m+1)\tau}}\right) \right]$$
(6.5)

donde $\gamma = \sqrt{D_o / D_R}$ y

$$Z_{1}^{E} = \frac{1}{1 + \gamma e^{\eta^{[1]}}}$$

$$Z_{m}^{E} = \frac{1}{1 + \gamma e^{\eta^{[m]}}} - \frac{1}{1 + \gamma e^{\eta^{[m-1]}}}; m = 2, 3...$$
(6.6)

siendo

$$\eta^{[m]} = \frac{F}{RT} \left(E^{[m]} - E^{0'} \right); \ m = 1, 2, \dots p$$
(6.7)

A partir de estas ecuaciones (Ecs.(6.4)-(6.7)) y teniendo en cuenta la ecuación general que relaciona la absorbancia de una especie con su perfil de concentración en la modalidad normal (ver Ec. (6.1)), las respuestas absortométricas de las especies electroactivas en esta configuración normal de trabajo para cualquier secuencia de pulsos de potenciales vienen dadas al aplicar el pulso $E^{[p]}$ por:

$$A_{O,N}^{[p],E}(t) = \varepsilon_{O} c_{O}^{*} \left(L - \left(2\sqrt{\frac{D_{O}}{\pi}} \right) \left(Z_{1}^{E} \sqrt{p\tau} + \frac{1}{\gamma} \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{E} \sqrt{(p-m+1)\tau} \right) \right)$$
(6.8)

$$A_{R,N}^{[p],E}(t) = \varepsilon_R c_O^* \left(2\sqrt{\frac{D_O}{\pi}} \right) \left(Z_1^E \sqrt{p\tau} + \frac{1}{\gamma} \sum_{m=2}^p Z_m^E \sqrt{(p-m+1)\tau} \right)$$
(6.9)

donde ε_0 y ε_R son los coeficientes de extinción molar de las especies O y R, L es la el camino óptico y Z_1^E y Z_m^E están definidos en Ec. (6.6). Conviene resaltar que la Ec. (6.9) está directamente relacionada con la carga convertida en este mecanismo E (ver Ref. [4,13,16]). Además, a partir de la Ec. (6.8), se deduce que el empleo de la señal SEC en modo normal de la especie O es menos adecuada para apreciar cambios en la región perturbada que la correspondiente a la especie R, ya que al estar esta especie inicialmente

presente, el factor relativo al seno de la disolución ($\epsilon_0 c_0^* L$) puede enmascarar estas alteraciones.

Por otro lado, dado que la concentración total de especie electroactiva se mantiene constante en cualquier punto de la disolución e instante de tiempo [1,3,17]:

$$c_{T}^{[m]}(x,t) = c_{O}^{[m]}(x,t) + c_{R}^{[m]}(x,t) = c_{O}^{*}; \begin{cases} \forall (x,t) \\ m = 1, 2, ..., p \end{cases}$$
(6.10)

se cumple la siguiente relación entre las respuestas absortométricas de las especies electroactivas O y R en cualquier instante de tiempo del experimento:

$$\frac{A_{O,N}^{[m],E}}{\varepsilon_{O}Lc_{O}^{*}} + \frac{A_{R,N}^{[m],E}}{\varepsilon_{R}Lc_{O}^{*}} = 1; \ m = 1, 2, ..., p$$
(6.11)

Las técnicas electroquímicas más utilizadas en espectroelectroquímica son la cronoamperometría y la voltamperometría cíclica. Así, si se considera la utilización de la cronoamperometría de doble pulso (DPC, de las siglas en inglés *double potential chronoamperometry*) en condiciones de corriente límite, las correspondientes respuestas cronoabsortométricas de la especie R se pueden calcular a partir de la Ec. (6.9), haciendo $e^{\eta^{[1]}} \rightarrow 0$ y *m*=1 para deducir la expresión del primer pulso $(A_{R,N}^{[1],E-Lim})$, y $e^{\eta^{[2]}} \rightarrow \infty$ y *m*=2 para obtener la expresión del segundo pulso $(A_{R,N}^{[2],E-Lim})$,

$$\frac{A_{R,N}^{[1],E-DPC}(t_{1})}{\varepsilon_{R}c_{0}^{*}} = 2\sqrt{\frac{D_{0}}{\pi}}\sqrt{t_{1}}; \qquad 0 < t_{1} \le \tau$$

$$\frac{A_{R,N}^{[2],E-DPC}(\tau + t_{2})}{\varepsilon_{R}c_{0}^{*}} = 2\sqrt{\frac{D_{0}}{\pi}}\left(\sqrt{(\tau + t_{2})} - \sqrt{t_{2}}\right); \quad 0 < t_{2} \le \tau$$
(6.12)

expresiones equivalentes a las de referencias anteriores [4,13]. De la Ec.(6.12) se deduce claramente que, cuando la especie R no está inicialmente presente, sus correspondientes respuestas absortométricas DPC en modo normal ($A_{R,N}^{[1],E-Lim}$ y $A_{R,N}^{[2],E-Lim}$) no son sensibles al valor de D_R. Este comportamiento es análogo al observado para las correspondientes respuestas cronoamperométricas ($I_{l,c}^{[1]}$ y $I_{l,a}^{[2]}$, ver Refs. [3,18] y Fig. 6.2).

Con respecto a la respuesta absortométrica en voltamperometría cíclica, esta puede ser calculada a partir de las Ecs. (6.1) y (6.4)-(6.7), considerando la correspondiente secuencia de potenciales indicada en el Capítulo 2 (Ecs. (2.23)-(2.24)).

Finalmente, las correspondientes respuestas voltabsortométricas en configuración paralela $(A_{i,P}^{[m]})$ se calculan por integración numérica sustituyendo las expresiones obtenidas para los perfiles de concentración (Ecs. (6.4)-(6.7)) en la Ec.(6.2) [4,10,19].

6.2.2. Mecanismo Catalítico

A continuación, se estudia el mecanismo catalítico en que el reactivo de una transferencia electródica reversible es regenerado en disolución por una reacción química de (pseudo)primer orden:

$$O + e^{-} \xleftarrow{E^{0}} R$$

$$R(+Y) \xleftarrow{k_{1}} O(+Z)$$
(6.13)

Este proceso ha sido previamente estudiado en el Capítulo 3, teniendo en cuenta también posibles limitaciones relativas a la cinética electródica. En el Apéndice 6.A se plantea el problema y se resuelve mediante el método de la transformada de Laplace (ver también Ref. [1,3,20]), obteniendo soluciones compactas, explícitas y simples para los perfiles de concentración (Ecs. (6.15)-(6.18)).

6.2.2.1. Soluciones para los perfiles de concentración

Si se considera la aplicación de una secuencia de potenciales $(E^{[1]}, E^{[2]}, ..., E^{[p]})$ de igual duración (τ) sobre un electrodo plano, a partir de la solución de la variable $\phi^{[m],Cat}$ (ver Ecs. (6.A.8) - (6.A.10) del Apéndice 6.A) y teniendo en cuenta las relaciones entre esta variable y los perfiles de concentración de las especies electroactivas,

$$c_{O}^{[m],Cat}(x,t) = \frac{c_{T}^{*} - \phi^{[m]}(x,t)}{1+K} \\ c_{R}^{[m],Cat}(x,t) = \frac{K c_{T}^{*} + \phi^{[m]}(x,t)}{1+K} \end{cases} m = 1, 2, ..., p$$
(6.14)

las correspondientes expresiones para los perfiles de concentración de las especies O y R, al aplicar el potencial $E^{[p]}$ ($c_{O,Cat}^{[p]}$ y $c_{R,Cat}^{[p]}$), vienen dados por:

$$c_{O}^{[p],Cat}(x,t) = \frac{c_{T}^{*}}{1+K} \left[1 - Z_{I}^{Cat} f_{Cat}(x,m\tau) - \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{Cat} f_{Cat}(x,(p-m+1)\tau) \right]$$
(6.15)

$$c_{R}^{[p],Cat}(x,t) = \frac{c_{T}^{*}}{1+K} \left[Z_{1}^{Cat} f_{Cat}(x,p\tau) + \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{Cat} f_{Cat}(x,(p-m+1)\tau) \right]$$
(6.16)

donde κ es la suma de las constantes cinéticas de (pseudo)primer orden ($\kappa = k_1 + k_2$), t es el tiempo (t= (p-m+1) τ , para $p \ge m > 1$), f_{Cat} (x, t) viene dado por

$$f_{Cat}(x,t) = \frac{1}{2} \left[e^{\left(-x\sqrt{\frac{\kappa}{D}}\right)} erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{\kappa t}\right) + e^{\left(x\sqrt{\frac{\kappa}{D}}\right)} erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\kappa t}\right) \right]$$
(6.17)

 $y \, Z_{l}^{Cat} \, y \, \, Z_{m}^{Cat} \left(\, m > 1 \right) \,$ vienen definidos por

$$Z_{1}^{Cat} = \frac{1 - K e^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}}$$

$$Z_{m}^{Cat} = \left(\frac{1 - K e^{\eta^{[m]}}}{1 + e^{\eta^{[m]}}} - \frac{1 - K e^{\eta^{[m-1]}}}{1 + e^{\eta^{[m-1]}}}\right); m > 1$$
(6.18)

Los valores de $c_0^{[m],Cat}$ y $c_R^{[m],Cat}$ en la superficie del electrodo se deducen fácilmente, haciendo x=0 en las expresiones (6.15)-(6.17):

$$c_{O}^{[m],Cat}(0,t) = c_{T}^{*} \frac{e^{\eta^{[m]}}}{1 + e^{\eta^{[m]}}}; m = 1, 2, ..., p$$
(6.19)

$$c_{\rm R}^{[m],Cat}\left(0,t\right) = \frac{c_{\rm T}^{*}}{1+e^{\eta^{[m]}}}; m = 1,2,...,p$$
(6.20)

Además, la concentración total de especie electroactiva se mantiene constante en cualquier instante de tiempo y punto de la disolución (ver Ecs. (6.15)-(6.20)):

$$c_{T}^{[m]}(x,t) = c_{O}^{[m]}(x,t) + c_{R}^{[m]}(x,t) = c_{T}^{*}; \begin{cases} \forall (x,t) \\ m = 1, 2, ..., p \end{cases}$$
(6.21)

6.2.2.2. Soluciones para la respuesta absortométrica

Conocidas las soluciones de los perfiles de concentración (Ecs. (6.15)-(6.18)), se pueden hallar expresiones para la respuesta espectroelectroquímica en la modalidad normal (Ec.(6.1)) o calcular numéricamente la correspondiente al modo paralelo (Ec. (6.2)). Así, considerando la configuración de trabajo normal, las respuestas absortométricas de las especies participantes ($A_{i,N}^{[m],Cat}$, $i \equiv O \circ R$) al aplicar el potencial *p* pueden ser deducidas sustituyendo las Ecs. (6.15)-(6.20) en Ec. (6.1):

$$A_{O,N}^{[p],Cat}(\lambda,t) = \frac{\varepsilon_{O}c_{T}}{1+K} \Big[L - Z_{1}^{Cat} F_{Cat}(p\tau) - \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{Cat} F_{Cat}((p-m+1)\tau) \Big]$$
(6.22)

$$A_{R,N}^{[p],Cat}(\lambda,t) = \frac{\varepsilon_R c_T}{1+K} \left(KL + Z_1^{Cat} F_{Cat}(p\tau) + \sum_{m=2}^p Z_m^{Cat} F_{Cat}((p-m+1)\tau) \right)$$
(6.23)

donde F(t) es la función integrada de f_{Cat} (Ec. (6.17)):

$$F_{Cat}(t) = \sqrt{\frac{D}{\kappa}} erf\sqrt{\kappa t}$$
(6.24)

Obsérvese que, como la concentración total de especies O y R es constante (Ec. (6.21)), se cumple la siguiente relación entre las respuestas absortométricas en modo normal al aplicar un potencial $E^{[m]}$, la cual es análoga a la Ec.(6.11) para una transferencia de carga simple reversible:

$$\frac{A_{0,N}^{[m],Cat}}{\varepsilon_0 L c_T^*} + \frac{A_{R,N}^{[m],Cat}}{\varepsilon_R L c_T^*} = 1; \ m = 1, 2, ..., p$$
(6.25)

Si se consideran cinéticas catalíticas suficientemente rápidas ($\sqrt{\kappa t} > 2$, [3,19,21]) para las que se satisfaga la condición $F_{Cat}(t) \rightarrow \sqrt{D/\kappa}$ (es decir, erf $(\sqrt{\kappa t}) \approx 1$), se obtiene una respuesta estacionaria (*SS*). En estas condiciones, las ecuaciones (6.22)-(6.24) se simplifican a:

$$A_{O,N}^{[p],SS,Cat} = \frac{\varepsilon_O c_T^*}{1+K} \left(L - \sqrt{\frac{D}{\kappa}} \left(Z_1^{Cat} + \sum_{m=2}^p Z_m^{Cat} \right) \right)$$
(6.26)

$$\mathbf{A}_{\mathrm{R},\mathrm{N}}^{[p],\mathrm{SS,Cat}} = \frac{\varepsilon_{\mathrm{R}} c_{\mathrm{T}}^{*}}{1+\mathrm{K}} \left(\mathrm{KL} + \sqrt{\frac{\mathrm{D}}{\kappa}} \left(Z_{1}^{\mathrm{Cat}} + \sum_{\mathrm{m=2}}^{\mathrm{p}} Z_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Cat}} \right) \right)$$
(6.27)

Considerando la utilización de DPC en corriente límite, las respuestas cronoabsortométricas de la especie R correspondientes a la aplicación del primer $\left(A_{R,N}^{[1],Cat-DPC}\right)$ y del segundo pulso $\left(A_{R,N}^{[2],Cat-DPC}\right)$ vienen dadas por:

$$A_{R,N}^{[1],Cat-DPC} = \frac{\varepsilon_R c_T^*}{1 + K_{cat}} \left(KL + \sqrt{\frac{D}{\kappa}} erf \sqrt{\kappa t} \right)$$

$$A_{R,N}^{[2],Cat-DPC} = \frac{\varepsilon_R c_T^*}{1 + K_{cat}} \left[KL + \sqrt{\frac{D}{\kappa}} \left(erf \sqrt{\kappa (\tau_1 + t_2)} - (1 + K) erf \sqrt{\kappa t_2} \right) \right]$$
(6.28)

las cuales se transforman en las deducidas previamente para el caso particular de un mecanismo catalítico químicamente irreversible, haciendo $K \rightarrow 0$ (ver Ref. [20,22]). Las expresiones para las respuestas absortométricas relativas a la especie oxidada se obtienen inmediatamente considerando las Ecs. (6.25) y (6.28). A partir de estas ecuaciones (Ecs. (6.23)-(6.24) y (6.28)), se deduce que, cuando la reacción química es reversible ($K \neq 0$), los efectos cinéticos pueden estar enmascarados ($KL \gg \sqrt{D/\kappa}$, de modo que $A_{R,N}^{[2],Cat-DPC} \approx (\epsilon_R c_T KL)/(1+K) \approx cte$). Esto pone de manifiesto que la respuesta absortométrica en modo normal sólo es sensible a la cinética química cuando la reacción química es irreversible ($K \rightarrow 0$, ver Fig. 6.6).

Análogamente a lo indicado en la sección anterior (Sección 6.2.1), la respuesta voltabsortométrica cíclica en modo normal puede ser deducida sustituyendo las Ecs. (2.23)-(2.24) y (6.22)-(6.24) en la Ec.(6.1), y las diferentes respuestas absortométricas en la configuración paralela se pueden calcular por integración numérica sustituyendo las soluciones para los perfiles de concentración (Ecs. (6.15)–(6.18)) en la Ec. (6.2).

6.2.3. Mecanismo CEC

En esta subsección se considera el estudio del siguiente mecanismo de reacción (mecanismo CEC) donde tanto el reactivo como el producto de la reacción de una transferencia de carga reversible están involucrados en reacciones químicas en disolución:

$$Z \xrightarrow[k_1]{k_2} O ; K = c_Z^* / c_O^* = k_2 / k_1$$

$$O + e^- \xleftarrow{R}; E^{0'}$$

$$R \xrightarrow[k'_1]{k'_2} Z' ; K' = c_R^* / c_Z^* = k'_2 / k'_1$$
(6.29)

A diferencia de los mecanismos anteriores, este mecanismo (CEC) no ha sido descrito previamente en esta Tesis, por lo que primero se expone el planteamiento y la resolución de este problema, y, posteriormente, se deducen las expresiones analíticas para los perfiles de concentración y las respuestas absortométricas en modo normal de las diferentes especies participantes. Para ello, se considera la aplicación del tratamiento del estado estacionario cinético (*kss*, ver Sección 3.2.1 de Capítulo 3) con el método de los parámetros adimensionales y, posteriormente, la utilización del tratamiento del estado estacionario cinético-difusivo (*dkss*, ver Sección 4.2.1 de Capítulo 4), con el fin de obtener soluciones analíticas explícitas, sencillas y compactas para los perfiles de concentración de las especies involucradas y sus correspondientes repuestas SEC.

6.2.3.1. Planteamiento del problema

Asumiendo el estudio del mecanismo CEC (ver Ec.(6.29)) en condiciones en las que el transporte de materia tiene lugar por difusión lineal, al aplicar un potencial constante (*E*), el sistema de ecuaciones diferenciales que describe la evolución de los perfiles de concentración de las diferentes especies ($c_i(x,t)$, $i = Z, O, R \ o Z'$) con el tiempo viene dado por:

$$\frac{\partial c_{z}}{\partial t} = D \frac{\partial^{2} c_{z}}{\partial x^{2}} - k_{1} c_{z} + k_{2} c_{o}$$

$$\frac{\partial c_{o}}{\partial t} = D \frac{\partial^{2} c_{o}}{\partial x^{2}} + k_{1} c_{z} - k_{2} c_{o}$$

$$\frac{\partial c_{R}}{\partial t} = D' \frac{\partial^{2} c_{R}}{\partial x^{2}} - k_{1}' c_{R} + k_{2}' c_{z'}$$

$$\frac{\partial c_{z'}}{\partial t} = D' \frac{\partial^{2} c_{z'}}{\partial x^{2}} + k_{1}' c_{R} - k_{2}' c_{z'}$$
(6.30)

cuyas soluciones obedecen las siguientes condiciones de contorno, en las que se considera que inicialmente sólo están presentes las especies oxidadas presentes (O y Z):

$$\begin{array}{c} t = 0, \, x > 0 \\ t > 0, \, x \to \infty \end{array} : \begin{array}{c} c_{0}(\infty) = c_{0}^{*} \, , \quad c_{Z}(\infty) = c_{Z}^{*} \\ c_{R}(\infty) = 0 \, , \quad c_{Z'}(\infty) = 0 \end{array} \right\}$$
(6.31)

$$t > 0, x = 0: \begin{cases} D\left(\frac{\partial c_{0}}{\partial x}\right)_{x=0} = -D'\left(\frac{\partial c_{R}}{\partial x}\right)_{x=0} \\ \left(\frac{\partial c_{Z}}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial c_{Z'}}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \\ c_{0}(0,t) = c_{R}(0,t)e^{\eta} \end{cases}$$
(6.32)

D y D' son los coeficientes de difusión de las especies oxidadas (O y Z) y reducidas (R y Z'), respectivamente, y η ha sido definido previamente (ver Ec.(6.7)).

6.2.3.2. Resolución del problema. Perfiles de concentración y respuestas absortométricas

Para la resolución analítica del problema descrito por las Ecs. (6.30)–(6.32), resulta muy conveniente introducir las siguientes funciones:

$$\left. \begin{array}{c} \zeta = c_{\rm o} + c_{\rm z} \\ \phi = c_{\rm z} - K \, c_{\rm o} \end{array} \right\}$$
(6.33)

У

$$\zeta' = c_{R} + c_{Z'}$$

$$\phi' = c_{R} - K' c_{Z'}$$

$$(6.34)$$

de modo que las Ecs. (6.30)–(6.32) puede redefinirse en términos de estas nuevas funciones como:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \kappa \phi$$

$$\frac{\partial \zeta'}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial \phi'}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi'}{\partial x^2} - \kappa' \phi'$$
(6.35)

$$t = 0, x > 0 t > 0, x \to \infty$$

$$: \zeta(\infty) = \zeta^* = c_0^* + c_z^* \zeta'(\infty) = \phi(\infty) = \phi'(\infty) = 0$$

$$(6.36)$$

$$t > 0, x = 0: \begin{cases} \gamma^{2} \left(\frac{\partial \zeta (x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -\left(\frac{\partial \zeta' (x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \\ \left(\frac{\partial \zeta (x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{1}{K} \left(\frac{\partial \phi (x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \\ \left(\frac{\partial \zeta' (x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial \phi' (x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \\ \zeta (0,t) - \phi(0) = e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'} \right) (K' \zeta' (0,t) + \phi'(0)) \end{cases}$$
(6.37)

con

$$\begin{aligned} \kappa &= k_1 + k_2 \\ \kappa' &= k_1' + k_2' \end{aligned} \tag{6.38}$$

У

$$\gamma = \sqrt{D/D'} \tag{6.39}$$

A continuación, se considera la resolución del problema aplicando tanto el tratamiento del estado estacionario cinético a través del método de los parámetros adimensionales (ver Apéndice 6.B y sección 6.2.3.2.I), como el tratamiento del estado estacionario cinético-difusivo (ver sección 6.2.3.2.II) que permite obtener soluciones compactas.

6.2.3.2.I. Soluciones obtenidas mediante la aproximación del estado estacionario cinético (*kss*).

En base a las consideraciones discutidas en la Sección 3.2.1 del Capítulo 3, se asume que las variables $\phi \ y \ \phi'$ asociadas a la perturbación del correspondiente equilibrio químico son independientes del tiempo (ver Ref. [3,21,23]). Así, siguiendo el procedimiento descrito en el Apéndice 6.B en el que se aplica el método de los parámetros adimensionales, se deducen las siguientes soluciones para las nuevas funciones (ζ , ζ' , $\phi y \phi'$):

$$\zeta^{CEC,kss}(x,t) = \zeta^* + \frac{\zeta^*}{1 + K'\gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^j \chi^j_{CEC}}{\prod_{l=1}^j p_l} \sum_{m=0}^{\infty} \left(d_{j,m} - p_j e_{j,m} s \right) s^m \right\}$$
(6.40)

$$\zeta'^{CEC,kss}(x,t) = -\gamma \frac{\zeta^*}{1 + K'\gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^j \chi_{CEC}^j}{\prod_{l=1}^j p_l} \sum_{m=0}^{\infty} \left(d_{j,m} - p_j e_{j,m} s' \right) s'^m \right\}$$
(6.41)

$$\phi^{CEC,kss}\left(x\right) = K \frac{\delta_r}{\delta_d} \frac{\zeta^*}{1 + K' \gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} F\left(\chi_{CEC}\right) \exp\left(-\frac{x}{\delta_r}\right)$$
(6.42)

$$\phi'^{CEC,kss}(x) = \left(\frac{\delta'_r}{\delta'_d}\right) \gamma \frac{\zeta^*}{1 + K' \gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} F(\chi_{CEC}) \exp\left(-\frac{x}{\delta'_r}\right)$$
(6.43)

donde F(x) viene dado por,

$$F(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j x^{j+1}}{\prod_{l=0}^j p_l} = \sqrt{\pi} \frac{x}{2} \exp\left(\frac{x}{2}\right)^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2}\right)$$
(6.44)

 $\chi_{\text{CEC}}\,$ se corresponde con

$$\chi_{\text{CEC}} = 2\sqrt{\kappa t} \left(\frac{1+K' \gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)}{K + \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa'}} \gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} \right)$$
(6.45)

los coeficientes $d_{j,m}$, $e_{j,m}$ y p_j vienen definidos por

$$d_{j,0} = 1; \ d_{j,m+2} = d_{j,m} \frac{2(j-m)}{(m+1)(m+2)}$$

$$e_{j,0} = 1; \ e_{j,m+2} = e_{j,m} \frac{2(j-m-1)}{(m+2)(m+3)}$$

$$p_{j} = \frac{2\Gamma\left(1 + \frac{j}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1+j}{2}\right)}$$
(6.46)
(6.47)

siendo $p_0 = 2/\sqrt{\pi}$ y $p_j p_{j+1} = 2(j+1)$, δ_r y δ'_r los espesores de las capas de reacción lineales (ver Sección 3.2.1 de Capítulo 3 y Ref. [24]),

$$\delta_r = \sqrt{D/\kappa}; \ \delta'_r = \sqrt{D'/\kappa'} \tag{6.48}$$

y δ_d y δ'_d los correspondientes espesores de las capas de difusión lineales (ver Sección 2.2.2 de Capítulo 2 y Ref. [25])

$$\delta_d = \sqrt{\pi D t} , \, \delta_d' = \sqrt{\pi D' t} \tag{6.49}$$

Los perfiles de concentración de las especies involucradas (Z, O, R y Z') pueden ser deducidos sustituyendo las ecuaciones (6.40)-(6.47) en las siguientes relaciones:

$$c_{\rm Z}^{\rm CEC}\left(\mathbf{x}, \mathbf{t}\right) = \frac{K\zeta + \phi}{1 + K} \tag{6.50}$$

$$c_{\rm O}^{\rm CEC}\left({\rm x},{\rm t}\right) = \frac{\zeta - \phi}{1 + {\rm K}} \tag{6.51}$$

$$c_{\rm R}^{\rm CEC}\left(\mathbf{x}, \mathbf{t}\right) = \frac{K' \zeta' + \phi'}{1 + K'} \tag{6.52}$$

$$c_{Z}^{\text{CEC}}\left(\mathbf{x},\mathbf{t}\right) = \frac{\zeta' - \phi'}{1 + \mathbf{K}'} \tag{6.53}$$

y, posteriormente, introduciendo las Ecs.(6.40)–(6.47) y (6.50)-(6.53) en la Ec. (6.1), se pueden obtener las siguientes expresiones para las respuestas absortométricas en configuración normal de las diferentes especies:

$$\frac{A_{Z,N}^{CEC,kss}}{\varepsilon_{Z}\zeta^{*}\delta_{d}} = \frac{K}{1+K} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{1+K'\gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^{j} \chi_{CEC}^{j}}{\prod_{l=1}^{j} p_{l}} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{d_{j,m}}{m+1} - \frac{e_{j,m}}{m+2} p_{j} \frac{L}{2\sqrt{Dt}} \right) \left(\frac{L}{2\sqrt{Dt}} \right)^{m+1} \right\} + \frac{L}{\delta_{d}} + \left(\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} \right)^{2} \frac{1}{1+K'\gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'} \right)} F(\chi_{CEC}) \right\}$$
(6.54)

$$\frac{A_{O,N}^{CEC,kss}}{\varepsilon_{O}\zeta^{*}\delta_{d}} = \frac{1}{1+K} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{1+K'\gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^{j} \chi_{CEC}^{j}}{\prod_{l=1}^{j} p_{l}} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{d_{j,m}}{m+1} - \frac{e_{j,m}}{m+2} p_{j} \frac{L}{2\sqrt{Dt}} \right) \left(\frac{L}{2\sqrt{Dt}} \right)^{m+l} \right\} + \frac{L}{\delta_{d}} - K \left(\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} \right)^{2} \frac{1}{1+K'\gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} F(\chi_{CEC}) \right\}$$
(6.55)

$$\frac{A_{R,N}^{CEC,kss}}{\varepsilon_{R}\zeta^{*}\delta_{d}^{'}} = \frac{\gamma}{1+K^{'}} \left\{ -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{K^{'}}{1+K^{'}\gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K^{'}}\right)} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^{j} \chi_{CEC}^{j}}{\prod_{l=1}^{j} p_{l}} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{d_{j,m}}{m+1} - \frac{e_{j,m}}{m+2} p_{j} \frac{L}{2\sqrt{D't}} \right) \left(\frac{L}{2\sqrt{D't}} \right)^{m+l} \right\} + \left(\frac{\delta_{r}^{'}}{\delta_{d}^{'}} \right)^{2} \frac{1}{1+K^{'}\gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K^{'}}\right)} F(\chi_{CEC}) \right\}$$
(6.56)

$$\frac{A_{Z,N}^{CEC,kss}}{\varepsilon_{Z'}\zeta^{*}\delta_{d}} = \frac{\gamma}{1+K'} \left\{ -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{1+K'\gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} \sum_{j=l}^{\infty} \left(\frac{(-1)^{j} \chi_{CEC}^{j}}{\prod_{l=1}^{j} p_{l}} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{d_{j,m}}{m+1} - \frac{e_{j,m}}{m+2} p_{j} \frac{L}{2\sqrt{D't}} \right) \left(\frac{L}{2\sqrt{D't}} \right)^{m+l} \right\} - \left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} \right)^{2} \frac{1}{1+K'\gamma e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} F(\chi_{CEC}) \right\}$$
(6.57)

Es importante resaltar que, si se satisface que $L/2\sqrt{D^{\circ}t} > 2$ (como ocurre generalmente), el valor del sumatorio del contador *m* no varía significativamente, pudiendo ser reemplazado por el valor de 2 sin comprometer la precisión de los resultados.

6.2.3.2.II. Soluciones obtenidas aplicando el tratamiento del estado estacionario cinético-difusivo (*dkss*).

En situaciones en las que la cinética química es relativamente rápida (de modo que se cumpla que $2\sqrt{\kappa t} / K > 10$, $\kappa' t > 6$), la aproximación del estado estacionario cinéticodifusivo (*dkss*) se puede aplicar con el fin de obtener expresiones más simples y compactas para los perfiles de concentración y, por tanto, para las correspondientes respuestas absortométricas [3,21,23]. Análogamente a lo descrito en la Sección 4.2.1 del Capítulo 4, en el tratamiento *dkss* se considera también que las soluciones de las variables ϕ y ϕ' son independientes del tiempo (ver Ecs.(6.B.1) y (6.B.2) de Apéndice 6.B) y, adicionalmente, se asume que las expresiones para las pseudoespecies ζ^{dkss} y ζ'^{dkss} son equivalentes a las de una especie sometida exclusivamente a difusión (ver Ec. (4.33) de Capítulo 4). Así, siguiendo un procedimiento análogo al descrito en Sección 4.2.2 del Capítulo 4, se pueden obtener los valores superficiales de estas nuevas variables (ϕ , ϕ' , ζ^{dkss} y ζ'^{dkss} y ζ'^{dkss} y ζ'^{dkss} on equivalente concentración de las especies involucradas (Z, O, R y Z') se deducen sustituyendo las expresiones de ϕ , ϕ' , ζ^{dkss} y ζ'^{dkss} en las relaciones dadas en Ecs. (6.50)-(6.53) :

$$c_{Z}^{\text{CEC,dkss}}\left(\mathbf{x},\mathbf{t}\right) = \zeta^{*} \frac{K}{1+K} \left\{ 1 - \left(\frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\mathrm{Dt}}}\right) - \frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} \exp\left(-\frac{x}{\delta_{r}}\right)}{1 + K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)} \right) \right\}$$
(6.58)

$$c_{\rm o}^{\rm CEC,dkss}\left(\mathbf{x},\mathbf{t}\right) = \frac{\zeta^*}{1+K} \left\{ 1 - \left(\frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\operatorname{Dt}}}\right) + K\frac{\delta_{\rm r}}{\delta_{\rm d}} \exp\left(-\frac{x}{\delta_{\rm r}}\right)}{1+K\frac{\delta_{\rm r}}{\delta_{\rm d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{\rm r}'}{\delta_{\rm d}'} + K'\right)} \right) \right\}$$
(6.59)

$$c_{\rm R}^{\rm CEC,dkss} = \frac{\zeta^*}{1+K'} \gamma \left\{ \frac{K' \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D't}}\right) + \frac{\delta_{\rm r}'}{\delta_{\rm d}'} \exp\left(-\frac{x}{\delta_{\rm r}'}\right)}{1+K\frac{\delta_{\rm r}}{\delta_{\rm d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right) \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta_{\rm r}'}{\delta_{\rm d}'} + K'\right)} \right\}$$
(6.60)

$$c_{Z'}^{CEC,dkss} = \frac{\zeta^{*}}{1+K'} \gamma \left\{ \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D't}}\right) - \frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} \exp\left(-\frac{x}{\delta_{r}'}\right)}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)} \right\}$$
(6.61)

y, sustituyendo estas expresiones (Ecs.(6.58)-(6.61)) en la Ec. (6.1), se puede hallar la correspondiente respuesta absortométrica asociada a cada una de las especies en configuración normal¹:

$$\frac{\mathbf{A}_{Z,N}^{\text{CEC,dkss}}}{\varepsilon_{Z} \, \zeta^{*} \, \delta_{d}} = \frac{K}{1+K} \left\{ \frac{\mathbf{L}}{\delta} - \left(\frac{\frac{2}{\pi} - \left(\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}}\right)^{2}}{1+K \frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right) \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)} \right) \right\}$$
(6.62)

$$\frac{A_{O,N}^{CEC,dkss}}{\varepsilon_{O} \zeta^{*} \delta_{d}} = \frac{1}{1+K} \left\{ \frac{L}{\delta_{d}} - \left(\frac{\frac{2}{\pi} + K \left(\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} \right)^{2}}{1+K \frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'} \right) \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K' \right)} \right) \right\}$$
(6.63)

$$\frac{A_{\rm R,N}^{\rm CEC,dkss}}{\varepsilon_{\rm R} \zeta^* \delta_{\rm d}^{'}} = \frac{\gamma}{1+K'} \left(\frac{\frac{2}{\pi} K' + \left(\frac{\delta_{\rm r}'}{\delta_{\rm d}^{'}}\right)^2}{1+K \frac{\delta_{\rm r}}{\delta_{\rm d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right) \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta_{\rm r}'}{\delta_{\rm d}^{'}} + K'\right)} \right)$$
(6.64)

 $^{^1}$ Conviene resultar que, en general, se cumple que $L >> \delta_r^{(\prime)}, \, \delta_d^{(\prime)}$.

$$\frac{A_{Z',N}^{CEC,dkss}}{\varepsilon_{Z'} \zeta^* \delta'_{d}} = \frac{\gamma}{1+K'} \left(\frac{\frac{2}{\pi} - \left(\frac{\delta'_r}{\delta'_d}\right)^2}{1+K \frac{\delta_r}{\delta'_d} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right) \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta'_r}{\delta'_d} + K'\right)} \right)$$
(6.65)

En relación a las correspondientes respuestas absortométricas en configuración paralela ($A_{i,P}^{CEC,dkss}$, $i \equiv Z, O, RoZ'$), estas se pueden calcular numéricamente sustituyendo las Ecs. (6.58)–(6.61) en la Ec.(6.2).

6.2.3.3. Casos particulares. Mecanismos CE y EC

Dada la generalidad del mecanismo CEC, las soluciones analíticas permiten discutir situaciones muy diversas correspondientes a mecanismos de reacción más simples y/o considerar que una o más especies puedan ser fotoactivas. En función de las especies que participan en equilibrios químicos homogéneos, se observan tres casos particulares:

- Mecanismo E: Cuando ninguna de las especies electroactivas reacciona químicamente (ver Ec. (6.3)). Se pueden obtener las expresiones correspondientes haciendo $K \rightarrow 0$ y K' >> 1 (equivalentes a las obtenidas en Sección 6.2.1).
- Mecanismo CE: Cuando sólo la especie O está involucrada en una reacción química:

$$Z \xleftarrow{k_1}{k_2} O \quad ; K = c_Z^{eq} / c_O^{eq} = k_2 / k_1$$

$$O + e^- \rightleftharpoons R \quad ; E^{0'} \qquad (6.66)$$

Este caso particular se puede describir haciendo K' >> 1 en las soluciones obtenidas. Así, considerando el tratamiento *dkss*, se deducen las siguientes expresiones analíticas para las correspondientes respuestas absortométricas en modo normal:

$$\frac{A_{Z,N}^{CE,dkss}(\lambda,t)}{\varepsilon_{Z} \zeta^{*} \delta_{d}} = \frac{K}{1+K} \left(\frac{L}{\delta_{d}} - \frac{\frac{2}{\pi} - \left(\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}}\right)^{2}}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + (1+K)\gamma e^{\eta}} \right)$$
(6.67)

$$\frac{A_{O,N}^{CE,dkss}(\lambda,t)}{\varepsilon_{O}\zeta^{*}\delta_{d}} = \frac{1}{1+K} \left(\frac{L}{\delta_{d}} - \frac{\frac{2}{\pi} + K\left(\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}}\right)^{2}}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + (1+K)\gamma e^{\eta}} \right)$$
(6.68)

$$\frac{A_{\rm R,N}^{\rm CE,diss}(\lambda,t)}{\varepsilon_{\rm R} \zeta^* \delta_{\rm d}^{\rm c}} = \frac{2}{\pi} \frac{\gamma}{1 + K \frac{\delta_{\rm r}}{\delta_{\rm d}} + (1 + K) \gamma e^{\eta}}$$
(6.69)

- Mecanismo EC: Cuando sólo la especie R está involucrada en una reacción química:

$$O + e^{-} \underbrace{\Longrightarrow}_{k'_{2}} R \quad ; E^{0'}$$

$$R \underbrace{\xrightarrow{k'_{1}}}_{k'_{2}} Z' \quad ; K' = c_{R}^{eq} / c_{Z'}^{eq} = k'_{2} / k'_{1} \qquad (6.70)$$

Este caso particular se puede describir haciendo $K \rightarrow 0$. Así, considerando el tratamiento *dkss*, las expresiones analíticas para las respuestas SEC en modo normal definidos por:

$$\frac{A_{O,N}^{EC,dkss}(\lambda,t)}{\varepsilon_{O}c_{O}^{*}\delta_{d}} = \frac{L}{\delta_{d}} - \frac{2}{\pi} \frac{1}{1 + \frac{\gamma e^{\eta}}{1 + K'} \left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)}$$
(6.71)
$$\frac{A_{R,N}^{EC,dkss}(\lambda,t)}{\varepsilon_{R}c_{O}^{*}\delta_{d}'} = \frac{\gamma}{1 + K'} \frac{\frac{2}{\pi}K' + \left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'}\right)^{2}}{1 + \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)}$$
(6.72)
$$\frac{2}{1 + \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)}{\frac{2}{1 + \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'}\right)^{2}}}$$

$$\frac{\mathbf{A}_{Z',\mathrm{N}}^{\mathrm{EC},\mathrm{dkss}}(\lambda,t)}{\varepsilon_{Z'} \ c_{\mathrm{O}}^{*} \ \delta_{\mathrm{d}}^{'}} = \frac{\gamma}{1+K'} \frac{\frac{-\pi}{\pi} - \left(\frac{\sigma_{\mathrm{r}}}{\delta_{\mathrm{d}}^{'}}\right)}{1+\frac{\gamma e^{\eta}}{1+K'} \left(\frac{\delta_{\mathrm{r}}^{'}}{\delta_{\mathrm{d}}^{'}} + K'\right)}$$
(6.73)

6.3. Resultados y Discusión

En esta sección se estudia la respuesta espectroelectroquímica (considerando cronoamperometría (A-t) o para voltamperometría cíclica (A-E)) para los mecanismos considerados (E, Catalítico y CEC), considerando tanto la configuración de trabajo normal como la paralela, y la correspondiente influencia de los diferentes parámetros de interés (por ejemplo, D_R en el mecanismo E o κ y K para el Catalítico) sobre estos, proponiéndose protocolos para su determinación experimental a partir de los análisis realizados.

Además, se presenta una metodología para realizar medidas en configuración paralela (ver Ref. [9]) con la que se puede evaluar directamente la evolución de los perfiles de concentración y, por tanto, estudiar los espesores de las capas de reacción y de difusión, deduciéndose expresiones explícitas para la respuesta absortometría paralela.

6.3.1. Mecanismo E. Influencia de los coeficientes de difusión

A continuación se analiza el efecto de los coeficientes de difusión sobre los perfiles de concentración de las especies oxidada y reducida, y, por tanto, sobre sus respuestas absortométricas, tanto en modo normal como en modo paralelo, de una transferencia simple, considerándose la utilización de cronoamperometrías de corriente límite y de voltamperometría cíclica.

A partir de la respuesta absortométrica en modo paralelo en las condiciones adecuadas, se lleva a cabo el seguimiento 'directo' de los perfiles de concentración y, por tanto, de la capa de difusión. A partir de los resultados obtenidos, se deduce una expresión analítica semi-empírica explícita y precisa para la respuesta absortométrica paralela (ver Sección 6.3.1.1 y Apéndice 6.C).

6.3.1.1. Perfiles de concentración y modo paralelo

Un valor añadido de las medidas espectroelectroquímicas en modo paralelo es la posibilidad de examinar la evolución del perfil y, por tanto, determinar el grado de agotamiento o de formación de especie en las inmediaciones del electrodo. Para llevar a cabo este tipo de experimentos, se puede realizar utilizando el procedimiento descrito previamente en la Ref. [9], donde se acopla un obturador móvil de anchura muy estrecha (del orden de la capa de difusión lineal o menor ($\approx 10\mu$ m)) que permite limitar la incidencia del haz en la muestra a una región muy estrecha, así como situarlo a distintas

distancias de la superficie del electrodo. Considerando este procedimiento, en la Figura 6.1 se presenta la influencia de la variación del valor del coeficiente de difusión de la especie R sobre la evolución de la respuesta absortométrica paralela normalizada $(A_{R,P}^* = A_{R,P}/(\varepsilon_R L_e))$ de esta especie con respecto a la distancia entre la superficie del electrodo y el centro del haz de luz incidente (x₀ + w/2). Se incluye también la comparativa con la correspondiente evolución de los perfiles de concentración. Concretamente, se considera la utilización de DPC en corriente límite, mostrándose en las Figuras 6.1.a y 6.1.c de los perfiles al final de la aplicación del primer pulso (E₁=-250mV) y en las Figuras 6.1.b y 6.1.d los correspondientes al final de la aplicación del segundo pulso (E₂=250mV). Además, se consideran dos anchuras del obturador móvil diferentes (w), en las Figuras 6.1.a y 6.1.b de 10 µm y en las Figuras 6.1.c y 6.1.d de 30µm.

En primer lugar, con respecto a la influencia del valor del coeficiente de difusión de la especie reducida, se aprecia que tanto los perfiles de concentración como las medidas absortométricas en paralelo son claramente sensible al valor de D_R (y, por tanto, a $\gamma = \sqrt{D_o/D_R}$), observándose un máximo tras la aplicación del segundo pulso (ver Figs. 6.1.b y 6.1.d y Ecs.(6.28)) frente al decrecimiento monótono apreciado durante la aplicación del primer pulso (ver Figs. 6.1.a y 6.1.c y Ecs.(6.28)).

Por otro lado, estas figuras muestran claramente que las medidas absortométricas en modo paralelo convenientemente normalizadas reproducen satisfactoriamente los perfiles de concentración, siempre que la anchura del haz sea suficientemente pequeña (para $0.5 < \gamma < 2$: w/ $\sqrt{\pi D_i t} \le 1.25$ i = O, R, ver Tabla 6.1). Así, si se considera el ejemplo de γ =2 al aplicar el segundo pulso (comparar Fig. 6.1.b y 6.1.d), las medidas absortométricas paralelas presentan diferencias significativas con respecto a los perfiles de concentración ya que la capa de difusión es más estrecha, no siendo adecuada la utilización de una anchura de obturador de 30µm.



Figura 6.1. Influencia del valor de D_R sobre las respuestas absortométricas normalizadas en modo paralelo de la especie R (**puntos**, $A_{R,P}^* = A_{R,P}/(\epsilon_R L)$) al final del primer pulso (**a**, **c**) y del segundo pulso (**b**, **d**), considerando la utilización de un obturador móvil de 10 µm (**a**, **b**) y 30 µm (**c**, **d**) de anchura y que el camino óptico tiene una longitud de 0.4 cm (L, ver Ecs. (6.5)-(6.7) y (6.2)). Las líneas continuas se corresponden con los perfiles de concentración de la especie R (Ecs. (6.5)-(6.7)), donde se indican con línea discontinua el espesor de la capa de difusión lineal de la especie R ($\delta_{d,R}^{lin} = \sqrt{\pi D_R t}$) al final del primer pulso (**a**, **c**). Otras condiciones: D₀=10⁻⁵ cm²s⁻¹, c₀^{*} = 10⁻³ M, ϵ_R =2·10³M⁻¹cm⁻¹, L=1cm y T=298K.

Además, este procedimiento permite el examen directo de la extensión de la capa de difusión real ($\delta_{d,i}^{real}$, i = O, R). Como puede observarse en esta Figura 6.1, el espesor de la región perturbada por la reacción electródica difiere en gran medida del correspondiente a la capa de difusión lineal ($\delta_{d,i}^{lin} = \sqrt{\pi D_i t}$, indicándose su valor sobre las gráficas en la Fig. 6.1.a y 6.1.c), que es la magnitud accesible mediante medidas puramente electroquímicas (por ejemplo, para $\gamma=2$ y t=1s, $\delta_{d,R}^{real} = 58\mu m > \delta_{d,R}^{lin} = 28\mu m$). Además, viendo la buena correlación entre las medidas absortométricas y los perfiles de concentración si se utiliza un haz de luz suficientemente estrecho (ver casos de *w*=10 μ m en Fig. 6.1), se pueden proponer las siguientes expresiones para las medidas absortométricas al aplicar el primer ($A_{R,P}^{[1],E}$) y segundo ($A_{R,P}^{[2],E}$) pulso:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{\mathsf{R},\mathsf{P}}^{[1],\mathsf{E}}(x_0,t_1) &\approx \varepsilon_R \mathrm{Lc}_o^* \gamma \mathbf{Z}_1^{\mathsf{E}} \mathrm{erfc}\left(\frac{x_0 + w/2}{2\sqrt{D_R t_1}}\right) \\ \mathbf{A}_{\mathsf{R},\mathsf{P}}^{[2],\mathsf{E}}(x_0,\tau_1+t_2) &\approx \varepsilon_R \mathrm{Lc}_o^* \gamma \left\{ \mathbf{Z}_1^{\mathsf{E}} \mathrm{erfc}\left(\frac{x_0 + w/2}{2\sqrt{D_R (\tau_1+t_2)}}\right) + \mathbf{Z}_2^{\mathsf{E}} \mathrm{erfc}\left(\frac{x_0 + w/2}{2\sqrt{D_R t_2}}\right) \right\} \end{aligned}$$

$$(6.74)$$

y que puede ser extendida a cualquier técnica de multipulso (ver Fig. 6.3):

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{\mathbf{O},\mathbf{P}}^{[\mathbf{p}],\mathbf{E}}(x_{0},t) &\approx \varepsilon_{o} \mathbf{Lc}_{o}^{*} \left[1 - \mathbf{Z}_{1}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x_{0} + w/2}{2\sqrt{D_{o}(p\tau)}}\right) \\ &- \sum_{m=2}^{p} \mathbf{Z}_{m}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x_{0} + w/2}{2\sqrt{D_{o}(p-m+1)\tau}}\right) \right] \right\} & p = 1, 2, \dots \quad (6.75) \\ \mathbf{A}_{\mathbf{R},\mathbf{P}}^{[\mathbf{p}],\mathbf{E}}(x_{0},t) &\approx \varepsilon_{R} \mathbf{Lc}_{o}^{*} \gamma \left[\mathbf{Z}_{1}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x_{0} + w/2}{2\sqrt{D_{R}(p\tau)}}\right) \\ &+ \sum_{m=2}^{p} \mathbf{Z}_{m}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x_{0} + w/2}{2\sqrt{D_{R}(p-m+1)\tau}}\right) \right] \right] \end{aligned}$$

donde Z_1^E y Z_m^E están dadas en Ec. (6.6). Alternativamente, la Ec. (6.74) también puede ser utilizada para determinar la posición de incidencia del haz de luz (es decir, x₀) si se conocen los valores de ε_R , L, c_O^* y D_R .

Con el fin de evaluar la anchura del obturador máxima que se puede emplear para poder monitorizar con precisión los perfiles de concentración, se ha comparado la evolución de los cronoabsortogramas en condiciones de corriente límite calculados por integración numérica (con las Ecs. (6.5)-(6.7) y (6.2)), con los que se obtendrían con la Ec. (6.75) para diferentes valores de D_R (ver Fig. 6.15 de Apéndice 6.C). Así, considerando un error relativo del 5% (ϵ_{rel} <5%) como aceptable, se observa que la máxima amplitud adecuada para calcular la respuesta absortométrica tiene que ser de la misma magnitud o menor que el espesor de la capa de difusión lineal como se muestra en la siguiente tabla (Tabla 6.1):

D _R (m ² /s)	w _{max} (μm)	$\delta^{lin}_{d,R}~(\mu m)$	$w_{max}/\delta^{lin}_{d,R}$
4.00·10 ⁻⁹	45	35	1.3
1.00·10 ⁻⁹	25	18	1.4
2.50.10-10	15	9	1.7

Tabla 6.1. Amplitud máxima (w_{max}) adecuada para monitorizar los perfiles de concentración con un error relativo del 5% para los coeficientes de difusión de la especie R considerados (ver tabla). Las respuestas cronoabsortométricas teóricas rigurosas paralelas (Ecs. (6.5)-(6.7) y (6.2)) se han comparado con las calculadas con la Ec. (6.75), considerando $D_0=10^{-9}m^2/s$ y t=0.1s. $\delta_{d,R}^{lin} = \sqrt{\pi D_R t_{max}}$.

Por último, conviene resaltar que estos valores límites para *w* hallados para las respuestas cronoabsortométricas también son aplicables para las correspondientes señales voltabsortométricas cíclicas (ver Fig. 6.16 de Apéndice 6.C).

6.3.1.2. Influencia de los coeficientes de difusión sobre la respuesta absortométrica

En la Figura 6.2 se muestra el efecto del coeficiente de difusión de la especie reducida (D_R) sobre **a**) la respuesta cronoabsortométrica de doble pulso en corriente límite (ver Fig. 6.2.a) y **b**) la respuesta voltabsortométrica cíclica (Fig. 6.2.b) de la especie R.

Como se esperaba a partir de la Ec. (6.12), la respuesta cronoabsortométrica en corriente límite es insensible al valor del coeficiente de difusión de esta especie R, mostrando limitaciones similares a la correspondiente respuesta electroquímica [4,18] (ver Figura 6.1.a). Esto pone de manifiesto que la determinación simultánea de D_0 y D_R no es posible mediante experimentos espectroelectroquímicos en modo normal cuando sólo la especie reactivo (O) está inicialmente presente y se emplea un macroelectrodo.



Figura 6.2. Influencia del coeficiente de difusión de la especie reducida (D_R) sobre las respuestas teóricas **a**) cronoabsortométricas de doble pulso en condiciones de corriente límite (Ecs.(6.12)) y **b**) voltabsortométricas cíclicas (Ecs. (2.23)-(2.24), (6.1) y (6.5)-(6.7)), considerando v=0.1Vs⁻¹ y $|\Delta E^{cv}| = 0.01 \text{mV}$. Otras condiciones: $D_0=10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$, $c_0^* = 10^{-3}\text{M}$, L=1cm, $\epsilon_R=2\cdot10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y T=298K.

En cambio, la respuesta voltabsortométrica sí es sensible al valor de D_R , observándose un desplazamiento de la señal hacia potenciales más negativos conforme disminuye su valor, desplazándose de acuerdo a la variación del potencial de onda media:

$$E_{1/2}^{E-mec} = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln(\gamma)$$
 (6.76)

es decir, la determinación del coeficiente de difusión de esta especie R sí sería posible, aunque requeriría disponer de valores precisos de $E^{0'}$ y, en cualquier caso, las variaciones de la posición son poco significativas, indicando una baja sensibilidad de la técnica.

En base a los resultados de la Figura 6.1, la utilización de la señal absortométrica en modo paralelo para la determinación del coeficiente de difusión de la especie electrogenerada puede resultar conveniente. Así, en la Figura 6.3 se muestra la influencia del coeficiente de difusión de la especie R (D_R) sobre las respuestas cronoabsortométricas de DPC en corriente límite (ver Fig. 6.3.a) y sobre las voltabsortométricas cíclicas (ver Fig. 6.3.b) para un espesor del haz de 10 µm. Como puede observarse en esta figura, los cronoabsortogramas y los voltabsortogramas cíclicos son muy sensibles al valor de D_R , incrementándose las señales conforme disminuye su valor por la mayor acumulación de la especie fotoactiva en las inmediaciones de la superficie del electrodo.



Figura 6.3. Influencia del coeficiente difusión de la especie reducida (D_R) sobre **a**) los cronoabsortogramas de doble pulso en corriente límite (Ecs. (6.2) y (6.5)-(6.7)) y **b**) los voltabsortogramas cíclicos (Ecs. (2.23)-(2.24), (6.2) y (6.5)-(6.7)) de la especie R en la configuración paralela (líneas continuas, $w=10\mu$ m, L=0.4cm). Curvas punteadas (**puntos**) se corresponden a las respuestas absortométricas obtenidas a partir de las Ecs. (6.75). Otras condiciones como en la Figura 6.1.

La buena concordancia entre las curvas en línea continua calculadas mediante integración numérica (Ecs. (6.5)-(6.7) y (6.2)) y las obtenidas con las ecuaciones inferidas de la Figura 6.1 (Ecs. (6.75)) nos confirman que estas expresiones explícitas describen adecuadamente la señal paralela de forma rápida y simple al emplear un haz de luz de espesor suficientemente estrecho (ver Apéndice 6.C).

6.3.2. Mecanismo Catalítico. Resultados Teóricos

Análogamente a la sección anterior, en esta se estudia las respuestas SEC asociadas a un mecanismo catalítico químicamente reversible. Concretamente, se considera el análisis de la influencia de las constantes cinéticas y de equilibrio sobre las respuestas cronoabsortométricas en corriente límite y voltabsortométricas cíclicas, tanto en modo normal como en modo paralelo.

Además, también se evalúa el seguimiento 'directo' de la evolución de los perfiles de concentración y, por tanto, de la capa de reacción, deduciéndose una expresión analítica semi-empírica explícita y precisa para la respuesta paralela en estas condiciones (es decir, en las que la anchura del haz de luz incidente es muy estrecho (ver Sección 6.3.2.1 y Apéndice 6.C)).

6.3.2.1 Perfiles de Concentración y Modo Paralelo. Capa de reacción

Análogamente a la sección 6.3.1, se considera el registro de la respuesta absortométrica en modo paralelo ($A_{i,P}$, $i \equiv O, R$) acoplando un obturador móvil cuya apertura tiene una anchura de 10µm, con el fin de estudiar la influencia de la reacción química sobre los perfiles de concentración. Así, en la Figura 6.4 se muestra la evolución de la respuesta en modo paralelo de la especie R al aplicar un pulso de potencial de corriente límite, $A_{R,P}$ (**puntos**, ver Ecs. (6.2), (6.16) - (6.18)), comparadas con el perfil de concentración teórico (*línea continua*, Ecs. (6.16) - (6.18)) para dos cinéticas químicas diferentes (κ =0.5s⁻¹ (ver **a** y **b**) y κ =5 s⁻¹ (ver **c** y **d**)) y asumiendo que la constante de equilibrio posee un valor nulo (K=0, reacción química irreversible (ver **a** y **c**)) o no nulo (K=2, reacción química reversible (ver **b** y **d**)). Además, también se ha representado el perfil de la especie O (*línea discontinua*, Ecs. (6.15), (6.17) - (6.18)).



Figura 6.4. Perfiles de concentración teóricos de las especies oxidadas (*líneas discontinuas*) y reducidas (*líneas continuas*) al final del potencial aplicado (E=-250mV y t=1s, Ecs. (6.15)-(6.18)) y la correspondiente respuesta SEC en paralelo normalizada de la especie R (**puntos**, $A_{R,P}^* = A_{R,P}/(\varepsilon_R L)$) calculadas a partir de las Ecs. (6.2) y (6.16)-(6.18) para $w = 10 \mu m y$ considerando dos valores diferentes de las constantes químicas cinéticas y de equilibrio (indicados en figuras).

En esta Figura 6.4 se aprecia una coincidencia total entre la respuesta absortométrica paralela normalizada y el perfil de concentración de la especie R. Esto pone de manifiesto que, de forma similar al mecanismo E, se cumple que al utilizar una

anchura de haz suficientemente estrecha ($w < \delta_r, \delta$) la respuesta paralela está descrita con precisión por la siguiente expresión matemática (ver Apéndice 6.A):

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{\mathrm{R},\mathrm{P}}^{[1],\mathrm{Cat}} &\approx \varepsilon_{R} L \left[\frac{c_{T}}{1+K} \left(K + Z_{1}^{Cat} \mathbf{f}_{Cat} \left(x_{0} + w/2, t, \kappa \right) \right) \right] \\ \mathbf{A}_{\mathrm{R},\mathrm{P}}^{[p],\mathrm{Cat}} &\approx \varepsilon_{R} L \left[\frac{c_{T}}{1+K} \left(K + \sum_{m=1}^{p} Z_{m}^{Cat} \mathbf{f}_{Cat} \left(x_{0} + w/2, t, \kappa \right) \right) \right]; \ p > 1 \end{aligned} \right]
\end{aligned}$$
(6.77)

Obsérvese que, a partir de esta expresión (Ec. (6.77)), el valor de κ puede ser estimado como único parámetro de ajuste si se conoce el valor de K, el cual puede ser determinado por cronoamperometría a partir de la relación de la corriente límite catódica y anódica $(I_{l,c} / I_{l,a} = -1/K)$.

Con respecto a la evolución de los perfiles de concentración con las contantes cinéticas químicas, se observa que la extensión de la región de disolución donde los perfiles se encuentran perturbados disminuye significativamente conforme κ aumenta. Esto implica que para obtener la evolución de los perfiles de concentración a partir de la Ec. (6.77), en el caso de procesos catalíticos muy rápidos es necesario el uso de haces de luz muy estrechos. En concreto, con el fin de obtener la anchura límite que puede ser empleada esta Ec. (6.77) para monitorizar los perfiles de concentración, se compararon las respuestas cronoabsortométricas calculadas con la Ec. (6.77) con las que se obtienen por integración numérica (es decir, considerando Ecs. (6.2) y (6.16)-(6.18)) a diferentes valores de las constantes cinéticas (ver Fig.6.17 de Apéndice 6.C). Así, teniendo en cuenta un error relativo aceptable de un 5%, las amplitudes máximas a emplear para calcular la respuesta absortométrica con la Ec. (6.77) para los valores de κ considerados están recopilados en la siguiente tabla, en donde se ha asumido un mecanismo catalítico químicamente irreversible (K=0):

κ (s ⁻¹)	D _R (m²/s)	w _{max} (µm)	$\delta_{ m r}^{ m lin,SS}$ (µm)	w _{max} / $\delta_r^{lin,SS}$
0.5	1·10 ⁻⁹	25	45	0.6
1.25	1·10 ⁻⁹	23	28	0.8
5	1·10 ⁻⁹	18	14	1.3
20	1·10 ⁻⁹	11	7	1.6

Tabla 6.2. Amplitudes máximas para la monitorización de los perfiles de concentración de un mecanismo catalítico irreversible con la Ec. (6.77) a diferentes valores de la cinética química (κ) y considerando para definir la amplitud máxima un error relativo del 5% con respecto a la expresión rigurosa (Ecs. (6.2) y (6.16)-(6.18)). $\delta_r^{lin,SS} = \sqrt{D/\kappa}$. Otras condiciones como en Tabla 6.I.

Además, se corroboró que estos valores máximos fueran aplicables también para reproducir adecuadamente la señal voltabsortométrica con la ecuación aproximada (ver Fig. 6.18 de Apéndice 6.C).

Por otro lado, la obtención de información sobre el perfil experimental de la función $\phi(x,t)$ es de gran interés ya que refleja la magnitud de la distorsión del equilibrio químico y, por tanto, sobre el espesor de la región en el que esto ocurre, es decir, el espesor de la denominada capa de reacción. Así, en la Figura 6.5 se representa la evolución de la función $\phi(x,t)$ para mecanismos catalíticos químicamente irreversible (K \rightarrow 0, Fig. 6.5.A) y reversible (K=2, Fig. 6.5.B), considerando dos cinéticas químicas diferentes (κ =0.5 y 5s⁻¹). Como es de esperar (ver Refs. [3,19,21] y Ecs. (6.17) y (6.A.8)-(6.A.10)), $\phi(x,t)$ depende de la cinética química, disminuyendo el espesor de la capa de reacción conforme κ aumenta.



Figura 6.5. Evolución del perfil de la función ϕ obtenido **a**) directamente de la absorbancia paralela normalizada de la especie R para K $\rightarrow 0$ (*líneas continuas* con Ecs.(6.A.8) y **puntos** y **triángulos** con Ecs. (6.2) y (6.16)-(6.18)) o **b**) para K=2 considerando también Ecs. (6.21) y (6.A.3), asumiendo κ =0.5s⁻¹ (línea negra continua y **puntos**) y κ =5s⁻¹ (línea roja continua y **triángulos**). Otras condiciones como en la Figura 6.4.

Comparando el espesor 'real' de la región perturbada (δ_r^{real} , la distancia con respecto a la superficie para la cual $\phi(x,t) \leq 0.01$) con el de la capa de reacción lineal (δ_r^{lin} , ver Capítulo 3), el cual se define a partir de la linealización del perfil de $\phi(x,t)$ (*líneas de puntos*, se puede determinar a partir de medidas electroquímicas), se observa que su valor es siempre mayor ($\delta_r^{real} > \delta_r^{lin}$, ver Fig. 6.5 y Apéndice 6.C). Como se aprecia en la Fig. 6.5 (ver también Tabla 6.3 de Apéndice 6.C), la discrepancia entre δ_r^{real} y δ_r^{lin} se incrementa al aumentar la cinética química. Además, en la Figura 6.5 se aprecia también que el valor de δ_r^{lin} puede ser calculado con precisión a partir de la expresión que proporciona el

tratamiento del estado estacionario cinético $\left(\delta_r^{lin,SS} = \sqrt{D/\kappa}\right)$ si $\kappa > 1.5 \text{ s}^{-1}$. Para cinéticas más lentas la expresión anterior siempre sobreestima el valor de δ_r^{lin} (ver Fig. 6.5 y Apéndice 6.C).

6.3.2.2 Influencia de la cinética y termodinámica de la reacción química

Con el fin de evaluar el efecto de κ sobre las señales espectroelectroquímicas en modalidad normal, en la Figura 6.6 se considera su influencia sobre la absorbancia de la especie R, concretamente, sobre **a**) los cronoabsortogramas de DPC en corriente límite y sobre **b**) los voltabsortogramas cíclicos de un mecanismo químicamente irreversible (K \rightarrow 0). Como se ha indicado previamente a partir de las Ecs. (6.28), la influencia de la cinética puede verse enmascarada en las respuestas absortométricas obtenidas en configuración normal cuando la reacción química es reversible (K \neq 0).



Figura 6.6. Influencia de las constantes cinéticas (κ) sobre **a**) la señal cronoabsortométrica de doble pulso en corriente límite (Ecs. (6.28)) y sobre **b**) la respuesta voltabsortométrica cíclica (Ecs. (6.1), (6.16)-(6.18) y (2.23)-(2.24)) de la especie R en configuración normal para una reacción catalítica químicamente irreversible. Otras condiciones como en Figura 6.2.

Así, se observa en esta Figura 6.6 que disminuye la señal absoptométrica de la especie R conforme aumenta κ , ya que una mayor velocidad de regeneración de la especie O también implica un consumo más veloz de la especie R. Además, se aprecia que la señal cronoabsortométrica tiende más rápidamente a un valor límite conforme mayor sea el valor de κ , mientras que en CV, al aumentar la cinética química la respuesta SEC tiende a un sigmoide y disminuye su magnitud.

A partir de la señal espectroelectroquímica en estas condiciones (K \rightarrow 0), el valor de κ puede ser determinado si $\sqrt{\kappa t} < 2$ mediante medidas absortométricas en DPC de

corriente límite, considerando la siguiente relación entre la absorbancia medida al final de cada pulso, es decir, en t= τ y t= 2τ , respectivamente:

$$\left|\frac{A_{R,N}^{[2],Cat-Lim}(2\tau) - A_{R,N}^{[1],Cat-Lim}(\tau)}{A_{R,N}^{[1],Cat-Lim}(\tau)}\right| = 2 - \frac{\operatorname{erf}(\sqrt{2\kappa\tau})}{\operatorname{erf}(\sqrt{\kappa\tau})}$$
(6.78)

Para aquellos casos en los que se obtenga una respuesta independiente del tiempo $(\sqrt{\kappa t} > 2)$, κ puede ser determinada directamente a partir de la absorbancia registrada al final del primer pulso:

$$A_{R,N}^{SS,K=0} = \varepsilon_R c_T \sqrt{D/\kappa}$$
(6.79)

En relación a las señales espectroelectroquímicas en la modalidad paralela, a la hora de estudiar la cinética química no es recomendable la utilización de haces de luz ni muy estrechos ($w < 10 \mu$ m), ni muy anchos ($w > 200 \mu$ m), ya que se produce a una disminución drástica de la sensibilidad de la señal espectroscópica (ver Fig. 6.20 de Apéndice 6.C). En el primer caso ($w \le 10 \mu$ m), la variación de los perfiles de concentración no se aprecia ya que la región de incidencia es muy estrecha, mientras que en el segundo caso ($w \ge 200 \mu$ m) porque la contribución del seno es muy significativa, prevaleciendo sobre la correspondiente a la región del perfil perturbada.

Teniendo esto en cuenta, en la Figura 6.7 se muestra el efecto de las constantes cinéticas y termodinámica sobre la respuesta cronoabsortométrica en modo paralelo de doble pulso en corrientes límites, tanto de la especie R (Fig. 6.7.a) como de la especie O, asumiendo el uso de un haz de 50 µm de anchura.

Como es de esperar de las Ecs. (6.2) y (6.15)-(6.18) (y de las Figuras 6.4 y 6.5), la señal $A_{i,P}$ es sensible a la cinética química cualquiera que sea el valor de la constante de equilibrio, en contraste con el caso de $A_{i,N}$. Así, en la Figura 6.7.a se aprecia que conforme más rápida es la interconversión química (es decir, conforme mayor sea el valor κ t), mayor es la señal registrada de la especie R durante la aplicación del primer pulso, decreciendo también más significativamente durante el segundo. Obsérvese que las señales tienden hacia una respuesta estacionaria cuando la cinética es suficientemente rápida ($\kappa t \ge 2$). Con respecto a la influencia de la constante de equilibrio (K), $A_{R,P}$ aumenta con el valor de K ya que implica un incremento de la concentración en el seno

de especie R. Lógicamente se deben observar comportamientos opuestos a los indicados previamente para la especie R al considerar la señal de la especie oxidada O, como se pone de manifiesto en la Figura 6.7.b.



Figura 6.7. Cronoabsortogramas de doble pulso en corriente límite, correspondientes a las respuestas espectroelectroquímicas de la especie R (Fig. 6.7.a) y de la especie O (6.7.b) en la configuración paralela de un mecanismo catalítico en función de la cinética (κ) y de la termodinámica (K) química. Curvas calculadas con Ecs. (2.23)-(2.24), (6.2) y (6.15)-(6.18) y considerando w=50µm. Otras condiciones como en Figura 6.3.

Por otro lado, los comportamientos descritos para la especie R se pueden apreciar de forma similar en los voltabsortogramas cíclicos mostrados en la Figura 6.8, donde se muestra la influencia de la constante de equilibrio (K, ver Fig. 6.8.a) y de las constantes cinéticas (κ , ver Fig. 6.8.b) sobre los voltabsortogramas cíclicos correspondientes a esta especie R. Así, se observa que la señal voltabsortométrica de la especie R aumenta cuanto mayor es el valor de K o más lenta la cinética química en potenciales 'catódicos' (ver Fig. 6.8.a y 6.8.b), mientras que en potenciales 'anódicos' la magnitud de la señal se incrementa con la disminución de ambos valores (K y κ).

Con respecto a la respuesta de la especie O (ver Fig. 6.8.c y 6.8.d), como se esperaba, se observa el comportamiento opuesto al descrito para la especie R, disminuyendo con la disminución de K. En relación con la cinética química, $A_{O,P}$ y $A_{R,P}$ tienden a una respuesta estacionaria al aumentar el valor de κ (Fig. 6.8.b y 6.8.d). Además, las respuestas correspondientes al barrido de ida y de vuelta se entrecruzan a potenciales positivos en las situaciones de catálisis reversible (K \neq 0) ya que en esas condiciones existe especie R al inicio del experimento (Figs. 6.8.a y 6.8.c).

Capítulo 6



Figura 6.8. Influencia de la constante de equilibrio (K, ver Fig. 6.8.a y 6.8.c) y de la cinética química (κ , ver 6.8.b y 6.8.d) sobre los voltabsortogramas cíclicos de la especies R (Fig. 6.8.a y 6.8.b) y de la especie O (Fig. 6.8.c y 6.8.d) en configuración paralela con w=50µm. Las respuestas voltabsortométricas cíclicas se han representado con Ecs. (2.23)-(2.24), (6.2), (6.15)-(6.18). Otras condiciones como en Figura 6.3.

Finalmente, conviene resaltar que, al igual que ocurre para la sensibilidad de las señales cronoabsortométricas a la cinética química, es necesario utilizar anchuras de haz intermedias ($25 < w < 100 \mu m$) con el fin de obtener una sensibilidad adecuada al valor de κ (ver Fig. 6.21 de Apéndice 6.C).
6.3.3. Mecanismo CEC y Casos Particulares CE y EC.

A partir de las expresiones deducidas en la Sección 6.2.3, se puede analizar la evolución de los perfiles de concentración de todas las especies del mecanismo CEC al aplicar un potencial constante en un macroelectrodo, además de las correspondientes respuestas espectroelectroquímicas asociadas tanto en configuración normal como paralela. Como se ha indicado anteriormente, dada la generalidad del mecanismo, las soluciones analíticas pueden cubrir situaciones muy diversas en las que ninguna, una o ambas especies electroactivas participan en equilibrios químicos homogéneos (mecanismos E, CE o EC y CEC, respectivamente) y donde una o más especies son fotoactivas.

En las siguientes secciones se analiza la influencia de las constantes cinéticas y de equilibrio químico a diferentes situaciones de interés, considerando en todos los casos condiciones de corriente límite (es decir, $e^{\eta} \rightarrow 0$) ya que permite evitar el efecto de posibles incertidumbres relativas al potencial formal y a la cinética electródica, de modo que la respuesta absortométrica obtenida sólo es función de las características de la reacción química.

6.3.3.1. Perfiles de concentración y Modo Paralelo. Influencia de los coeficientes de difusión.

En la Figura 6.9, se representa la evolución de los perfiles de concentración de todas las especies del mecanismo CEC, donde se puede identificar fácilmente el espesor de la capa de reacción, es decir, la región próxima a la superficie del electrodo donde las condiciones de equilibrio están perturbadas (por ejemplo, en la Figura 6.9.a donde se supone que K=K'=1, se corresponde con la región donde se cumple que $c_Z \neq c_O$ y $c_{Z'} \neq c_R$). En la Figura 6.9.a se observa que esta región es más extensa para los reactivos (especies O y Z) que para los productos (R y Z'), ya que se ha asumido que la cinética química de la reacción precedente a la transferencia de carga es más lenta: $\kappa' = 10 \kappa$.

En la Figura 6.9.b, se considera que la reacción posterior a la transferencia de carga se encuentra desplazada hacia la especie R (K'=100) y, por lo tanto, la formación de especie Z' no es significativa, de modo que el sistema se comporta como un mecanismo CE. En cambio, en la Figura 6.9.c se trata la situación opuesta en la que la reacción

química precedente a la transferencia de carga es despreciable (K=0.01), es decir, que el sistema se comporta como un mecanismo EC.



Figura 6.9. Perfiles de concentración (Ecs.(6.58)-(6.61)) del mecanismo CEC en diferentes condiciones de la cinética y la termodinámica química (ver gráfica). Casos **b**) y **c**) se corresponden con los mecanismos CE y EC, respectivamente. Otras condiciones: $D=D'=10^{-9}m^2s^{-1}$, $e^{\eta} \rightarrow 0$.

6.3.3.2. Influencia de la cinética y/o termodinámica química en el mecanismo CEC si prevalece la estabilización de la especie oxidada (mecanismo CE).

Teniendo en cuenta las Ecs. (6.2), (6.58)-(6.60) y (6.62)-(6.64), a continuación se evalúa la influencia de la reacción química sobre la respuesta SEC, distinguiéndose dos casos: **I**) en el que la especie fotoactiva no está inicialmente presente (especie R) y **II**) en el que la especie fotoactiva sí está inicialmente presente (en este caso, se considera la especie Z).

6.3.3.2.I. Especie fotoactiva no está inicialmente presente.

En la Figura 6.10 se muestra la respuesta espectroelectroquímica (tanto en el modo normal como en el paralelo) de un mecanismo CE cuando la especie R es fotoactiva. Así, se observa que al aumentar el valor de K, $A_R(\lambda, t)$ disminuye ya que la concentración de especie O se reduce y, por tanto, la especie R generada es menor. Conforme mayor sea la interconversión entre Z y O es más rápida (es decir, al aumentar la cinética química), y, finalmente, cuando se puede considerar prácticamente instantánea para valores muy altos de κ ($\chi >> 1$, $\delta_r \rightarrow 0$ y eⁿ $\rightarrow 0$ en Ec.(6.64)), se deduce la siguiente expresión para la respuesta de R en estas condiciones ($A_{R,N}^{C_{eq}E,lim}(\lambda, t)$):

$$A_{\rm R,N}^{\rm C_{eq}E,lim}(\lambda,t) = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \varepsilon_{\rm R} \zeta^*$$
(6.80)

la cual es equivalente a la expresión para un mecanismo E, siendo ζ^* la concentración de especie electroactiva en el seno de la disolución.

Conviene mencionar que, para los casos considerados en la Figura 6.10, la respuesta absortométrica de la especie R se puede calcular tanto utilizando las Ecs.(6.64) o (6.2) y (6.69) (es decir, usando los perfiles de concentración), como a partir de la corriente ya que se considera que sólo absorbe la especie electrogenerada, siendo esta estable en la disolución (Ecs. (6.81)-(6.83)). De modo que, al igual que para el caso de una transferencia simple, la respuesta absortométrica es proporcional a la carga total que se genera en la reacción electródica:

$$A_{R,N}^{CE,kss}(\lambda,t) = \varepsilon_R \frac{Q}{FA} = \frac{\varepsilon_R}{FA} \int_0^t I_{CE}^{kss} dt$$
(6.81)

donde la expresión corriente-potencial para este mecanismo CE viene dado por (ver Ref.[23]):

$$I_{\rm CE}^{kss} = \frac{FAD}{\sqrt{\pi Dt}} \zeta^* \frac{F(\chi_{CE,kss})}{1 + (1+K)\gamma e^{\eta}}$$
(6.82)

У

$$\chi_{\text{CE},kss} = 2 \Big[1 + (1+K)\gamma e^{\eta} \Big] \frac{\sqrt{\kappa t}}{K}$$
(6.83)

Nótese que en el límite $\kappa \gg 1$, se cumple que $F(\chi_{CE}) \rightarrow 1$, de modo que se puede obtener la Ec. (6.80) a partir de la Ec. (6.81) al considerar que $e^{\eta} \rightarrow 0$.



Figura 6.10. Influencia de las constantes cinéticas (κ) y termodinámica (K) de la reacción química sobre la respuesta cronoabsortométrica de un mecanismo CE, asumiendo la especie R como fotoactiva. Curvas obtenidas a partir de la Ec. (6.64) para la absorbancia en configuración normal (Fig. 6.10.a) y de las Ecs.(6.2) y (6.60) para la correspondiente a la configuración paralela (Fig. 6.10.b). Otras condiciones como en la Figura 6.9.

6.3.3.2.II. Especie fotoactiva inicialmente presente.

Cuando la especie fotoactiva está inicialmente presente (es decir, Z u O, ver Figuras 6.11 y 6.12 y Ref. [4,14,26,27]), la configuración normal puede no ser la más apropiada para elucidar la cinética química ya que el espesor de la capa de reacción es mucho menor que el del 'seno de la disolución', por lo que la respuesta absortométrica está escasamente afectada por el proceso electródico (ver inset de Fig. 6.11).



Figura 6.11. Influencia de las constantes químicas cinéticas (κ) y de equilibrio (K) sobre la respuesta cronoabsortométrica del mecanismo CE, siendo la especie Z la fotoactiva. Curvas correspondientes a la modalidad normal representadas con Ec.(6.62) y al modo paralelo con Ecs. (6.2) y (6.58).



Figura 6.12. Influencia de la anchura del haz incidente (*w*) sobre las respuestas cronoabsortométricas del mecanismo CE cuando la especie que absorbe es **a**) Z (Ecs. (6.2) y (6.58)) o **b**) R (Ecs. (6.2) y (6.60)). Otras condiciones como en la Figura 6.9.

Como se muestra en las Figs. 6.11 y 6.12, la configuración paralela es más adecuada para examinar la cinética química al reducir la anchura del haz (*w*) a unas decenas de micras. En estas condiciones, la señal espectroelectroquímica depende significativamente del valor de κ (ver Fig. 6.12) y así, permite la determinación de las constantes químicas cinéticas.

6.3.3.3. Influencia de la cinética y/o termodinámica química en mecanismo CEC si prevalece la estabilización de la especie reducida (Mecanismo EC)

En esta situación, la corriente límite cronoamperométrica no aporta información sobre la reacción química del proceso (ver Refs. [18]), siendo interesante la utilización de técnicas espectroelectroquímicas. En la Figura 6.13, se estudia la influencia de la reacción química sobre la respuesta cronoamperométrica del mecanismo EC, considerando que la especie electrogenerada es la fotoactiva (especie R). Como se esperaba, la señal obtenida es menor que la que se obtiene en ausencia de reacciones químicas acopladas (mecanismo E, *línea gris*), disminuyendo tanto más cuanto más aparente es la cinética química (es decir, al aumentar κ) y cuanto más favorecida esté la formación de especie Z' (es decir, al disminuir el valor de K'). En el límite de cinéticas muy rápidas (κ' >>>1), el equilibrio químico se mantiene y, en configuración normal, se deduce fácilmente que la absorbancia de la especie R viene dada por ($e^{\eta} \rightarrow 0$ y $\delta'_r \rightarrow 0$ en Ec.(6.64)):

$$A_{\rm R,N}^{\rm EC_{eq},lim}(\lambda,t) = c_{\rm O}^* \varepsilon_{\rm R} 2\sqrt{\frac{D't}{\pi}} \frac{K'}{1+K'}$$
(6.84)

de modo que el valor de $A_{R,N}^{EC_{eq},lim}(\lambda,t)$ se hace nulo cuando el equilibrio químico está totalmente desplazado hacia la especie Z' (K' << 1), mientras que coincide con el de un mecanismo E en el límite opuesto (K'>>1).



Figura 6.13. Influencia de las constantes cinéticas y termodinámicas (κ' y K', respectivamente) sobre la respuesta cronoabsortométrica del mecanismo EC, siendo la especie R la especie fotoactiva y considerando **a**) configuración normal (Ec. (6.64)) y **b**) configuración paralela (Ecs. (6.2) y (6.60)). Otras condiciones como en la Figura 6.9.

6.3.3.4. Transferencia iónica en ITIES y respuesta espectroelectroquímica

Al estudiar la transferencia de un ión X^+ a través de la interfase entre dos soluciones electrolíticas no miscibles (ITIES, de las siglas en inglés *interface between two inmiscible electrolyte solutions*), suele ser frecuente la utilización de un ligando muy lipófilo (L) que facilita la transferencia:

$$\begin{array}{c}
X^{+}(w) \overleftrightarrow{\longrightarrow} X^{+*}(o) \\
X^{+*}(o) \overleftrightarrow{\kappa', \kappa'} \\
\overset{\kappa', \kappa'}{\longleftarrow} XL(o)
\end{array}$$
(6.85)

Además, los coeficientes de difusión de los iones en agua pueden (o no) diferir significativamente de los correspondientes en el medio orgánico (es decir, $D \neq D$ '), especialmente cuando se emplean membranas líquidas (Ref. [28,29]). Ambas consideraciones están incluidas en la teoría desarrollada, pudiendo abordarse el estudio de transferencias iónicas facilitadas con coeficientes de difusión distintos (agua-orgánico) a partir de las Ecs. (6.71)-(6.73) con $\gamma \neq 1$.

En la Figura 6.14 se considera el estudio de la influencia del coeficiente de difusión del ion en la fase orgánica (D') sobre la respuesta electroquímica de la transferencia facilitada del catión (X⁺). Como era de esperar, X⁺ se acumula más significativamente en las cercanías a la interfase líquido|líquido (s=0) conforme el valor de D' disminuye. Aunque este hecho no influye sobre la absorbancia registrada en configuración normal (ver inset de Fig. 6.14), la señal en la configuración paralela si la respuesta refleja sensible observando una dependencia compleja de $A_{i,P}$ con la relación (ver Ec.(6.60) y Fig. 6.14.b)).

Los casos anteriores ponen de manifiesto que las técnicas espectroscópicas acopladas a las electroquímicas pueden llegar a complementar enormemente a estas últimas, asistiendo a la elucidación y caracterización de la reacción química, del mecanismo de reacción y de las condiciones asociadas al transporte de materia en estos sistemas electroquímicos.

Capítulo 6



Figura 6.14. Influencia del coeficiente de difusión D' sobre **a**) los perfiles de concentración de la especie R adimensionalizados y la correspondiente respuesta absortométrica en modo normal (*inset*) y **b**) sobre la respuesta cronoabsortométrica asociadas al catión X⁺. D': D'=D (*línea continua* negra), 0.1D (*línea roja*) y 0.01D (*línea azul*). Respuestas calculadas con Ecs. (6.2) y (6.60) para la absorbancia en modo normal. Condiciones límite ($e^n \rightarrow 0$).

6.4. Apéndices

6.4.1. Apéndice 6.A. Planteamiento y resolución del problema relativo al mecanismo catalítico químicamente reversible de pseudoprimer orden. Método de la transformada de Laplace

En este apéndice se presenta el problema del mecanismo catalítico químicamente reversible de pseudoprimer orden, considerando primero la aplicación de un potencial constante y, posteriormente, la de una secuencia de pulsos. Además, se introduce brevemente la aplicación del método de la transformada de Laplace para la resolución de este problema.

6.4.1.1. Aplicación de un único pulso. Método de la transformada de Laplace.

Al perturbar un sistema englobado en el mecanismo dado en Ec. (6.15) mediante la aplicación de un potencial constante ($E^{[1]}$) sobre un electrodo plano, en términos matemáticos, el problema a resolver en ausencia de transporte migratorio y convectivo viene dado:

$$\frac{\partial c_{O}^{[1]}(x,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{O}^{[1]}(x,t)}{\partial x^{2}}\right) + k_{1} c_{R}^{[1]}(x,t) - k_{2} c_{O}^{[1]}(x,t)\right) \qquad (a)$$

$$\frac{\partial c_{R}^{[1]}(x,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{R}^{[1]}(x,t)}{\partial x^{2}}\right) - k_{1} c_{R}^{[1]}(x,t) + k_{2} c_{O}^{[1]}(x,t)\right) \qquad (a)$$

$$t = 0, x \ge 0 \\
t > 0, x \to \infty$$

$$c_{O}^{[1]}(x,t) = c_{O}^{*} = \frac{c_{T}^{*}}{1+K}; \quad c_{R}^{[1]}(x,t) = c_{R}^{*} = \frac{K c_{T}^{*}}{1+K} \qquad (b)$$

$$t > 0, x = 0: \qquad D\left(\frac{\partial c_{O}^{[1]}(r,t)}{\partial x}\right)_{x=0} = -D\left(\frac{\partial c_{R}^{[1]}(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0}$$

$$c_{O}^{[1]}(x,t) = c_{R}^{[1]}(x,t)e^{\eta^{[1]}} \qquad (c)$$

donde c_T^* es la concentración total de especie electroactiva al inicio del experimento o en el seno de la disolución, y η_1 se define como:

$$\eta^{[1]} = \frac{F}{RT} (E^{[1]} - E^{0'})$$
(6.A.2)

y F, R y T tienen sus significados usuales. En el problema definido en Ec. (6.A.1) se han considerado tanto coeficientes de difusión iguales (D) entre las especies electroactivas como transferencias electrónicas reversibles.

Para la resolución del problema descrito por las Ecs. (6.A.1)-(6.A.2), conviene definir las siguientes funciones:

$$c_{T}^{[1]}(x,t) = c_{O}^{[1]}(x,t) + c_{R}^{[1]}(x,t)$$

$$\phi^{[1]}(x,t) = c_{R}^{[1]}(x,t) - K c_{O}^{[1]}(x,t)$$
(6.A.3)

donde $c_T^{[1]}(x,t)$ es la concentración total de especie electroactiva en cualquier punto de la disolución e instante de tiempo y, $\phi^{[1]}(x,t)$ está relacionada con la extensión en la que el equilibrio químico está perturbado durante el instante de tiempo (*t*) y posición en la disolución.

Se puede demostrar fácilmente que la concentración total $(c_T^{[1]}(x,t))$ es constante en cualquier instante de tiempo y punto de la disolución (ver [3,21]),

$$c_T^{[1]}(x,t) = c_O^{[1]}(x,t) + c_R^{[1]}(x,t) = c_O^* + c_R^* = c_T \quad \forall (x,t)$$
(6.A.4)

de modo que el problema anterior (Ecs. (6.A.1)-(6.A.2)) se puede reducir a un problema dependiente de una única variable, la función $\phi^{[1]}$:

$$\frac{\partial \phi^{[1]}(x,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 \phi^{[1]}(x,t)}{\partial x^2}\right) - \kappa \phi^{[1]} \qquad (a)$$

$$t = 0, x \ge 0$$

$$t > 0, x \to \infty \right\} \to \phi^{[1]}(x,t) = 0 \qquad (b)$$

$$t \ge 0, x \to \infty \to \phi^{[1]}(0) = e^{-1-Ke^{\eta^{[1]}}} \qquad (c)$$

$$t > 0, \ x = 0 \to \phi^{[1]}(0) = c_T \frac{1 - K e^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}}$$
 (c)

donde $\kappa = k_1 + k_2$.

Con el fin de obtener ecuaciones explícitas y compactas, el problema (6.A.5) se resolvió aplicando el método de la transformada de Laplace (ver Ref. [1,3,20]). De

Capítulo 6

acuerdo con este método, la ecuación diferencial (A.5.a) se transforma en términos de la función $\phi^{[1]}$ transformada ($\overline{\phi}^{[1]}$),

$$\left(\frac{d^2\overline{\phi}^{[1]}(x,s)}{dx^2}\right) - \left(\frac{s+\kappa}{D}\right)\overline{\phi}^{[1]} = 0$$
(6.A.6)

ecuación diferencial cuya solución es conocida y, considerando las condiciones de contorno en términos de la transformada, viene dada por:

$$\overline{\phi}^{[1]}(x,s) = \overline{\phi}^{[1]}(0,s)e^{\left(-x\sqrt{\frac{s+\kappa}{D}}\right)}$$
(6.A.7)

A continuación, aplicando el operador antitransformada de Laplace (ver Ref. [1,3,20]), la solución para la función $\phi^{[1]}$ se deduce como:

$$\Phi^{[1]}(x,t) = \mathcal{L}^{-1}\left[\overline{\Phi}^{[1]}(x,s)\right] = \left[\Phi^{[1]}(0) \cdot \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{1}{s}e^{-x\sqrt{\frac{s+\kappa}{D}}}\right)\right] =$$

$$= \Phi^{[1]}(0)\frac{1}{2}\left(e^{\left(-x\sqrt{\frac{\kappa}{D}}\right)}erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{\kappa t}\right) + e^{\left(x\sqrt{\frac{\kappa}{D}}\right)}erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\kappa t}\right)\right)$$
(6.A.8)

donde $\phi^{[1]}(0)$ está definido en Ec. (A.5.c). Conocida $\phi^{[1]}$, las soluciones para los perfiles de concentración de las especies electroactivas se obtienen inmediatamente al sustituir esta ecuación (6.A.8) en Ecs. (6.A.3) y (6.A.4).

6.4.1.2. Aplicación de una secuencia de potenciales

Si se considera la aplicación de una secuencia de pulsos arbitraria $(E^{[1]}, ..., E^{[p]})$ de la misma duración (τ), teniendo en cuenta que el operador difusivo es lineal, se puede expresar la función $\phi^{[m]}(x,t)$ como:

$$\phi^{[p]}(\mathbf{x},t) = \phi^{[p-1]} + \tilde{\phi}^{[p]} = \phi^{[1]}(\mathbf{x},p\tau) + \sum_{m=2}^{p} \tilde{\phi}^{[m}(\mathbf{x},(p-m+1)\tau)$$
(6.A.9)

Capítulo 6

donde $\tilde{\phi}^{[m]}$ se corresponde con la solución *parcial desconocida* del problema correspondiente al pulso *m* y $\phi^{[1]}$ está dado en Ec. (A.5.c).

Siguiendo el procedimiento matemático empleado en Ref. [17,30], el problema para cada pulso aplicado puede reescribirse en función exclusivamente de la solución *parcial desconocida* ($\tilde{\phi}^{[m]}$), siendo formalmente equivalente al de un pulso simple. Así, el principio de superposición es aplicable, pudiéndose deducir la siguiente solución para $\tilde{\phi}^{[m]}$ (ver Ref. [17,30]):

$$\tilde{\phi}^{[p]}(\mathbf{x},t) = \zeta^* \left(\frac{1 - K e^{\eta^{[p]}}}{1 + e^{\eta^{[p]}}} - \frac{1 - K e^{\eta^{[p-1]}}}{1 + e^{\eta^{[p-1]}}} \right) f_{Cat}(\mathbf{x}, (p-m+1)\tau); \quad p > 1$$
(6.A.10)

donde $f_{Cat}(x,(m-j+1)\tau)$ se corresponde con la ya definida en Ec.(6.17), sustituyendo t por $(p-m+1)\tau$. Con estas expresiones (Ecs.(6.A.9)-(6.A.10)) y, considerando las Ecs. (6.14), los perfiles de concentración de las especies O y R pueden ser deducidos.

6.4.2. Apéndice 6.B. Mecanismo CEC. Planteamiento del problema y aplicación del método de los parámetros adimensionales tras considerar el tratamiento del estado estacionario cinético

El sistema de ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno que describen el problema del mecanismo CEC viene dado en términos de $\zeta, \phi, \zeta' y \phi'$ por Ecs.(6.35)-(6.37). Así, de forma análoga a la Sección 3.2.1 del Capítulo 3, se considera que las variables $\phi y \phi'$ asociadas a la perturbación del correspondiente equilibrio químico son independientes del tiempo, de modo que sus soluciones vienen dadas por:

$$\phi(x) = \phi(0) \exp\left(-\sqrt{\frac{\kappa}{D}}x\right)$$
 (6.B.1)

$$\phi'(x) = \phi'(0) \exp\left(-\sqrt{\frac{\kappa}{D'}}x\right)$$
(6.B.2)

aproximación que ha sido apropiada para diferentes mecanismos de reacción (ver Ref. [3,21,23,31] y Capítulos 4 y 5), que permite la obtención de expresiones analíticas más simples para los perfiles de concentración y para la corriente.

De este modo, las condiciones superficiales (ver Ecs.(6.37)) se simplifican a: t > 0, x = 0:

$$\gamma^{2} \left(\frac{\partial \zeta (x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -\left(\frac{\partial \zeta' (x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$\left(\frac{\partial \zeta (x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{1}{K} \frac{\phi(0)}{\delta_{r}}$$

$$\left(\frac{\partial \zeta' (x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{\phi'(0)}{\delta'_{r}}$$

$$\zeta(0) - \phi(0) = \left(\frac{1+K}{1+K'} \right) \left(K' \zeta'(0) + \phi'(0) \right) e^{\eta}$$
(6.B.3)

A continuación, se considera la utilización del método de los parámetros adimensionales (ver Ref. [32–34]) para resolver este problema (Ecs. (6.35)-(6.36) y (6.B.3)). Así, definiendo las siguientes variables adimensionales:

Capítulo 6

$$\begin{cases} s = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \\ \chi = \kappa t \end{cases}$$
(6.B.4)

$$\begin{cases} s' = \frac{x}{2\sqrt{D't}} \\ \chi' = \kappa't \end{cases}$$
(6.B.5)

el problema, en términos de estas variables (Ecs. (6.B.4)-(6.B.5)), viene dado por

$$\frac{\partial^{2}\zeta}{\partial s^{2}} + 2s\frac{\partial\zeta}{\partial s} - 2\chi\frac{\partial\zeta}{\partial \chi} = 0$$

$$\frac{\partial^{2}\zeta'}{\partial s'^{2}} + 2s'\frac{\partial\zeta'}{\partial s'} - 2\chi\frac{\partial\zeta'}{\partial \chi} = 0$$
(6.B.6)

$$\begin{cases} s \to \infty \\ s' \to \infty \end{cases} \qquad \qquad \zeta(\infty) = \zeta^* \\ \zeta'(\infty) = 0 \end{cases}$$

$$s = 0 \\ s' = 0 \end{cases}$$

$$\gamma \left(\frac{\partial \zeta}{\partial s} \right)_0 = -\left(\frac{\partial \zeta'}{\partial s'} \right)_0 \qquad (6.B.8)$$

$$\zeta(0) - \frac{K}{2\chi} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial s}\right)_{s=0} = e^{\eta} \left(\frac{1+K}{1+K'}\right) \left(K'\zeta'(0) - \frac{1}{2\chi} \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa'}} \left(\frac{\partial \zeta'}{\partial s'}\right)_{s=0}\right)$$
(6.B.9)

Siguiendo el método de los parámetros adimensionales, se supone que las soluciones para $\zeta y \zeta'$ vienen dadas por una serie de funciones de estas variables (s y χ , y s' y χ' , respectivamente):

$$\zeta(s,\chi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sigma_j(s) \chi^j$$

$$\zeta'(s',\chi) = \sum_{j=0}^{\infty} \rho_j(s') \chi^j$$
(6.B.10)

con

$$\sigma_{j}(s) = a_{j}\Psi_{j}(s) + \frac{\sigma_{j}(\infty) L_{j}(s)}{\lim_{s \to \infty} L_{j}(s)}$$

$$\rho_{j}(s') = c_{j}\Psi_{j}(s') + \frac{\rho_{j}(\infty) L_{j}(s')}{\lim_{s' \to \infty} L_{j}(s')}$$
(6.B.11)

donde las funciones Ψ_j se definen como:

$$\Psi_{j}\left(s^{(\prime)}\right) = \sum_{m=0}^{\infty} d_{j,m}\left(s^{(\prime)}\right)^{m} - p_{j}\sum_{m=0}^{\infty} e_{j,m}\left(s^{(\prime)}\right)^{m+1}$$
(6.B.12)

las cuales tienen las siguientes propiedades:

y donde los coeficientes $d_{j,m}$ y $e_{j,m}$ vienen dados por Ecs. (6.46), p_j por Ec. (6.47), mientras que las funciones L_j están definidas por:

$$L_{j}(s^{(\prime)}) = \sum_{m=0}^{\infty} e_{j,m}(s^{(\prime)})^{m+1}$$
(6.B.14)

Sustituyendo Ecs.(6.B.10)-(6.B.14) en las condiciones iniciales-semiinfinitas (Ec.(6.B.7)), se deduce:

$$\sigma_{0}(\infty) = \varsigma^{*}$$

$$\sigma_{j \ge 1}(\infty) = 0$$

$$(6.B.15)$$

$$\rho_{j}(\infty) = 0$$

de modo que:

$$\begin{cases} \sigma_0(s) = a_0 \Psi_0(s) + \varsigma^* \text{ erf } (s) \\ \sigma_j(s) = a_j \Psi_j(s) \quad (j > 0) \end{cases}$$

$$\rho_j(s') = c_j \Psi_j(s') \quad \forall j \qquad (6.B.16)$$

Posteriormente, introduciendo esta última ecuación (Ec. (6.B.16)) en las condiciones superficiales (Ecs. (6.B.8)-(6.B.9)), se pueden hallar los coeficientes *aj*, *cj* :

Capítulo 6

$$\begin{array}{l} c_{0} = 0 \\ a_{0} = \zeta^{*} \end{array} \\ c_{j} = -a_{j} \gamma \\ a_{j\geq 1} = \frac{\zeta^{*}}{1+K' e^{\eta} \gamma \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)} \frac{\left(-1\right)^{j} 2^{j}}{\prod\limits_{l=1}^{j} p_{l}} \left(\frac{1+K' e^{\eta} \gamma \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)}{K+\sqrt{\frac{\kappa}{\kappa'}} e^{\eta} \gamma \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)}\right)^{j} \right\} j \geq 1$$

$$(6.B.17)$$

A partir de las Ecs. (6.B.10)-(6.B.17), se pueden obtener las soluciones de los perfiles de concentración de las pseudoespecies $\zeta \ y \ \zeta'$, y con ellas las de $\phi \ (x) \ y \ \phi' \ (x)$, así como las de los perfiles de concentración de las especies involucradas (Z, O, R y Z').

6.4.3. Apéndice 6.C. Efecto de la anchura del haz de luz incidente sobre la disolución en la modalidad paralela

6.4.3.1. Máxima anchura del haz para la monitorización adecuada de los perfiles de concentración de la especie fotoactiva electrogenerada en transferencia simple

Como se ha indicado previamente y se indica en la Figura 6.15, el uso de un obturador móvil cuya abertura sea suficientemente estrecha como para permitir una monitorización precisa de los perfiles de concentración. Así, en la Figura 6.15, se muestra la evolución de los cronoabsortogramas en condiciones de corriente límite (calculados con las Ecs. (6.5)-(6.7) y (6.2), línea continua), comparándose con aquellas representadas con la Ec. (6.75), la expresión alternativa.



Figura 6.15. Cronoabsortogramas simples en condiciones de corriente límite catódica calculados con la expresión rigurosa (líneas continuas, Ecs. (6.5)-(6.7) y (6.2)) y con Ec. (6.75), considerando dos coeficientes de difusión diferentes de la especie R (**a**, $D_R=1.0\cdot10^{-9}m^2s^{-1}$) and (**b**, $D_R=2.5\cdot10^{-10}$ m²s⁻¹). Otras condiciones: $c_0^* = 10^{-3}$ M, $D_O=10^{-5}$ cm²s⁻¹, $\epsilon_R=2\cdot10^{-3}$ M⁻¹cm⁻¹, L=0.4cm y T=298K

Así, considerando un error relativo del 5% ($\varepsilon_{rel} < 5\%$) como aceptable, se observa que la máxima amplitud adecuada para calcular la respuesta absortométrica tiene que ser de la misma magnitud o menor que el espesor de la capa de difusión lineal como se ha indicado en el texto principal (Tabla 6.1). Además, los valores máximos de *w* definidos a partir de las respuestas cronoabsortométricas también garantizan una descripción precisa de voltabsortogramas cíclicos como se muestra en la siguiente figura (Figura 6.16).



Figura 6.16. Voltabsortogramas cíclicos obtenidos con la expresión rigurosa (*líneas continuas*, Ecs. (6.5)-(6.7) y (6.2)) comparados con los calculados con Ecs. (2.23)-(2.24) y (6.75) (**puntos**), considerado dos coeficientes de difusión de la especie R: **a**) $D_R=4.0\cdot10^{-9}m^2s^{-1}$) y **b**) $D_R=2.5\cdot10^{-10}m^2s^{-1}$). v=100mV/s, $|\Delta E| = 0.01$ mV. Otras condiciones como en la Figura 6.15.

6.4.3.2. Anchura máxima del haz de luz paralelo para el seguimiento de un perfil de concentración de una especie involucrada para un mecanismo catalítico químicamente irreversible



Figura 6.17. Cronoabsortogramas paralelos en condiciones de corriente límite catódica obtenidos con la expresión rigurosa (Ecs. (6.2) y (6.16)-(6.18), *líneas continuas*) comparados con los representados con la expresión explícita (**puntos**, Ec. (6.77)), considerando diferentes valores de w (indicados en las gráficas). Otras condiciones como en la Figura 6.15.

Análogamente a la sección anterior, se considera ahora la estimación de la máxima anchura del haz de luz (o de la apertura del obturador móvil acoplado) que permita la utilización de la Ec. (6.75) para calcular la respuesta paralela cronoabsortométrica con una precisión adecuada (ϵ_{rel} <5%). Así, en la siguiente figura (Figura 6.17) se muestran

medidas teóricas cronoabsortométricas en paralelo (**puntos**) calculadas con la Ec. (6.77) y comparadas con los cronoabsortogramas que se obtienen con la expresión rigurosa (Ecs. (6.2) y (6.16)-(6.18), *líneas continuas*), considerando diferentes valores de *w* (indicados en la gráfica) y asumiendo un mecanismo catalítico químicamente irreversible ($K \rightarrow 0$) con κ =1.25s⁻¹ y que la especie R es fotoactiva (ver Figura 6.17).

Así, como se ha mostrado en la Tabla 6.2 del texto principal, teniendo en cuenta el error relativo aceptable de un 5%, la amplitud máxima a emplear para calcular la respuesta absortométrica con la Ec. (6.77) es del orden del espesor de la capa de reacción lineal ($w \approx \delta_r^{lin,SS} = \sqrt{D/\kappa}$). Por otro lado, al considerar CV y las correspondientes respuestas espectroelectroquímicas en configuración paralela, los valores máximos de amplitud establecidos a partir de las respuestas cronoabsortométricas (ver Tabla 6.2) satisfacen también una descripción adecuada como se muestra en la siguiente figura (Figura 6.18):



Figura 6.18. Voltabsortogramas cíclicos obtenidos de forma rigurosa (*línea continua*, Ecs. (6.2) y (6.16)-(6.18)) comparados con los calculados con la expresión alternativa (**puntos**, Ecs. (2.23)-(2.24) y (6.77)), considerando dos cinéticas químicas diferentes **a**) κ =0.5s⁻¹ y **b**) κ =5s⁻¹. Otras condiciones como en Fig. 6.16.

6.4.3.3. Espesor de la capa de reacción en función de la cinética catalítica para un mecanismo catalítico químicamente irreversible

La evolución de los espesores de las capas de reacción real y lineal se examina en esta sección, de acuerdo con las siguientes definiciones:

- El espesor de la capa de reacción real (δ_r^{real}) se calcula como la distancia con respecto a la superficie del electrodo en donde $\phi(x,t) \le 0.01$. Esto implica que se debe cumplir también:

$$c_{R}\left(\delta_{r}^{real},t\right) = \frac{\mathbf{A}_{\mathrm{R,P}}\left(\delta_{r}^{real},t\right)}{\varepsilon_{R}L_{e}} \le 0.01$$

Respecto al espesor de la capa de reacción lineal (δ^{lin}_r), este valor está ligado al gradiente de la función φ(x,t) en la superficie del electrodo, pudiendo ser calculado por extrapolación lineal la distancia a la que la función alcanzaría el valor que tiene en el seno, es decir, cumple que (ver Refs. [19,24]):

к	δ_r^{lin} (µm)	$\delta_r^{\mathit{lin},\mathit{SS}}$ (µm)	δ_r^{real} (µm)
0.5	40	45	109
0.75	33	37	106
1	30	32	103
1.25	27	28	100
1.5	25	26	97
1.75	24	24	94
2	22	22	91
3	18	18	81
5	14	14	65
10	10	10	46
20	7	7	32

$$\delta_{\rm r}^{\rm lin} = \frac{\rm FAD}{\rm I^{[1],Cat}} \frac{\phi^{[1],\rm sup}}{1+\rm K}$$

Tabla 6.3. Evolución de los espesores de las capas de reacción con la cinética química a un tiempo dado (t=1s) para situaciones englobadas en un mecanismo catalítico químicamente irreversible (K=0).

Así, en la Tabla 6.3 y en la Figura 6.19, se comparan los valores de δ_r^{real} y δ_r^{lin} obtenidos en experimentos cronoamperométricas a distintos valores de la cinética química (κ), incluyéndose en la comparativa los valores esperados para el espesor de la capa de reacción lineal si la respuesta obtenida fuera estacionaria ($\delta_r^{lin,SS} = \sqrt{D/\kappa}$)

Capítulo 6



Figura 6.19. Evolución de **a**) la relación entre los espesores de la capa de reacción lineal y la lineal en condiciones estacionarias ($\delta_r^{lin} / \delta_r^{lin,SS}$) y de **b**) la relación entre el espesor de la capa de reacción real y la lineal con la cinética química a un tiempo dado (t=1s), considerando un mecanismo catalítico químicamente irreversible (K=0).

Estos resultados confirman que el espesor de la capa de reacción lineal (δ_r^{lin}) siempre es significativamente menor que el real (δ_r^{real}) . Hecho que también ocurre al comparar los valores de $\delta_r^{lin,SS}$ con δ_r^{lin} para cinéticas con las que no se obtiene una respuesta estacionaria ($\kappa t < 1.5$).

6.4.3.4. Efecto de la anchura del haz incidente sobre los cronoabsortogramas de DPC y sobre los voltabsortogramas cíclicos para un catalítico químicamente reversible

En la Figura 6.20 se muestra el efecto de la anchura del haz de luz sobre los cronoabsortogramas obtenidos en configuración paralela, considerándose tres valores de w (**a**) $w=10\mu$ m, **b**) $w=50\mu$ m y c) $w=200\mu$ m) y diferentes valores de la cinética y de la termodinámica química (indicados en las gráficas):



Figura 6.20. Respuestas cronoabsortométricas en configuración paralela rigurosas (Ecs. (6.2) y (6.16)-(6.18)) considerando diferentes valores de K y el empleo de tres espesores diferentes del haz de luz: **a**) $w=10\mu$ m, **b**) $w=50\mu$ m y **c**) $w=200\mu$ m. Otras condiciones como en la Figura 6.15.

En esta figura se observa que la sensibilidad de la respuesta cronoabsortométrica a la cinética química (κ t) es pequeña cuando el espesor del haz incidente es muy estrecho (w=10 μ m en Figura 6.20.a), no apreciándose diferencias suficientemente significativas en los perfiles de concentración ya que la región incidida es muy pequeña. En el caso de emplear un haz muy ancho (w=200 μ m en Figura 6.20.c), la sensibilidad a la cinética también está condicionada ya que la contribución del seno comienza a ser significativa

con respecto a la correspondiente a la región perturbada, pudiendo incluso sobrepasar a la correspondiente al espesor de la capa de reacción real. Estas conclusiones también se pueden aplicar a otras técnicas como se muestra en la Figura 6.21 en donde se aprecia cómo influye el espesor del haz incidente sobre la respuesta voltabsortométrica cíclica a diferentes valores de la cinética química para un mecanismo catalítico químicamente irreversible (K=0):



Figura 6.21. Voltabsortogramas cíclicos paralelos representados a partir de la definición rigurosa (Ecs. (6.2) y (6.16)-(6.18)), considerando una catálisis química irreversible con diferentes valores de κ y suponiendo el empleo de tres anchuras de haz diferentes: **a**) $w=10\mu$ m, **b**) $w=50\mu$ m y **c**) $w=200\mu$ m. Otras condiciones como en la Figura 6.16.

6.5. Fuentes y bibliografía

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. *Fundamentals and Applications*, New York, 2001.
- R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, 2010. doi:10.1142/p726.
- [3] Á. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [4] T. Kuwana, N. Winograd, Spectroelectrochemistry at optically transparent electrodes, in: Electroanalytical Chemistry A Ser. Adv., A.J. Bard (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1974, pp. 1–78.
- [5] A. Heras, A. Colina, V. Ruiz, J. López-Palacios, Electroanalysis. 15 (2003) 702– 708. doi:10.1002/elan.200390088.
- [6] W. Kaim, J. Fiedler, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 3373. doi:10.1039/b504286k.
- [7] C. Amatore, O. Klymenko, I. Svir, Electrochem. Commun. 12 (2010) 1170–1173. doi:10.1016/j.elecom.2010.06.009.
- [8] J.J. Walsh, R.J. Forster, T.E. Keyes, Spectroscopy of Electrochemical Systems, in: Springer Handb. Electrochem. Energy, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017: pp. 365–421. doi:10.1007/978-3-662-46657-5_13.
- [9] R. Pruiksma, R.L. McCreery, Anal. Chem. 51 (1979) 2253–2257. doi:10.1021/ac50049a045.
- [10] W. Wanzhi, X. Qingji, Y. Shouzhuo, J. Electroanal. Chem. 334 (1992) 1–11.
 doi:10.1016/0022-0728(92)80556-j.
- [11] L. Dunsch, J. Solid State Electrochem. 15 (2011) 1631–1646. doi:10.1007/s10008-011-1453-1.
- [12] J.W. Strojek, T. Kuwana, S.W. Feldberg, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 1353–1355.
 doi:10.1021/ja01007a045.
- [13] J.F. Tyson, T.S. West, Talanta. 27 (1980) 335-342. doi:10.1016/0039-

9140(80)80092-0.

- [14] A. Colina, J. López-Palacios, A. Heras, V. Ruiz, L. Fuente, J. Electroanal. Chem.
 553 (2003) 87–95. doi:10.1016/S0022-0728(03)00288-2.
- [15] D.A. Scherson, Y. V. Tolmachev, I.C. Stefan, Ultraviolet/Visible Spectroelectrochemistry, in: Encycl. Anal. Chem., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006. doi:10.1002/9780470027318.a5316.
- [16] B.A. Coles, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 144 (1983) 87–98. doi:10.1016/S0022-0728(83)80146-6.
- [17] A. Molina, C. Serna, L. Camacho, J. Electroanal. Chem. 394 (1995) 1–6. doi:10.1016/0022-0728(95)04005-9.
- [18] Á. Molina, C. Serna, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, Electrochem. Commun. 10 (2008) 376–381. doi:10.1016/j.elecom.2007.12.034.
- [19] E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, A. Molina, R.G. Compton, Electrochim. Acta. 284
 (2018) 721–732. doi:10.1016/j.electacta.2018.07.070.
- [20] P. Delahay, G.L. Stiehl, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3500–3505.
 doi:10.1021/ja01134a014.
- [21] A. Molina, I. Morales, J. Electroanal. Chem. 583 (2005) 193–202.
 doi:10.1016/j.jelechem.2005.06.003.
- [22] N. Winograd, H.N. Blount, T. Kuwana, J. Phys. Chem. 73 (1969) 3456–3462.
 doi:10.1021/j100844a054.
- [23] I. Morales, Á. Molina, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1453–1460.
 doi:10.1016/j.elecom.2006.07.008.
- [24] Á. Molina, E. Laborda, J. González, Electrochem. Commun. 71 (2016) 18–22.
 doi:10.1016/j.elecom.2016.07.006.
- [25] A. Molina, J. González, E. Laborda, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 782 (2016) 59–66. doi:10.1016/j.jelechem.2016.09.047.
- [26] J. Garoz-Ruiz, A. Heras, A. Colina, Anal. Chem. 89 (2017) 1815–1822.
 doi:10.1021/acs.analchem.6b04155.

- [27] A. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, F. Martínez-Ortiz, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 819 (2018) 202–213. doi:10.1016/j.jelechem.2017.10.031.
- [28] A. Martínez, A. Colina, R.A.W. Dryfe, V. Ruiz, Electrochim. Acta. 54 (2009) 5071–5076. doi:10.1016/j.electacta.2008.12.028.
- [29] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, J.A. Ortuño, Electrochim. Acta. 106 (2013) 244–257. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.080.
- [30] A. Molina, C. Serna, J. González, J. Electroanal. Chem. 454 (1998) 15–31.
 doi:10.1016/S0022-0728(98)00251-4.
- [31] A. Molina, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz, J.M. Gómez-Gil, Electroanalysis. 27 (2015) 970–979. doi:10.1002/elan.201400639.
- [32] J. Koutecký, J. Čížek, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 22 (1957) 914–928.
 doi:10.1135/cccc19570914.
- [33] Á. Molina, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, I. Morales, J. Electroanal. Chem. 633 (2009) 7–14. doi:10.1016/j.jelechem.2009.04.020.
- [34] Á. Molina, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009) 1395– 1406.

Conclusiones

1. Se ha desarrollado la modelización teórica de diferentes mecanismos de transferencia de carga heterogénea complicados por la estequiometría de la reacción de transferencia, la cinética heterogénea o reacciones químicas homogéneas acopladas. Se han deducido soluciones analíticas para la respuesta corriente-potencial que permiten evaluar la influencia de los procesos fisicoquímicos fundamentales involucrados (principalmente, el transporte de materia y las reacciones químicas y electroquímicas) y abordar el estudio experimental cuantitativo de estos sistemas, proponiendo criterios para la identificación del mecanismo de transferencia, así como procedimientos para la determinación de parámetros de interés de forma precisa.

En el caso de procesos con cinéticas químicas acopladas, además de aplicar tratamientos teóricos rigurosos, también se han considerado potentes tratamientos aproximados, tales como los basados en las hipótesis *del estado estacionario cinético* y del *estado estacionario cinético difusivo*, que permiten la obtención de soluciones analíticas más simples. En todos los casos, se ha validado el rango de aplicabilidad de las correspondientes expresiones.

2. Respecto al estudio teórico de transferencias de carga heterogéneas cuya estequiometria de reacción entre las especie oxidada y reducida (O:R) es diferente de la unidad, se han verificado las relaciones rigurosas para las concentraciones superficiales y para el potencial de onda media, previamente obtenidas intuitivamente, válidas para cualquier valor de los coeficientes estequiométricos O:R (mecanismo E - a:b). Además, se han deducido expresiones analíticas rigurosas tanto para las concentraciones superficiales, los perfiles de concentración y la respuesta corriente-potencial para los casos particulares de estequiometría 2:1 y 1:2 (E - 2:1 y E - 1:2), expresiones que son aplicables para cualquier técnica voltamperométrica ya que se ha demostrado de forma rigurosa la aplicabilidad del principio de superposición (al depender las concentraciones superficiales sólo del potencial aplicado). Es decir, estas soluciones son aplicables tanto a técnicas en las que se aplica un potencial constante (por ejemplo, la voltamperométría de pulso normal (NPV)) como a aquellas en las que se perturba el sistema mediante la aplicación de dos o más pulsos sucesivos de potencial, tales

como la voltamperometría de onda cuadrada (SWV), o mediante técnicas de barrido como la voltamperometría cíclica (CV).

En base a las soluciones teóricas obtenidas, se ha realizado un análisis exhaustivo de la respuesta electroquímica en NPV y CV, en función de las condiciones del transporte de materia. A partir del estudio comparativo de los casos particulares E-2:1 y E-1:2 con los correspondientes a la transferencia de 1 o 2 electrones para estequiometría O:R unitaria (E – 1:1), se han establecido criterios que permiten la distinción entre estas tres situaciones de forma sencilla a partir de medidas a distintas concentraciones de especie redox. Concretamente, se ha observado que para un proceso de reducción, la señal voltamperométrica se desplaza hacia potenciales más negativos al disminuir la concentración de especie electroactiva para el caso E - 2:1, mientras que se observa el comportamiento opuesto para el E - 1:2.

3. Se ha obtenido una solución analítica general y simple para el 'mecanismo cuadrado extendido', considerando que las reacciones químicas son suficientemente rápidas como para asumir el equilibrio químico en cualquier instante de tiempo y punto de la disolución, y que los coeficientes de difusión de las especies electroactivas involucradas en las transferencias de carga reversibles son similares. Esta expresión se puede aplicar a cualquier técnica voltamperométrica, independientemente del número de procesos químicos y electroquímicos involucrados, así como del tamaño y de la forma del electrodo utilizado. Es decir, esta expresión puede aplicarse tanto para microelectrodos convencionales (microesferas, microdiscos...) como para nanoelectrodos y 'arrays' de los mismos.

En base a esta solución, se ha puesto de manifiesto que se pueden encontrar comportamientos cooperativos y anticooperativos químicamente inducidos, indicando criterios para la determinación de los potenciales formales aparentes a partir de los potenciales de pico y de las semianchuras de pico en técnicas diferenciales, tales como DV, SWV o voltamperometría diferencial de doble pulso (DDPV). Estos parámetros tienen especial interés por ser independientes de la geometría del electrodo y de la escala de tiempo del experimento. A partir de estas variables, se aborda la estimación de los potenciales formales reales y de las correspondientes constantes termodinámicas.

Conclusiones

4. Teniendo en cuenta los resultados teóricos obtenidos para el 'esquema cuadrado extendido', se ha investigado la influencia de reacciones de asociación de pares iónicos sobre el comportamiento electroquímico del α-fosfopolioxowolframato de tipo Keggin (PW₁₂O₄₀³⁻), considerando la utilización de diferentes electrolitos soporte (diferentes sales de hexafluorofosfato (TMAPF₆, LiPF₆ y NaPF₆)) en medio acetonitrilo, con el fin de reflejar el impacto del medio electrolítico en el rendimiento electrocatalítico de estas especies. Esta influencia se ha puesto de manifiesto mediante la variación de la posición de los picos SWV al cambiar la concentración y la naturaleza del catión del electrolito soporte. A partir del análisis de los resultados experimentales, se han podido estimar las correspondientes constantes y estequiometrias de asociación a partir de las expresiones matemáticas previamente deducidas.

Además, se ha realizado un estudio complementario basado en cálculos de DFT con el fin de corroborar la competencia significativa entre las interacciones electrostáticas y la desolvatación de los iones, inferida a partir de los resultados de los experimentos electroquímicos. Así, se ha apreciado que la tendencia de asociación iónica para la forma del polioxometalato más cargada (PW⁵⁻) sigue el orden predicho por consideraciones puramente electrostáticas, mientras que la asociación de las especies menos cargada (PW³⁻ y PF₆⁻) siguen el orden predicho en base a la fuerza de desolvatación del catión.

5. Se han deducido expresiones analíticas, generales y rigurosas para la corriente del mecanismo catalítico químicamente reversible de primer o pseudoprimer orden, tanto en condiciones transitorias como estacionarias, asumiendo que la transferencia electrónica puede ser lenta (es decir, no-nernstiana) y la utilización de microelectrodos esféricos y hemiesféricos.

A partir de las soluciones analíticas obtenidas, se ha estudiado la influencia de los diferentes procesos involucrados sobre la corriente, concluyendo que la respuesta voltamperométrica es principalmente estacionaria y viene dada por el producto de dos funciones. La primera depende del potencial aplicado y de las características de la transferencia de carga, siendo similar al correspondiente a una transferencia simple no-nernstiana bajo condiciones estacionarias (Mecanismo E_{NN}) y define fundamentalmente la forma de la respuesta corriente-potencial. La segunda

función engloba la contribución catalítica, influyendo principalmente sobre la magnitud de la corriente. En condiciones estacionarias o cuando la transferencia electrónica es nernstiana, este segundo factor es independiente de las características de la transferencia de carga.

Además, basándose en el análisis de la influencia de los diferentes procesos involucrados sobre la respuesta electroquímica, se han establecido procedimientos simples para identificar la reversibilidad electródica y para la determinación de los potenciales formales y de la cinética heterogénea efectiva, dependiendo esta última tanto de las constantes cinéticas electródicas y químicas, como del tamaño y de la forma del electrodo.

6. Aplicando el tratamiento del estado estacionario cinético-difusivo, se han deducido expresiones analíticas simples para las respuestas voltamperométricas de pulso normal (NPV) y de estado-estacionario (SSV) del mecanismo cuadrado de cuatro miembros, considerando la influencia de las cinéticas homogéneas asociadas a las dos reacciones químicas acopladas y la utilización de microelectrodos esféricos y hemiesféricos, pudiendo ser extendidas a electrodos de cualquier geometría y tamaño (es decir, válidas para microelectrodos convencionales, nanoelectrodos e incluso 'arrays' de los mismos de forma muy diversas (discos, esferas, bandas...)).

Basándose en las ecuaciones obtenidas, se ha analizado en detalle la influencia del transporte de materia y de la termodinámica y de la cinética de las reacciones químicas acopladas sobre la respuesta voltamperométrica. Dependiendo de la diferencia entre los potenciales formales ($\Delta E^{0'}$) y de las características de las reacciones químicas, se observan diferentes situaciones en las que se pueden apreciar una o dos señales. Así, se distinguen dos ondas bien separadas cuando los potenciales redox difieren significativamente ($|\Delta E^{0'} > 100 \text{ mV}|$) y las cinéticas homogéneas son finitas. En caso contrario, se observa sólo una única señal. Además, se ha comprobado que la selección del tamaño del electrodo es vital para el estudio cuantitativo de la cinética homogénea, hecho que se ha puesto de manifiesto a partir de la solución obtenida.

7. También se ha tratado el mecanismo *ECE consecutivo* (\vec{ECE}) , deduciéndose expresiones analíticas para la respuesta corriente-potencial en NPV, (DV) y SSV, aplicables para microelectrodos y nanoelectrodos de cualquier geometría. A partir de estas soluciones, se ha podido realizar un análisis exhaustivo de la respuesta voltamperométrica en función de los valores relativos entre los dos potenciales formales y de las características del transporte de materia por difusión y de la reacción química (es decir, en función del tamaño y de la forma del electrodo, así como de la cinética y de la termodinámica química). Así, dependiendo de las magnitudes previamente mencionadas y de su influencia conjunta, se predicen una o dos señales en los voltamperogramas y de las que se deduce que el número efectivo de electrones transferidos puede variar entre 1 y 2.

A partir del estudio de las anteriores influencias, se han establecido criterios simples para identificar y caracterizar la reacción química intermedia a partir de las corrientes límites y/o de las variaciones de la forma de los voltamperogramas cíclicos con la velocidad de barrido, siempre que el tamaño del electrodo y la escala de tiempo experimental sean adecuadas. Posteriormente, los potenciales formales pueden ser obtenidos a partir de la posición de las señales en las situaciones en las que se aprecian dos bien separadas. Si no, se debe considerar el ajuste de las curvas corriente-potencial completas.

Además, se ha investigado la influencia de las reacciones de desproporcióncomproporcionación sobre la respuesta voltamperométrica mediante métodos de simulación numérica, estableciendo las condiciones experimentales en las que no se observan desviaciones significativas con respecto a la respuesta esperada con la teoría presentada, sin restringir la cinética y la termodinámica de la reacción homogénea al analizar su influencia.

8. El estudio de reacciones químicas acopladas a transferencias de carga también se ha tratado mediante técnicas espectroelectroquímicas. Se han deducido expresiones analíticas simples y compactas tanto para los perfiles de concentración como para las respuestas espectroscópicas para diferentes mecanismos de reacción. En particular, se han obtenido soluciones generales y rigurosas para un mecanismo catalítico químicamente reversible de primer o pseudoprimer orden (aplicando el método de la transformada de Laplace), siendo Conclusiones

válidas para cualquier valor de las constantes cinéticas y termodinámicas homogéneas, independientemente de la perturbación voltamperométrica aplicada. Además, se han deducido expresiones analíticas simples para el mecanismo CEC, aplicando los tratamientos del *estado estacionario cinético* y del *estado estacionario cinético-difusivo*, comprobándose que se obtienen resultados precisos para $(k_1 + k_2)t > 5$.

A partir de estas expresiones, se ha evaluado la influencia de los coeficientes de difusión para una transferencia simple (caso particular de los mecanismos catalítico y CEC si las constantes cinéticas son muy pequeñas) o de las constantes químicas (cinéticas y termodinámicas) en los mecanismos catalítico y CEC sobre las respuestas espectroelectroquímicas tanto en configuración normal como en la paralela. Se han deducido soluciones analíticas precisas para ambas configuraciones, y, a partir de ellas, se han establecido procedimientos simples para la determinación de los parámetros fisicoquímicos de interés a partir de las respuestas espectrales, poniendo de manifiesto la especial utilidad de la respuesta en configuración paralela cuando la especie fotoactiva está inicialmente presente. Además, se ha comprobado que la respuesta en configuración paralela ofrece información temporal y espacial valiosa, permitiendo la monitorización directa y el análisis de la evolución de los perfiles de concentración si se utilizan haces de luz suficientemente estrechos o se acopla un obturador móvil cuya apertura sea suficientemente estrecha. Teniendo en cuenta esta última configuración de trabajo, se ha demostrado que se pueden estudiar las características de las capas de difusión y/o de reacción, relacionándolas con las del transporte de materia y/o de la cinética y termodinámica de las reacciones químicas acopladas, respectivamente.

272

NOTACIÓN

Símbolo	Significado	Unidades
А	Área del electrodo	cm^2
α	Coeficiente de transferencia electrónica	-
c_i^*	Concentración inicial y/o en el seno de la disolución de la especie i	mol·cm ³
c^0	Concentración estándar	mol·dm ³
$c_i^{[m]}(q,t)$	Perfil de concentración de especie i ($i = O, R$) durante la aplicación del pulso m ($m = 1, 2,, p$)	mol·cm ³
$C_i^{[m], s}$	Concentración superficial de especie i ($i = O, R$) durante la aplicación del pulso m ($m = 1, 2,, p$)	mol·cm ³
$c_{T}(q,t)$	Concentración total	mol·cm ³
c_T^*	Concentración total inicial y/o en el seno de la disolución	mol·cm ³
D_i	Coeficiente de difusión de la especie i ($i = O, R$)	cm ² ·mol ⁻¹
δ_d	Espesor de la capa de difusión (en general se corresponde con la capa de difusión <i>lineal</i>)	cm
$\delta^{lin}_{d,i}$	Espesor de la capa de difusión <i>lineal</i>	cm
$\delta^{real}_{d,i}$	Espesor de la capa de difusión real	cm
δ_r	Espesor de la capa de reacción (en general se corresponde con la capa de reacción <i>lineal</i>)	cm
$\delta^{real}_{r,i}$	Espesor de la capa de reacción real	cm
$\delta^{lin}_{r,i}$	Espesor de la capa de reacción lineal	cm
$\delta^{lin,SS}_{r,i}$	Espesor de la capa de reacción <i>lineal</i> en condiciones estacionarias	cm
E	Potencial aplicado	V
$E^{[m]}$	Potencial <i>m</i> aplicado ($m = 1, 2,, p$)	V
E^{0}	Potencial estándar de la transferencia de carga	V
E ⁰ '	Potencial formal de la transferencia de carga	V
$E_{ m n,j}^{0'}$	Potencial formal asociado a la captación o cesión del electrón $n (n = 1, 2,, k)$ de una especie electroactiva con <i>j</i> 'ligandos' asociados ($j = 0, 1,, h$)	V
E _{1/2}	Potencial de onda media	V
E_p	Potencial de pico	V
ΔE^{CV}_{p-p}	Separación entre el potencial de pico del barrido de ida y el de vuelta en Voltamperometría Cíclica	V
$\Delta E^{\rm CV}$	Diferencia de potencial aplicada entre dos pulsos consecutivos en Voltamperometría Cíclica	V
$\Delta E_{ m DDPV}$	Diferencia de potencial aplicada entre los pulsos aplicados en Voltamperometría Diferencial de Doble Pulso	V
E_{SW}	Amplitud de la onda cuadrada en Voltamperometría de Onda Cuadrada	V
$\Delta E_{ m st}^{ m SWV}$	Salto de escalera en Voltamperometría de Onda Cuadrada	V

Símbolo	Significado	Unidades
erf (x)	Function de error de x, $erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{x} e^{-t^{2}} dt$	-
erfc (<i>x</i>)	Función de error complementaria de <i>x</i> , $erfc(x) = 1 - erf(x)$	-
f	Frecuencia (de un periodo de la perturbación de Voltamperometría de Onda Cuadrada)	Hz (s ⁻¹)
F	Constante de Faraday	C·mol ⁻¹
γ	Relación entre coeficientes de difusión ($\gamma = \sqrt{D_o / D_R}$)	$\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$
Ι	Intensidad de corriente. Para distinguir distintas geometrías: I _G (G = sp(esfera), d(disco)).	А
Ψ	Intensidad de corriente adimensional o normalizada (por ejemplo, para Voltamperometría Cíclica: ψ^{CV} = $I^{CV} / (FADc_o^* \sqrt{D_o a})$)	-
I _{1.a}	Intensidad de corriente límite anódica ($E >> E^0$ ')	А
$I_{l,c}$	Intensidad de corriente límite catódica ($E \ll E^0$ ')	А
K	Constante de equilibrio condicional	-
K ^c	Constante de equilibrio basada en concentraciones	M-1
k ⁰	Constante cinética heterogénea estándar	cm/s
k_d^0	Constante estándar <i>efectiva</i> de la cinética heterogénea referida a la capa de difusión lineal de un (ultra)microelectrodo	-
k_r^0	Constante cinética electródica <i>efectiva</i> referida a la capa de reacción lineal (estacionaria)	-
k _{ox} , k _{red}	Constante cinética heterogénea del proceso de oxidación y reducción, respectivamente	cm/s
ki	Constante cinética homogénea de pseudoprimer orden (i=1,2,)	S ⁻¹
0	Especie oxidada	_
q_N	Coordenada normal a la superficie del electrodo	cm
q_s	Valor de la(s) coordenada(s) en la superficie del electrodo (q_s $\equiv x$ (macroelectrodo) r_s (esfera) r_d (disco)	cm
R	 Constante de los gases ideales Especie reducida 	J·mol ⁻¹ K ⁻¹ -
r	Distancia radial desde el centro del electrodo	cm
r _G	Radio del electrodo (G: sp = (hemi)esfera, d = disco)	cm
Т	Temperatura del experimento	K
t	Tiempo del experimento (si sólo se aplica un pulso coincide con el tiempo de su aplicación)	S
t_m / τ_m	Tiempo de aplicación del pulso m ($m = 1, 2,, p$)	S
$t_{m,p}$	Tiempo entre la aplicación del pulso <i>m</i> y del pulso <i>p</i> ($m = 1$, 2,, <i>p</i>)	S
v	Velocidad de barrido en Voltamperometría Cíclica	V/s
W _{1/2}	Semianchura de pico obtenido mediante técnicas diferenciales (ej.: $W_{1/2}^{DDPV}$ de voltamperograma diferencial de	V
	doble pulso o $W_{1/2}^{SWV}$ de voltamperograma de onda cuadrada)	

Abreviaturas:

CA: Cronoamperometría (proviene de las siglas en inglés: chronoamperommetry)

CE: Mecanismo CE

CEC: Mecanismo CEC

CV: Voltamperometría cíclica (proviene de las siglas en inglés: cyclic voltammetry)

DCV: Voltamperometría cíclica diferencial (proviene de las siglas en inglés: *differential cyclic voltammetry*)

DFT: Teoría del funcional de la densidad (proviene de las siglas en inglés: *density functional theory*)

DISP-COMP: Reacciones de dismutación-comproporcionación

DV: Voltamperometría derivativa

EC: Mecanismo EC

ECEc: Mecanismo ECE consecutivo

HER: Reacción de producción de hidrógeno (proviene de las siglas en inglés: *hydrogen evolution reaction*)

ITIES: Interfase entre dos líquidos electrolíticos inmiscibles (proviene de las siglas en inglés: *interface between two immiscible electrolyte solutions*)

NPV: Voltamperometría de pulso normal (proviene de las siglas en inglés: *normal pulse voltammetry*)

OER: Reacción de producción de oxígeno (proviene de las siglas en inglés: oxygen evolution reduction)

PW: Especies derivadas del α -fosfopolioxowolframato de tipo Keggin

SEC: Espectroelectroquímica (proviene del inglés *spectroelectrochemistry* or *spectroelectrochemical*)

SWV: Voltamperometría de onda cuadrada (proviene de las siglas en inglés: *square wave voltammetry*)


UNIVERSITY OF MURCIA DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY

Study of charge transfers coupled to chemical reactions at microinterfaces and nanointerfaces by electrochemical techniques

José María Gómez Gil

THESIS SUMMARY

Murcia, November 2019

Introduction:

One of the topics of study of Electrochemistry is the investigation of heterogeneous charge transfer reactions that take place at a certain interface, either electron transfers at electrode|solution interfaces or ion transfers across the interface between two immiscible electrolyte solutions (ITIES). These physicochemical processes are involved in a great number of technologies as well as in key biological systems. Consequently, their study and control are of utmost importance in multiple scientific and technological fields of interest such as the development of new (bio)chemical sensors, new devices for energy storage and production of affordable cost, the improvement of electrocatalytic nanomaterials, the treatment of wastewater, or the investigation of the activity of new drugs.

Electrochemical techniques are based on the application of a controlled electrical perturbation to the system under study. The appropriate analysis of the electrochemical response offers an interpretative link between the molecular and macroscopic scales and allows us to characterize, among others, homogeneous and heterogeneous kinetics and mass transport conditions. The correct interpretation of these responses is not straightforward since several physicochemical phenomena take place in solution or at the interface, influencing each other, such as mass transfer and electrical and surface forces. For example, considering the former, the species in solution can be subjected to diffusion, convection or migration for charged species. It is possible to minimise experimentally the latter two mass transport mechanism thermostating the solution, adding a great excess of electrolytes and avoiding the stirring of the solution. In any case, diffusion of electroactive species towards/from the interface is present and its influence over the electrochemical response is not simple since it is highly dependent on the size and shape of the interface.

Generally speaking, the mathematical modelling of electrochemical systems involves the resolution of partial differential equation systems, in order to obtain the evolution of the concentration profiles of the electroactive species by means of analytical, semi-analytical or numerical methods. Regarding the numerical procedures, they are quite widespread, being essential to evaluate complex situations where analytical methods cannot be applied. However, the development of analytical methods to deduce mathematical expressions for the concentration profiles and for the electrochemical response is preferred since they enable the *a priori* identification and analysis of the

influence of the chief parameters of the system, the prediction of limiting behaviours and the establishment of simple procedures to characterize the system (that is, to estimate the formal potentials, diffusion coefficients, kinetic constants,...).

Given the above considerations, this **Thesis** focuses on the development of theoretical analytical treatments to obtain mathematical solutions for the concentration profiles, the current (electrochemical) and the absorptometric (spectroelectrochemical) responses of systems where one or more heterogeneous charge transfers take place and they are complicated by heterogeneous kinetics, complex reaction stoichiometries or coupled homogenous chemical reactions. In these studies, electrodes of different shape and size have been considered, paying particular attention to the use of microelectrodes since they are of great interest due to their extraordinary properties for experimental purposes such as the reduction of capacitative and ohmic drop effects, but their theoretical modelling can be greatly complicated. In addition, given that cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV) are extremely useful for experimental purposes, the use of multipulse techniques has been taken into account. Simple procedures to identify and characterize the systems considered are established based on the analytical solutions obtained.

In particular, in **Chapter 1**, the study of heterogeneous charge transfers with *non-unity* stoichiometry is carried out. A general analytical treatment of reversible electron transfer of complex stoichiometry is developed, finding exact solutions for the concentration profiles, the surface concentrations and the current-potential response of the 2:1 and 1:2 E-mechanisms at macroelectrodes in any voltammetric technique and whatever the diffusion coefficients of the electroactive couple.

Based on the analytical solutions obtained, the particular features of the voltammetry of the 2:1 and 1:2 E mechanisms are analyzed in normal pulse voltammetry (NPV) and CV, being compared with those corresponding to the signals of the 1:1 stoichiometry. Different criteria to identify the stoichiometries are discussed, taking into account the use of CV, NPV and chronoamperometry (CA).

In Chapter 2, the study of systems where heterogeneous charge transfers are complicated by coupled homogeneous chemical reactions is considered for very fast

chemical kinetics so that chemical equilibrium conditions hold at any point of the solution and time of the experiment. In particular, a general, simple and explicit analytical theory for the so-called 'extended' square scheme has been developed, valid whatever the electrochemical technique employed and the size and shape of the working electrode, including the ubiquitous disc microelectrodes and their microarrays.

Based on the analytical solution deduced, a wide variety of systems have been analyzed in terms of the charge transfer mechanism and of the electrode geometry and electrochemical technique employed. The detection and quantification of 'interdependences' between electron transfers from the voltammetric response are studied, taking into account that they can be altered by the chemical speciation in solution of the different oxidation states. In such cases, the determination of the corresponding equilibrium constants is considered, assuming the use of CV and differential cyclic voltammetry (DCV). Appropriate procedures have been established to elucidate the chemical speciation of the redox species in solution and to determine the corresponding equilibrium constants as a function of the difference between the formal potentials and the electrode geometry.

The theory developed have been applied to the study of ion pairing effects on the redox properties of the $PW_{12}O_{40}^{3-}$ polyoxometalate (PW^{3-}), which can affect its electrocatalytic properties. The relative stability in solution of the different oxidation states of the PW species is elucidated and discussed based on experimental square wave voltammograms obtained at carbon macroelectrodes and microelectrodes. With the theory developed for the 'extended square scheme' and assisted by density functional theory (DFT) calculations, insights into the ion pairing of polyoxometalates in acetonitrile are gained, identifying the key physicochemical factors and determining the value of the association constants and the corresponding anion:cation stoichiometries.

This chapter is mainly based on the following publications:

- Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, R. G Compton; *Staircase, Cyclic and Differential Voltammetries of the 9-Member Square Scheme at Microelectrodes of Any Geometry with Arbitrary Chemical Stabilization of the Three Redox States*, Journal of Solid State Electrochemistry, 20 (2016), 3239-3253; doi: 10.1007/s10008-016-3308-2.
- E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, A. Molina; Microelectrode Voltammetry of Multi-Electron Transfers Complicated by Coupled Chemical Equilibria. A

3

General Theory for the Extended Square Scheme, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2017, 19, pp 16464-16476; doi: 10.1039/C7CP02135F.

 J.M. Gómez-Gil, A. Molina, E. Laborda, J. Gonzalez, R.G. Compton; *Electrochemical and computational study of ion association in the electro reduction of PW*₁₂O₄₀³⁻, The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121, pp 26751-26763; doi: 10.1021/acs.jpcc.7b07073.

In **Chapter 3**, the study of situations where molecular electrocatalysis can be hindered by the homogeneous and heterogeneous kinetics is performed. Specifically, the study of the (pseudo)first order chemically reversible catalytic mechanism is tackled with voltammetric techniques.

A general explicit analytical solution has been deduced for the current-potential response at (hemi)spherical microelectrodes for transient and stationary conditions, considering any degree of reversibility of the chemical catalytic reaction and any kinetics of the electron transfer. Moreover, a simpler explicit analytical expression has been obtained for steady-state conditions, applicable regardless of the size and shape of the electrode used. The conditions where a stationary response is obtained have been established, being easily attained even at macroelectrodes due to the particularities of the catalytic mechanism.

This chapter is mainly based on the following publication:

A. Molina, J.M. Gómez-Gil, J. González, E. Laborda; Analytical theory for the voltammetry of the non-Nernstian catalytic mechanism at macro and microelectrodes: Interplay between the rates of mass transport, electron transfer and catalysis, Journal of Electroanalytical Chemistry, 847 (2019), 113097. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.04.057.

In **Chapter 4**, the 4-member square scheme is studied in which two reversible electron transfers are coupled to each other by two homogeneous chemical kinetics. A simple analytical solution is obtained for the current-potential response at microelectrodes, considering the influence of the coupled chemical kinetics and employing the *diffusive-kinetic steady-state* treatment.

The influences of the kinetic and equilibrium constants of the chemical reactions, the electrode radius and the difference between the formal potentials on the electrochemical response are evaluated with the analytical expressions obtained. The conditions under which a single or two signals are expected and those where the electrochemical response is useful for quantitative studies of the homogeneous kinetics, are discussed. For the latter, the analytical solution brings to light that the electrode size must be carefully considered in order to ensure adequate sensitivity to the chemical rate constants, especially when stationary conditions are attained.

This chapter is mainly based on the following publication:

 A. Molina, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz, J.M. Gómez-Gil; Normal Pulse Voltammetry and Steady State Voltammetry of the Square Mechanism at Spherical Microelectrodes, Electroanalysis, 27 (2015) 970-979, doi: 10.1002/elan.201400639.

In **Chapter 5**, the so-called $\vec{E}C\vec{E}$ mechanism is tackled, where two consecutive electron transfers are coupled through a homogeneous chemical reaction. Disregarding the possible influence of disproportionation-comproportionation (DISP-COMP reactions), theoretical solutions have been deduced for linear diffusion conditions. Also, considering the application of the *diffusive-kinetic steady-state* approach, a very simple explicit analytical expression have been obtained for the I/E response in NPV, derivative (DV) and steady-state (SSV) voltammetries, as well as in CA at conventional microelectrodes and ultramicroelectrodes, regardless of their size and shape.

The set of theoretical solutions deduced enables the study of the voltammetric responses of the ECE mechanism, analysing the effects of the chemical kinetics and equilibrium constants and the difference between the formal potentials of the two redox couples over the current-potential responses in NPV, DV and even in CV under transient and steady-state conditions. Based on this analysis, different criteria for the identification of the reaction mechanism and for the characterization of the homogeneous chemical reaction, are discussed. Also, the influence of the DISP-COMP reactions is studied by numerical simulations, indicating the conditions where the voltammograms can be sensitive to these processes.

This chapter is mainly based on the following publication:

 A. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, F. Martínez-Ortiz, R. G Compton; A Comprehensive Voltammetric Characterisation of ECE Processes, Electrochimica Acta, 195 (2016) 230-245, doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.120.

In **Chapter 6**, the study of heterogeneous charge transfers complicated by coupled homogeneous chemical reactions via spectroelectrochemical (SEC) techniques is considered. The spectroscopic monitoring of the species involved or affected by the electrode reaction may facilitate the complete elucidation and characterisation of the reaction mechanism. In particular, simple rigorous solutions are obtained for the Emechanism and for the (pseudo)first-order reversible catalytic mechanism valid for any potential perturbation applied, for any size and shape of the electrode employed and for the two working arrangements in spectroelectrochemistry: the normal-beam (A_N) and parallel-beam (A_P) configurations. Simple expressions are also deduced for the SEC response of the CEC mechanism at macroelectrodes, considering the *kinetic steady-state* and the *diffusive-kinetic steady-state* treatments.

Based on the analytical solutions obtained, the determination of diffusion coefficients and of homogeneous kinetics and thermodynamics from the absorptometric signals is examined critically, considering the chronoabsorptometric and cyclic voltabsorptometric signals. Moreover, the possibility of studying the diffusion and reaction layers via SEC experiments in parallel-beam configuration is investigated, deriving simple expressions and protocols to relate the concentration profile of the photoactive species with the A_p -value registered at different distances from the interface.

This chapter is mainly based on the following publications:

- A. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, F. Martínez-Ortiz, R.G. Compton; *Analytical Solutions for the study of homogeneous first-order chemical kinetics* via UV-Vis spectroelectrochemistry, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 819, 202; doi: 10.1016/j.jelechem.2017.10.031.
- E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, A. Molina, R.G. Compton; Spectroscopy Takes Electrochemistry Beyond the Interface: A Compact Analytical Solution for the Reversible First-Order Catalytic Mechanism, Electrochimica Acta, 2018, 284, 721-732; doi: 10.1016/j.electacta.2018.07.070.

Other publications related to the work carried out during this Thesis:

- J. Gonzalez, J.A. Coca-Clemente, A. Molina, E. Laborda, J.M. Gomez-Gil, L.A. Rincon; *Carbon Support Effects and Mechanistic Details of the Electrocatalytic Activity of Polyoxometalates Investigated via Square Wave Voltcoulometry*; ACS Catalysis, 2017, 7, pp 1501–1511, doi: 10.1021/acscatal.6b03392.
- A. Molina, J.M. Olmos, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, J. Gonzalez; Voltammetry of the Aqueous Complexation-Dissociation Coupled to Transfer (ACDT) Mechanism with Charged Ligands, Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (2016) 17091-17104, doi: 10.1039/c6cp03032g

S.1. Study of heterogeneous charge transfers with non-unity O:Rstoichiometry

Given that many key electron transfer processes show non-unity, complex stoichiometries such as the hydrogen evolution (HER) and oxidation (OER) reactions [1,2], the electro-oxidation of halides anions [3–6] or the electro-oxidation of mercury in complexing media [7,8], here, the study of Nernstian charge transfers with non-unity stoichiometry (hereafter called *a:b E mechanism* (E-*a:b*)) is tackled [9,10]:

$$aO + ne^{-} \stackrel{E^{0'}}{=} bR$$
 (S.1.1)

paying special attention to the cases of the 2:1 and 1:2 E mechanisms (E-2:1 and E-1:2, respectively).

S.1.1. Theory

S.1.1.1. Application of a constant potential

Considering that only species O is initially present at the concentration, c_o^* , and that the mass-transport of the solution-soluble redox species takes place only by diffusion, upon the application of a potential pulse, $E^{[1]}$, at a macroelectrode, the concentration profiles are described by the following boundary value problem (bvp):

$$\begin{cases} \frac{\partial c_{O}^{[1]}}{\partial t} = D_{O} \left(\frac{\partial^{2} c_{O}^{[1]}}{\partial x^{2}} \right) \\ \frac{\partial c_{R}^{[1]}}{\partial t} = D_{R} \left(\frac{\partial^{2} c_{R}^{[1]}}{\partial x^{2}} \right) \\ t = 0, x \ge 0 \\ t > 0, x \to \infty \end{cases} \begin{array}{c} c_{O}^{[1]}(x,t) = c_{O}^{*} \\ c_{R}^{[1]}(x,t) = 0 \\ c_{R}^{[1]}(x,t) = 0 \\ t > 0, x = 0; \\ \begin{cases} \frac{D_{O}}{a} \left(\frac{\partial c_{O}^{[1]}}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{D_{R}}{b} \left(\frac{\partial c_{R}^{[1]}}{\partial x} \right)_{x=0} \\ \left(c_{O}^{[1],s} \right)^{a} = e^{\eta^{[1]}} \left(c_{R}^{[1],s} \right)^{b} \left(c^{0} \right)^{a-b} \end{cases} \end{cases}$$
(S.1.2)

with

$$\eta^{[1]} = \frac{nF}{RT} \left(E^{[1]} - E^{0} \right)$$
(S.1.3)

being $c_0^{[1],s}$ and $c_R^{[1],s}$ the surface values of the concentration profiles of species O and R at the electrode surface, D_O and D_R the diffusion coefficients of the redox species, *x* the distance to the electrode surface and c⁰ the standard concentration (1 mol \cdot dm⁻³) that will be omitted hereafter for the sake of simplicity.

Under the conditions considered, it can be demonstrated that whatever the stoichiometry *a:b*, the problem given by Eqs. (S.1.2)–(S.1.3) can be expressed as a function of a single variable (s_i) and that the solutions (i.e.: the concentration profiles of species O and R) have the form [10]:

$$c_{O}^{[1]}(x,t) = c_{O}^{*} + \left(c_{O}^{[1],s} - c_{O}^{*}\right) \operatorname{erfc}(s_{O})$$

$$c_{R}^{[1]}(x,t) = c_{R}^{[1],s} \operatorname{erfc}(s_{R})$$
(S.1.4)

with

$$s_i = \frac{\mathbf{X}}{2\sqrt{D_i t}}; \, i \equiv O, R \tag{S.1.5}$$

and the surface concentrations fulfil the following general relationship [1]:

$$b\sqrt{D_{\rm O}}c_{\rm O}^{[1],\,\rm s} + a\sqrt{D_{\rm R}}c_{\rm R}^{[1],\,\rm s} = b\sqrt{D_{\rm O}}c_{\rm O}^{\rm *}$$
 (S.1.6)

Then, the current-potential response can be calculated as:

$$\frac{\mathbf{I}^{[1]}}{nFA} \begin{cases} = \frac{D_{\mathrm{O}}}{a} \left(\frac{\partial \mathbf{c}_{\mathrm{O}}^{[1]}}{\partial \mathbf{x}} \right)_{\mathbf{x}=0} = \frac{D_{\mathrm{O}}}{a} \frac{\left(c_{\mathrm{O}}^{*} - \mathbf{c}_{\mathrm{O}}^{[1],\mathrm{s}} \right)}{\sqrt{\pi D_{\mathrm{O}} t}} \\ = -\frac{D_{\mathrm{R}}}{b} \left(\frac{\partial \mathbf{c}_{\mathrm{R}}^{[1]}}{\partial \mathbf{x}} \right)_{\mathbf{x}=0} = \frac{D_{\mathrm{R}}}{b} \frac{\mathbf{c}_{\mathrm{R}}^{[1],\mathrm{s}}}{\sqrt{\pi D_{\mathrm{R}} t}} \end{cases}$$
(S.1.7)

and the cathodic $(I_{l,c}^{[1],a;b})$ limiting current is given by,

$$\mathbf{I}_{l,c}^{a:b} = nFA \frac{c_{\mathrm{O}}^{*}}{a} \sqrt{\frac{D_{\mathrm{O}}}{\pi t}}$$
(S.1.8)

Taking into account the Nernst equation (see Eqs.(S.1.2) and (S.1.3)) and Eqs. (S.1.7) and (S.1.8), a general expression for the half-wave potential can be deduced [10]:

$$E_{1/2}^{a:b} = E^{0'} - \frac{RT}{nF} b \ln\left(\frac{b}{a}\gamma\right) + \frac{RT}{nF} (a-b) \ln\left(\frac{c_o^*}{2}\right)$$
(S.1.9)

with

$$\gamma = \sqrt{D_0 / D_R} \tag{S.1.10}$$

As can be seen in Eq. (S.1.9), the half-wave potential depends of the bulk concentration of species O when the coefficients *a* and *b* differ. Thus, experimentally the value of γ or E^{0} , can be determined from the variation of the half-wave potential with the bulk concentration of species O provided that the $E^{0'}$ or γ is known, respectively.

- Particular cases: the 2:1 and 1:2 stoichiometries

Explicit expressions for the surface concentrations and for the current-potential response are obtained for the 2:1 and 1:2 stoichiometries. Thus, by combining the surface Nernstian condition (Eqs. (S.1.2)) with Eq. (S.1.6), the following expressions for $c_0^{[1],s}$ and $c_R^{[1],s}$ are deduced for the 2:1 stoichiometry:

$$c_{O}^{[1],s} = \frac{\sqrt{\gamma^{2}e^{2\eta^{[1]}} + 8\gamma e^{\eta^{[1]}}c_{O}^{*}} - \gamma e^{\eta^{[1]}}}{4} \\ c_{R}^{[1],s} = \frac{\gamma}{2}c_{O}^{*} + \gamma \frac{\gamma e^{\eta^{[1]}} - \sqrt{\gamma^{2}e^{2\eta^{[1]}} + 8\gamma e^{\eta^{[1]}}c_{O}^{*}}}{8} \end{bmatrix} 2:1$$
(S.1.11)

and for the 1:2 stoichiometry:

$$c_{O}^{[1],s} = c_{O}^{*} + \frac{1 - \sqrt{1 + 16\gamma^{2}e^{\eta^{[1]}}c_{O}^{*}}}{8\gamma^{2}e^{\eta^{[1]}}} \\ c_{R}^{[1],s} = \frac{\sqrt{1 + 16\gamma^{2}e^{\eta^{[1]}}c_{O}^{*}} - 1}{4\gamma e^{\eta^{[1]}}} \right\}$$
 (S.1.12)

As expected, $c_{O}^{[1],s}$ and $c_{R}^{[1],s}$ are independent of time for any values of *a* and *b*, being only determined by the applied potential. Then, the current-response and the half-wave potential can be deduced from Eqs. (S.1.7) and (S.1.11)-(S.1.12) or (S.1.9), respectively:

2:1
$$\begin{cases} \frac{I_{2:1}^{[1]}}{nFA} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{0}}{\pi t}} \left(c_{0}^{*} + \frac{\gamma e^{\eta^{[1]}} - \sqrt{\gamma^{2} e^{2\eta^{[1]}} + 8\gamma e^{\eta^{[1]}} c_{0}^{*}}}{4} \right) \\ E_{1/2}^{2:1} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_{0}^{*}}{\gamma}\right) \end{cases}$$
(S.1.13)

1:2
$$\begin{cases} \frac{I_{1:2}^{[1]}}{nFA} = -\sqrt{\frac{D_{R}}{\pi t}} \frac{1 - \sqrt{1 + 16\gamma^{2} e^{\eta^{[1]}} c_{O}^{*}}}{8\gamma e^{\eta^{[1]}}} \\ E_{1/2}^{1:2} = E^{O'} - \frac{RT}{nF} \ln\left(2c_{O}^{*}\gamma^{2}\right) \end{cases}$$
(S.1.14)

S.1.1.2. Application of a sequence of potential pulses

Given that the surface concentration of species O and R are independent of time, the superposition principle can be applied (see [10,11]). Hence, upon the application of any sequence of arbitrary potential pulses ($E^{[1]}, E^{[2]}, ..., E^{[p]}$), the following expressions for the concentration profiles corresponding to the *p-th* pulse are obtained:

$$c_{O}^{[p]}(x,t) = c_{O}^{*} + \left(c_{O}^{[1],s} - c_{O}^{*}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_{O}t}}\right) + \sum_{m=2}^{p} \left(c_{O}^{[m],s} - c_{O}^{[m-1],s}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_{O}t_{m,p}}}\right)$$

$$c_{R}^{[p]}(x,t) = c_{R}^{[1],s} \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_{R}t}}\right) + \sum_{m=2}^{p} \left(c_{R}^{[m],s} - c_{R}^{[m-1],s}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_{R}t_{m,p}}}\right)$$
(S.1.15)

where t refers to the total time of the experiment and t_{mp} is given by:

$$t_{\mathrm{m,p}} = \sum_{j=m}^{p-1} \tau_j + t_p \quad \left(0 \le t_p \le \tau_p\right) \tag{S.1.16}$$

Considering a procedure similar to that of Ref. [11] and that Eq. (S.1.6) is fulfilled for any *m*-th pulse, the surface concentrations $c_i^{[m],s}$ ($i \equiv O, R$) at the *m*-th potential pulse applied can be deduced by taking into account that

$$\mathbf{c}_{i, a:b}^{[m],s} = \mathbf{c}_{i, a:b}^{[m-1],s} + \tilde{\mathbf{c}}_{i, a:b}^{[m],s}$$
(S.1.17)

where $\tilde{c}_{i\,a,b}^{[m],s}(i \equiv O, R)$ are the unknown solutions for the *m*-th potential pulse. Thus, the particular expressions of these $\tilde{c}_{O,a,b}^{[m],s}$ unknown solutions for the particular case of 2:1 are given by:

$$\tilde{c}_{o,2:l}^{[m],s} = \frac{\sqrt{\gamma^2 e^{2\eta^{[m]}} + 8\gamma c_0^* e^{\eta^{[m]}}} - \left(4c_0^{[m-l],s} + \gamma e^{\eta^{[m]}}\right)}{4}; m \ge 2$$
(S.1.18)

and for the 1:2 stoichiometry by:

$$\tilde{c}_{O,1:2}^{[m],s} = c_{O}^{*} + \frac{1 - 8\gamma^{2} \mathrm{e}^{\eta^{[m]}} \mathrm{c}_{O}^{[m-1],s} - \sqrt{1 + 16\gamma \mathrm{e}^{\eta^{[m]}} \mathrm{c}_{O}^{*}}}{8\gamma^{2} \mathrm{e}^{\eta^{[m]}}}; \ m \ge 2$$
(S.1.19)

In order to obtain the corresponding expressions for $\tilde{c}_{R,a:b}^{[m],s}$, Eq. (S.1.18) or Eq. (S.1.19) must be introduced in the following relationship fulfilled for any *m*-th potential pulse applied:

$$\gamma(b)\tilde{c}_{O,a;b}^{[m],s} + (a)\tilde{c}_{R,a;b}^{[m],s} = 0$$
(S.1.20)

Next, substituting $\tilde{c}_{O,a;b}^{[m],s}$ (see Eqs. (S.1.18) or (S.1.19) for the 2-1 and 1-2 cases, respectively) in Eq. (S.1.17), $c_{O}^{[m],s}$ can be deduced

$$c_{O,2:1}^{[m],s} = \frac{\sqrt{\gamma^2 e^{2\eta^{[m]}} + 8\gamma e^{\eta^{[m]}} c_O^*} - \gamma e^{\eta^{[m]}}}{4}; m = 1, 2...p$$
(S.1.21)

$$c_{O,1:2}^{[m],s} = c_{O}^{*} + \frac{1 - \sqrt{1 + 16\gamma^{2}e^{\eta^{[m]}}c_{O}^{*}}}{8\gamma^{2}e^{\eta^{[m]}}}; m = 1, 2...p$$
(S.1.22)

and $c_{R,a;b}^{[m],s}$ can be calculated by introducing Eq. (S.1.21) or Eq. (S.1.22) in Eq. (S.1.6). Note that the solutions obtained are equivalent to that shown in Eqs. (S.1.11)-(S.1.12) for the 2-1 and 1-2 cases, respectively, substituting $E^{[1]}$ by $E^{[m]}$.

Then, the current-response for any voltamperometric technique considered can be calculated as follows:

$$\frac{I^{[p], a:b}}{nFA} \begin{cases} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{D_{O}}{\pi}} \left(\sum_{m=1}^{p} \left(c_{O}^{[m],s} - c_{O}^{[m-1],s} \right) \frac{1}{\sqrt{t_{m,p}}} \right) \\ = -\frac{1}{b} \sqrt{\frac{D_{R}}{\pi}} \left(\sum_{m=1}^{p} \left(c_{R}^{[m],s} - c_{R}^{[m-1],s} \right) \frac{1}{\sqrt{t_{m,p}}} \right) \end{cases}$$
(S.1.23)

where $\mathbf{c}_{\mathrm{O}}^{[0],\mathrm{s}} = \mathbf{c}_{\mathrm{O}}^{*}$, $\mathbf{c}_{R}^{[0],\mathrm{s}} = 0$ and $t_{1,\mathrm{p}} = t$.

S.1.2. Results and Discussion:

As stated above, it is clear that the current-potential response (see Eqs.(S.1.23)) depends on the stoichiometry (*a:b*), the bulk concentration of species O (c_o^*), the diffusion coefficients of species O and R (D_O and D_R) and the number of electrons transferred (*n*).

S.1.2.1. Influence of the diffusion coefficient of species R



Figure S.1.1. Influence of the diffusion coefficient of species R ($D_R = 4x10^{-9}, 10^{-9}, 2.5x10^{-10}m^2/s$) over the normalized normal pulse ($I/I_{l,c}^{1:1(1e^-)}$) and cyclic voltamperograms (ψ^{cv} , see Figs. S.1.1.c and Figs. S.1.1.d) of the 2:1 (see Figs. S.1.1.a and S.1.1.c) and the 1:2 (see Figs. S.1.1.b and S.1.1.d) cases. The 1:1 cases when one (1:1(1e^-)) or two electrons (1:1(2e^-)) are transferred and γ =1 are plotted as reference. Inset in Fig. S.1.1.d: *dots* estimated directly from NPV-CV curves, *lines* plotted with Eq. (S.1.9). NPV curves: $I_{l,c}^{1:1(1e^-)} = FAD_o c_o^* / \sqrt{\pi D_o t}$. CV curves: $\psi^{cv} = I^{cv} / (FADc_o^*\sqrt{D_o a}), v = 100$ mV/s, a = Fv/RT and $|\Delta E^{cv}| = 0.01$ mV. Other conditions: $c_o^* = 1$ mM, $D_o = 10^{-9}$ cm²/s, T=298.15K.

In Figure S.1.1, the influence of the diffusion coefficient of species R over the normalized normal pulse voltamperograms (NPV, see Fig. S.1.1.a and Fig. S.1.1.b) and cyclic voltamperograms (CV, see Figs. S.1.1.c and Figs. S.1.1.d) of the 2:1 and 1:2 cases is shown, being compared with the corresponding curves of the 1:1 stoichiometry when

one (*black line*) or two (*gray line*) electrons are transferred and γ =1. In the case 1:1(2e-), only the apparently simultaneous transfer of the two electrons have been considered.

As can be seen, whatever the stoichiometry of the charge transfer reaction, the NPV and CV signals shift towards more negative potentials as the D_R coefficient diminishes [10]. However, the responses of the stoichiometries 2:1 and 1:2 are not centred around the E⁰, value when both diffusion coefficients are equal (γ =1), since the half-wave potential (see Eq.(S.1.9)) is dependent on the bulk concentration of species O. These behaviours can be inferred from the $E_{1/2}$ -ln(γ) linear plots of the 2:1 and 1:2 stoichiometries (see inset of Figure S.1.1.d and Eq. (S.1.9)). Note that both cases can also be distinguished from these plots since they have different negative slopes (slope = -(RT/nF)b) and different intercept values (intercept = $E^{0'} - (RT/nF)(b\ln(b/a) + (b-a)\ln(c_o^*/2))).$

Regarding the NPV signals (see Figs. S.1.1.a and S.1.1.b), the slope of the I/E curves of the 2:1 and 1:2 stoichiometries are always less steeper than that corresponding to the 1:1 case when two electrons are transferred. The limiting current of the case of 2:1 stoichiometry is half of that correspondent to the 1:2, since half of the electrons transferred per molecule of species O in the latter case are the ones exchanged in the former one. Thus, the limiting current of the 2:1 E mechanism is equivalent to that of the 1:1 stoichiometry when a single electron is exchanged whereas the limiting current of the 1:2 E mechanism to that of the 1:1 case when two electrons are transferred.

Considering the CV curves (see Figs. S.1.1.a and S.1.1.b), neither the peak currents nor the separation between the peak potential of the forward and backward scans $\left(\Delta E_{p-p}^{CV}\right)$ are influenced by the D_R-value. As can be inferred from these figures, the ΔE_{p-p}^{CV} -values of the curves for the 2:1 and 1:2 stoichiometries are always larger than those corresponding for the 1:1 case when two electrons are transferred, whereas the peak currents are smaller for the 2:1 and similar for the 1:2 cases.

S.1.2.2. Influence of the bulk concentration

In Figure S.1.2, the influence of the bulk concentration of species O over the normalized normal pulse $(I/I_{l,c}^{1:1(1e^{-})})$, see Figs. S.1.2.a and Figs. S.1.2.b) and cyclic

voltamperograms (ψ^{CV} , see Figs. S.1.2.c and Figs. S.1.2.d) of the 2:1 and the 1:2 cases are shown, comparing them with the simpler 1:1 case with *n*=2 and with *n*=1.



Figure S.1.2. Influence of the bulk concentration of species O ($c_o^* = 0.1, 1, 10$ mM) over the normalized normal pulse (I/ $I_{l,c}^{1:1(1e^-)}$, see Fig. S.1.2.a and Fig. S.1.2.b) and cyclic voltamperograms (ψ^{CV} , see Fig. S.1.2.c and Fig. S.1.2.d) of the 2:1 (see Fig. S.1.2.a and Fig. S.1.2.c) and the 1:2 (see Fig. S.1.2.b and Fig. S.1.2.d) cases. The 1:1 cases when one (1:1(1e⁻)) or two electrons (1:1(2e⁻)) are transferred and $\gamma=1$ are plotted as reference. Inset in Fig. S.1.2.d: *dots* estimated directly from NPV-CV curves, *lines* plotted with Eq. (S.1.9) and $\gamma=1$. NPV curves: $I_{l,c}^{1:1(1e^-)} = FAD_o c_o^* / \sqrt{\pi D_o t}$. CV curves: $\psi^{\text{CV}} = I^{\text{CV}} / (FAD c_o^* \sqrt{D_o a})$, v = 100 mV/s, a = Fv/RT and $|\Delta E^{\text{CV}}| = 0.01$ mV. D_R = 10⁻⁹ m²/s. Other conditions as in Figure S.1.1.

Regarding the 2:1 case, the NPV and CV signals shift towards more positive potentials as the bulk concentration of species O is increased, while the opposite behaviour is observed for the 1:2 case. Thus, these situations can be easily distinguished from those of the 1:1 stoichiometry (i.e.: 1:1 (1e-) and 1:1 (2e-)) since, as it is well-known, the corresponding I/E curves are independent of the c_o^* -value.

The above behaviours expected for the cases of 2:1 and 1:2 stoichiometry are also shown in the inset of Figure S.1.2.d in which the $E_{1/2}-\ln(c_o^*)$ curves are plotted with Eq.

(S.1.9). Note that the γ -value can be estimated from the intercept of these plots when the E⁰'-value is known (e.g.: intercept = $E^{0'} - RTn^{-1}F^{-1}(b\ln(b\gamma/a) + (a-b)\ln(2))$).

S.1.2.3. Elucidation of the O:R stoichiometry

Regarding the identification of the 2:1 or 1:2 stoichiometries from voltamperommetric experiments, here the use of cronoamperometry (CA) and CV is considered to elucidate the reaction mechanism, summarizing the criteria of interest to discern the reaction mechanism in Table S.1.I:

Mechanism (Mec.)	$n_{app} = I_{l,c}^{Mec.} / I_{l,c}^{1:1(1e^{-})}$	$I_{f,p}^{CV}$	$\Psi_{f,p}^{CV} = \frac{I_{f,p}^{CV}}{FAc_o^* \sqrt{D_o a}}$	ΔE^{CV}_{p-p} (mV)	Shift E_m^{CV} / $E_{1/2}^{NPV}$ as c_o^* is increased	
2:1	1		0.4995	≈ 45mV	Towards negative potentials	
1:1 (1e ⁻)		$\alpha v^{1/2}$	0.4463	≈ 57mV	Independent	
1:1 (2e ⁻)			1.2623	≈ 30mV	Independent	
1:2	2		1.0867	≈ 45mV	Towards positive potentials	

Table S.1.I. Summary of criteria to distinguish the 2:1 and 1:2 cases from the 1:1 case, regardless of that one (1:1 (1e⁻)) or two electrons (1:1 (2e⁻)) are *apparently* transferred. $E_m^{CV} = \left(E_{p,f}^{CV} + E_{p,b}^{CV}\right)/2.$

As shown in this table, the 2:1 and 1:2 cases are distinguishable on the basis of the cathodic limiting current that reflects the number of electrons transferred per molecule of species O (n_{app}). Also, the stoichiometry elucidated can be confirmed by modifying the bulk concentration of species O, since a single signal is always observed that shifts towards more negative potentials for the 2:1 case as the c_o^* -value is increased, while the opposite behaviour is expected for the 1:2 case.

Considering the comparison of these two cases with the 1:1 case where 1 or 2 electrons are transferred (1:1 (1e⁻) or 1:1 (2e⁻), respectively), they can be clearly distinguished from the difference between the forward and backward peak potentials in CV (ΔE_{p-p}^{CV}), since a separation of 45mV are obtained for the 2:1 and 1:2 cases. Finally, the cyclic voltammograms of the 1:2 case could also be mistaken by an EE when

 $-20 \ge \Delta E_{EE}^{0^{\circ}} \ge -7.5 \text{mV}$ (ΔE_{p-p}^{CV} is around 45mV, not included in Table S.1.I), but they can be well distinguished by modifying the bulk concentration of species O.

S.1.3. Bibliography:

- A. Jaworski, M. Donten, Z. Stojek, J.G. Osteryoung; Anal. Chem. 71 (1999) 243– 246. doi:10.1021/ac9804240.
- [2] X. Jiao, C. Batchelor-McAuley, E. Kätelhön, J. Ellison, K. Tschulik, R.G. Compton; J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 9402–9410. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01864.
- [3] G. Dryhurst, P.J. Elving; Anal. Chem. 39 (1967) 606–615. doi:10.1021/ac60250a014.
- [4] O. V. Klymenko, R.G. Compton; J. Electroanal. Chem. 571 (2004) 207–210. doi:10.1016/j.jelechem.2004.05.011.
- [5] C.L. Bentley, A.M. Bond, A.F. Hollenkamp, P.J. Mahon, J. Zhang; J. Phys. Chem.
 C. 118 (2014) 22439–22449. doi:10.1021/jp506990e.
- [6] B. Bennett, J. Chang, A.J. Bard; Electrochim. Acta. 219 (2016) 1–9. doi:10.1016/j.electacta.2016.09.129.
- [7] J. Heyrovský, J. Kůta; *Principles of Polarography*, 1st ed., Academic Press, New York, USA, 1965.
- [8] M.S. Shuman; Anal. Chem. 41 (1969) 142–146. doi:10.1021/ac60270a014.
- [9] J. Galvez, J. Albadalejo, A. Molina; An. Quím. 83 (1987) 577–585.
- [10] A. Molina, J. González; Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [11] A. Molina, C. Serna, L. Camacho; J. Electroanal. Chem. 394 (1995) 1–6. doi:10.1016/0022-0728(95)04005-9.

S.2. Study of multiple charge transfer reactions coupled to one or more chemical equilibria by voltamperometric techniques: Extended square mechanism

In several important processes of a variety of scientific and technological applications [1,2] such as the development of new storage and conversion energy devices or in electrocatalysis, as well as in many biological processes [3,4] like in the bioenergetics of the living organism with the hydrolysis of ATP or in the photosyntesis, multi-electron transfers are involved. Moreover, in many of the above situations, the redox species in solution take part in processes of (de)protonation, ion association, complexation and/or isomerization [5,6]. Given that the stability and reactivity of the different oxidation states define the redox behaviour, the coupled reactions can affect drastically the resulting electrochemical behaviour and thus, the corresponding response of the system.

$$\begin{array}{c} O_{0} + e^{-} \xleftarrow{E_{1,0}^{0'}} O_{1} + e^{-} \xleftarrow{E_{2,0}^{0'}} O_{2} \cdots \xleftarrow{E_{k,0}^{0'}} O_{k} \\ K_{o_{0},1} & \downarrow + L & K_{o_{1,1}} & \downarrow + L & K_{o_{2,1}} & \downarrow + L & K_{o_{k,1}} & \downarrow + L \\ O_{0}L + e^{-} \xleftarrow{E_{1,1}^{0'}} O_{1}L + e^{-} \xleftarrow{E_{2,1}^{0'}} O_{2}L \cdots \xleftarrow{E_{k,1}^{0'}} O_{k}L \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ K_{o_{0},h} & \downarrow + L & K_{o_{1,h}} & \downarrow + L & K_{o_{2,h}} & \downarrow + L & K_{o_{k,h}} & \downarrow + L \\ O_{0}L_{h} + e^{-} \xleftarrow{E_{1,h}^{0'}} O_{1}L_{h} + e^{-} \xleftarrow{E_{2,h}^{0'}} O_{2}L_{h} \cdots \xleftarrow{E_{k,h}^{0'}} O_{k}L_{h} \end{array}$$

Scheme S.2.I. Extended square scheme mechanism considering *k*-redox and *h*-chemical steps in equilibrium. $E_{n,j}^{0^{\circ}}(\nabla)$ are the formal potentials of the redox couples (*n* refers to a certain redox transfer ($n \equiv 1, 2, ..., k$) and *j* refers to a certain degree of complexation (j = 0, 1, ..., h)). K_{0_i,j[•]} are the *conditional* equilibrium constants (with *j*' being a certain chemical equilibrium ($j' \equiv 1, 2, ..., h$) and *i* a certain redox state).

In order to tackle the above situations, the problem corresponding to the 'extended square scheme' (Scheme S.2.I, [7,8]) is here considered in which the oxidized species $(O_0, O_0L_1, O_0L_2, ...)$ undergoing multiple reversible electron transfers and all the redox species taking part in multiple homogeneous chemical reactions with an electro-inactive species L. With the analytical theory developed, the influence of ion pairing on redox

properties of the Keggin-type polyoxotungstate $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (PW³⁻) has been investigated via a joint electrochemical and quantum-chemical approach.

S.2.1. Theory

It is assumed that all the species are soluble and only subject to diffusive mass transport with the same diffusion coefficients, and that species L is present in solution at a constant concentration either for being buffered (e.g., protons) or in a large excess with respect to the electroactive species (>10c_T^*, with c_T^* being the total bulk concentration of electroactive species ($c_T^* = \sum_{j=0}^{h} c_{O_0 L_j}^*$)). Then, upon the application of a sequence of potential pulses ($E^{[1]}, E^{[2]}, ..., E^{[p]}$) of equal time length (τ), the concentrations of the participating species ($c_{O_i L_j}^{m}$) are described by the following differential equation system:

$$\hat{\delta}_{G} c_{O_{i}L_{j}}^{[m]}(q,t) = \Upsilon_{O_{i}L_{j}} \begin{cases} m = 1, 2, ..., p \\ i = 0, 1, ..., k \\ j = 0, 1, ..., h \end{cases}$$
(S.2.1)

where q and t are the corresponding spatial and time coordinates, respectively, $\hat{\delta}_{G}$ is the diffusion operator [9–12] and $\Upsilon_{O_{i}L_{j}}(q,t)$ corresponds to the sum of the kinetic terms of all the homogeneous chemical reactions that a given species ($O_{i}L_{j}$) takes part in, including cross-redox reactions such as DISP-COMP reactions (not shown in Scheme S.2.I) [10,13,14]. The corresponding solutions of Eq. (S.2.1) must also fulfil the following boundary value conditions:

$$t = 0, q \ge q^{s} \\ t > 0, q \to \infty$$
 :
$$\begin{cases} c_{O_{0}L_{j}}^{[m]}(q,t) = c_{O_{0}L_{j}}^{*} \\ m = 1 : c_{O_{i}L_{j}}^{[m]}(q,t) = 0; i \ge 1 \end{cases} \quad j = 0, 1, ..., h$$
 (S.2.2)
$$m > 1 : c_{O_{i}L_{j}}^{[m]}(q,t) = c_{O_{i}L_{j}}^{[m-1]} \end{cases}$$

$$t > 0, q = q^{S} : \begin{cases} \sum_{i=0}^{k} D\left(\frac{\partial c_{O_{i}L_{j}}^{[m]}(q,t)}{\partial q_{N}}\right)_{q=q^{S}} = 0; & \begin{cases} m = 1, 2, ..., p\\ j = 0, 1, ..., h \end{cases} \\ c_{O_{n-1}L_{j}}^{[m],s} = c_{O_{n}L_{j}}^{[m],s} e^{\eta_{n,j}^{[m]}}; & \begin{cases} m = 1, 2, ..., p\\ n = 1, 2, ..., k\\ j = 0, 1, ..., h \end{cases} \end{cases}$$
(S.2.3)

where $\eta_{n,j}^{[m]}$ are defined as:

$$\eta_{n,j}^{[m]} = \frac{F}{RT} (E^{[m]} - E_{n,j}^{0'}) \begin{cases} m = 1, 2, ..., p \\ n = 1, 2, ..., k \\ j = 0, 1, ..., h \end{cases}$$
(S.2.4)

 $q_{\rm N}$ is the coordinate normal to the electrode surface, $q^{\rm s}$ the value of the coordinates at the surface of the electrode, $c_{O_n L_j}^{[m],s}$ the surface value of the concentration profiles of species $O_n L_j$ and *F*, *R* and *T* have their usual meanings.

Provided that the chemical kinetics is much faster than the mass transport by diffusion, it is possible to assume that total equilibrium conditions hold at any point in solution and time of the experiment:

$$\frac{c_{O_{i}L_{j'}}^{eq}(q,t)}{c_{O_{i},L_{j'-l}}^{eq}(q,t)} = K_{O_{i},j'}^{c} = K_{O_{i},j'}^{c} c_{L}^{*} \begin{cases} i = 0, 1, ..., k\\ j' = 1, 2, ..., h \end{cases}; \quad \forall q, t$$
(S.2.5)

with $K_{O_i,j'}$ and $K_{O_i,j'}^c$ corresponding to the *conditional* equilibrium constants and to the equilibrium constants based on concentrations, respectively, c_L^* is the concentration of species L.

Under these conditions, the current response can be written as the product of a potential-dependent function and a function dependent on time and on the electrode geometry[12,15]. Thus, the superposition principle applies such that, for any arbitrary sequence of *p*-potential pulses $(E^{[1]}, E^{[2]}, ..., E^{[p]})$ of duration τ , the current-potential response for any electrode geometry (G) and voltammetric technique can be written as (see [16]):

$$I_{G}^{[p]} = FA_{G}D\sum_{m=1}^{p} \left[\left(W^{[m-1],s} - W^{[m],s} \right) \frac{1}{\delta_{d}^{G}(q_{G}, t_{m,p})} \right]$$
(S.2.6)

where A_G is the electrode area, $\delta_d^G(q_G, t_{m,p})$ corresponds to the thickness of the *linear* diffusion layer which depends on time and on the shape and size of the electrode (see Table S.2.I and [8,12,16,17]) with $t_{m,p}$ being given by:

$$\mathbf{t}_{\mathrm{m,p}} = \left(\mathbf{p} - \mathbf{m} + 1\right) \mathbf{\tau} \tag{S.2.7}$$

Electrode		Area:	$\left(\delta_{d}^{G}\right)^{-1} \equiv f\left(q_{G}, t_{m,p}\right)$	$\left(\delta_{d,micro}^{G}\right)^{-1} \equiv f\left(q_{G}\right)$	Refs.:
$\underline{} \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$	Macroelectrode		$\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}$		[18]
	Sphere /hemisphere (radius r _s)	$A_s = 4\pi r_s^2$ $A_{hs} = 2\pi r_s^2$	$\frac{1}{r_{\rm s}} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}$	$\frac{1}{r_{\rm s}}$	[19]
	Disk (radius r _d)	$A_{\rm d} = \pi r_{\rm d}^2$	$\frac{4}{\pi} \frac{1}{r_{\rm d}} \left(0.7854 + 0.44315 \frac{r_{\rm d}}{\sqrt{Dt}} + 0.2146 \exp\left(-0.39115 \frac{r_{\rm d}}{\sqrt{Dt}}\right) \right)$	$\frac{4}{\pi}\frac{l}{r_{\rm d}}$	[20]
	Cylinder (radius r _c , length <i>l</i>)	$A_c = 2\pi r_c l$	$\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-0.1\frac{\sqrt{\pi Dt}}{r_{\rm c}}} + \frac{1}{r_{\rm c} \ln\left(5.2945 + 1.4986\frac{\sqrt{Dt}}{r_{\rm c}}\right)}$	$\frac{1}{r_{\rm c}} \frac{2}{\ln\left[4Dt/r_{\rm c}^2\right]}$	[21]
	Band (height w, length <i>l</i>)	$A_b = wl$	$\frac{\frac{1}{w} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}}{0.25\sqrt{\frac{\pi}{Dt}}e^{-0.4\frac{\sqrt{\pi Dt}}{w}} + \frac{\pi}{w\ln\left(5.2945 + 5.9944\frac{\sqrt{Dt}}{w}\right)}} \text{if } Dt / w^2 \ge 0.4$	$\frac{1}{w} \frac{2\pi}{\ln\left[64Dt / w^2\right]}$	[21,22]

Table S.2.I. Expressions for the function δ_d^G under transient $(\delta_d^G)^{-1}$ and stationary conditions $(\delta_{d,micro}^G)^{-1}$ for different electrode geometries: $q_G = r_s$ for spheres and hemispheres, $q_G = r_d$ for disk, $q_G = r_c$ for cylinders and $q_G = w$ for bands.

and the potential-dependent function, $W^{[m],s}$, is given by:

$$\begin{cases} W^{[m],s} = c_T^* \frac{\sum_{n=1}^{k} \left[(k-n+1) \prod_{b=n}^{k} e^{\eta_{app,b}^{[m]}} \right]}{1 + \sum_{n=1}^{k} \prod_{b=n}^{k} e^{\eta_{app,b}^{[m]}}}; m=1, 2, ..., p \\ W^{[0],s} = W^* = k c_T^* \end{cases}$$
(S.2.8)

with

$$\eta_{app,n}^{[m]} = \frac{F}{RT} (E^{[m]} - E_{app,n}^{0'}); \begin{cases} m = 1, 2, ..., p \\ n = 1, 2, ..., k \end{cases}$$
(S.2.9)

where $E_{app,n}^{0'}$ is the *apparent* formal potential [16]

$$\mathbf{E}_{app,n}^{0'} = \mathbf{E}_{n}^{0'} + \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{F}} \ln \left(\frac{1 + \sum_{j=1}^{h} \beta_{\mathbf{O}_{n},j'}}{1 + \sum_{j=1}^{h} \beta_{\mathbf{O}_{n-1},j'}} \right); \ n = 1, 2, ..., k$$
(S.2.10)

and $\beta_{O_i,j'}$ is the overall conditional equilibrium constant of formation of species $O_i L_j$

$$\beta_{o_{i},j'} = \prod_{b=1}^{j'} \mathbf{K}_{o_{i},b} = \frac{c_{o_{i}L_{j}}^{eq}(\mathbf{q},t)}{c_{o_{i}}^{eq}(\mathbf{q},t)}; \begin{cases} i = 0, 1, ..., k\\ j' = 1, 2, ..., h \end{cases}$$
(S.2.11)

The general solution (see Eqs.(S.2.6)-(S.2.11)) can be particularized to very different situations (i.e.: different electron transfer mechanisms: E, $C_{Eq}E$, $EC_{Eq}...$) and to any multipulse technique (see [8,12]).

- Particular cases: Equivalent and independent redox and chemical centres

Two different situations generally associated to macromolecules where multiple, equivalent and independent reaction centres, either electrochemical or chemical, are considered.

1) Molecule with k-redox equivalent and independent centres

$$O_0 + e^- \underbrace{\xrightarrow{E_1^{0'}}}_{\leftarrow} O_1 + e^- \underbrace{\xrightarrow{E_2^{0'}}}_{\leftarrow} O_2 \dots O_{k-1} + e^- \underbrace{\xrightarrow{E_k^{0'}}}_{\leftarrow} O_k \qquad (S.2.12)$$

Taking into account that the total concentration of redox species on the electrode surface, c_T^s , is constant $(c_T^s = c_T^*)$, upon the application of a potential E_p , the probability

of *n*'-centres being reduced (*n*'=0, 1, ..., *k*), and thus, *k*-*n*' being oxidized, as a function of the $\overline{E}_{int}^{0'}$ -value is given by [23,24]:

$$p_{red,n'} = \frac{c_{O_{n'}}^{[p],s}}{c_T^*} = \binom{k}{n'} \left(\frac{e^{\eta_{int}^{[p]}}}{1 + e^{\eta_{int}^{[p]}}} \right)^{k-n'} \left(\frac{1}{1 + e^{\eta_{int}^{[p]}}} \right)^{n'}; n' = 0, 1, \dots, k$$
(S.2.13)

where the Nernstian conditions have been considered, $\eta_{_{int}}^{\left[\textit{p} \right]}$ are defined by:

$$\eta_{int}^{[p]} = \frac{F}{RT} \left(E^{[p]} - \bar{E}_{int}^{0'} \right)$$
(S.2.14)

with $\overline{E}_{int}^{0'}$ being the *intrinsic* formal potential (that is, the theoretical formal potential of an isolated centre), and

$$\binom{k}{n'} = \frac{k!}{n!(k-n')!}; n' = 0, 1, ..., k$$
(S.2.15)

Considering the relationships between the surface concentrations of the redox species of each couple (i.e. $c_{O_{n-1}}^{[m],s} = c_{O_n}^{[m],s} e^{\eta_n^{[m]}}$ with $\eta_n^{[m]} = F(E^{[m]} - E_n^{O'})/(RT)$), the corresponding formal potentials are given by:

$$E_n^{0'} = \overline{E}_{int}^{0'} + \frac{RT}{F} ln\left(\frac{k-n+1}{n}\right); n = 1, 2, ..., k$$
(S.2.16)

with

$$\overline{E}_{int}^{0'} = \frac{1}{k} \sum_{n=1}^{k} E_n^{0'}$$
(S.2.17)

which is equivalent to the average formal potentials (hereafter indicated as $\overline{E}^{0'}$). Then, the difference between the formal potentials can be calculated from Eq. (S.2.16):

$$\Delta E_n^{0'} = E_{n+1}^{0'} - E_n^{0'} = \frac{RT}{F} ln \left[\frac{n(k-n)}{(n+1)(k-n+1)} \right]; n = 1, 2, ..., k-1$$
(S.2.18)

2) Molecule with h-chemical equivalent and independent centres

$$O_0 + L \underbrace{\xleftarrow{K_{O_0,1}}}_{i} O_0 L + L \underbrace{\xleftarrow{K_{O_0,2}}}_{i} O_0 L_2 \dots O_0 L_{h_i-1} + L \underbrace{\xleftarrow{K_{O_0,h_i}}}_{i} O_0 L_{h_i} \qquad (S.2.19)$$

Assuming that the chemical reactions are complexation-dissociation processes, the probability of that *j* centres are complexed by species $(j = 0, 1, ..., h_i)$ is given by (see also [8,25]):

$$p_{i,j} = \frac{c_{O_i L_j}(q,t)}{c_{O_i T}} = {\binom{h_i}{j}} \left(\frac{K_{int,O_i}}{1 + K_{int,O_i}}\right)^j \left(\frac{1}{1 + K_{int,O_i}}\right)^{h_i - j}; \ j = 0, 1, ..., h_i$$
(S.2.20)

where $\begin{pmatrix} h_i \\ j \end{pmatrix}$ is given by Eq. (S.2.15) and the K_{int,O_i} -value corresponds to an hypothetical *intrinsic* chemical equilibrium constant associated to a certain chemical centre that can be defined as a function of the *global* equilibrium constant (β_{O_i,h_i}) as:

$$\mathbf{K}_{int,O_{i}} = \frac{\mathbf{c}_{O_{i}L_{h_{i}}}}{\mathbf{c}_{O_{i}}} = \left(\beta_{O_{i},h_{i}}\right)^{\frac{1}{h_{i}}}; i = 0, 1, ..., k$$
(S.2.21)

Then, the *partial* equilibrium constants can be written as a function of K_{int,O_i} :

$$\mathbf{K}_{O_{i},j'}^{c} = \frac{\mathbf{c}_{O_{i}L_{j'}}}{\mathbf{c}_{O_{i}L_{j'-i}}\mathbf{c}_{L}^{*}} = \left(\frac{\mathbf{h}_{i} - j' + 1}{j'}\right) \mathbf{K}_{int,O_{i}}\mathbf{c}_{L}^{*}; \begin{cases} i = 0, 1, ..., k\\ j' = 1, 2, ..., h_{i} \end{cases}$$
(S.2.22)

S.2.2. Theoretical results

In multi-electron processes, charge-transfer steps usually influence the subsequent ones so that the addition/removal of electrons is thermodynamically hindered (so-called anti-cooperativity or repulsive interactions [3,5]), or, less frequently, 'facilitated' (socalled cooperativity or attractive interactions[3,5]) by the previous one(s). A third situation can be encountered when molecules show several identical redox groups and multiple transfer processes take place without influencing each other (see [23,24]). The frontier between the anti-cooperative and cooperative behaviours can be defined on the basis of this third situation so that any deviation from the values predicted by Eq. (S.2.18) points to the occurrence of positive $(\Delta E^{0'} > \Delta E^{0'}_{Eq.18})$ or negative $(\Delta E^{0'} < \Delta E^{0'}_{Eq.18})$ interactions between the redox groups.

In practice, it is frequent that the analysis of the cooperative/anti-cooperative nature of multi-electron transfers is complicated by coupled chemical processes that involve one

or more electroactive species (see [26,27]). Thus, a 'chemically-driven' cooperative behaviour can arise as a result of the chemical stabilization of the fully reduced and/or fully oxidized species. The opposite situation ('chemically driven' anti-cooperativity) is expected when the intermediate species is chemically stabilized with respect to the fully oxidized and fully reduced ones. The analytical solutions presented here enable us to analyse all these situations in any voltammetric technique, at any electrode geometry and for any number of electrons transferred and coupled chemical equilibria.

S.2.2.1. Influence of the coupled chemical equilibria

Let us consider an arbitrary number of coupled chemical equilibria involving any of the electroactive species in Scheme S.2.I. In this situation, the average of any two consecutive apparent formal potentials is given by:

$$\overline{\mathbf{E}}_{app,n}^{0'} = \frac{\mathbf{E}_{app,n}^{0'} + \mathbf{E}_{app,n+1}^{0'}}{2} = \overline{\mathbf{E}}_{n}^{0'} + \frac{\mathbf{RT}}{2\mathbf{F}} \ln \left[\frac{1 + \sum_{j'=1}^{h_{n+2}} \beta_{\mathbf{O}_{n+1},j'}}{1 + \sum_{j'=1}^{h_{n}} \beta_{\mathbf{O}_{n-1},j'}} \right]; n = 1, 2, \dots, k-1$$
(S.2.23)

.

and the difference between two consecutive apparent formal potentials by:

$$\Delta E_{app,n}^{0'} = E_{app,n+I}^{0'} - E_{app,n}^{0'} = \Delta E_{n}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\left(1 + \sum_{j=1}^{h_{n+2}} \beta_{O_{n+1},j'}\right) \left(1 + \sum_{j'=1}^{h_{n}} \beta_{O_{n-1},j'}\right)}{\left(1 + \sum_{j'=1}^{h_{n+1}} \beta_{O_{n},j'}\right)^{2}} \right]; n = 1, 2, \dots, k-I \quad (S.2.24)$$

with h_n , h_{n+1} and h_{n+2} being the maximum L:O stoichiometry of the O_n , O_{n+1} and O_{n+2} species, respectively. From Eq.(S.2.24), it becomes obvious that the coupled chemical equilibria will affect the apparent cooperativity between electron transfers and, accordingly, the voltammetric response of the system.

In Figure S.2.1, square wave voltammograms of two representative cases are shown for two-electron transfers coupled to chemical equilibria at a disc microelectrode. When only the fully reduced species (O₂) is chemically stabilized or when its stabilization prevails over that of the other oxidation states (Figure S.2.1.a), the value of the second *apparent* formal potential $(E_{app,2}^{0'})$ increases with the extent of the chemical equilibria (EC_{eq} mechanism-like behaviour). Also, the position of the whole voltammogram shifts towards more positive potentials for electro-reductions, being always centred around the $\overline{E}_{app}^{0'}$ -value (Eqs. (S.2.5), (S.2.10)-(S.2.11) and (S.2.23)). Note that the behaviour expected when the most chemically stabilized species is the fully oxidized one is mirror image of that shown in Figure S.2.1.a (i.e., C_{eq}E). In any of the above two situations, the $\Delta E_{app}^{0'}$ -value becomes more positive as the *conditional* equilibrium constant (K₀₂ in Fig. S.2.1.a) increases (see Eqs.(S.2.5), (S.2.10)-(S.2.11) and (S.2.24)), which results in a 'chemically driven' cooperative behaviour (see curve for $K_{o_2} = 10^9$ in Figure S.2.1.a).



Figure S.2.1. Influence on the SWV response of a two electron transfer coupled with a single chemical equilibria involving **a**) the fully reduced state (O₂) with $\Delta E^{0'} = -250mV$ (k=2, $h_3=1$ and $h_1=h_2=0$) and **b**) the intermediate species (O₁) with $\Delta E^{0'} = 100mV$ (k=2, $h_2=1$ and $h_1=h_3=0$) at a microdisc electrode ($r_d=1\mu m$). SWV curves: $\Psi_{G,n-E}^{[y],SWV} = \Psi_G^{[y],SWV} / \Psi_{G,E-peak}^{[y],SWV}$, f = 10Hz, $E_{sw} = 25 \text{ mV}$, $|\Delta E_{st}^{sWV}| = 5 \text{ mV}$. Other conditions: $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $c^* = 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ and T = 298K.

When the intermediate oxidation state (O₁) is the most stabilized species by the chemical equilibirum, the $\Delta E_{app}^{0'}$ -value decreases (see Eq.(S.2.24)) leading to a 'chemically driven' anti-cooperative behaviour as shown in Fig. S.2.1.b. Thus, in the absence of coupled chemical equilibria ($K_{o_1} = 0$), a single peak centred at $\overline{E}_{app}^{0'}$ (= 50 mV) is obtained as corresponds to $\Delta E^{0'} = 100$ mV. For non-null K_{o_1} -values, the peak decreases and becomes broader as the K_{o_1} -value increases. When this is large enough such that $\Delta E_{app}^{0'} < -71.2$ mV, two peaks can be distinguished with the valley centred at $\overline{E}_{app}^{0'}$. Note that the position of the symmetry axis of the SWV signal does not vary with K_{o_1} since $\overline{E}_{app}^{0'}$ is not influenced by the chemical behaviour of the intermediate as inferred from

Eq.(S.2.23) (*i.e.*, $\overline{E}_{app}^{0'} = \overline{E}^{0'}$, $\forall K_{0_2} - value$). The two peaks separate from each other as K_{0_1} further increases.

S.2.2.2. Influence of the electrode geometry



Figure S.2.2. Influence of the electrode size and shape in square wave (SWV, a and c) and cyclic voltammetries (CV, b and d) of three electron transfers (k=3) coupled with chemical equilibria (∀h) under transient (a, b) and steady state conditions (c, d) $\left(\Delta E_{app,1}^{0'} = -120 \text{mV} \text{ and } \Delta E_{app,2}^{0'} = -240 \text{mV}\right).$ SWV curves: f = 25Hz, $E_{sw} = 50 \text{ mV}$ and $\left|\Delta E_{\rm st}^{\rm SWV}\right| = 5 \text{ mV}$. CV curves: $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ and $\left|\Delta E^{\rm CV}\right| = 0.01 \text{ mV}$. Other conditions as in Figure S.2.1.

As can be seen in Figure S.2.2 for CV and SWV, the shape and size of the electrode affect the magnitude of the current density that increases in the order established by the efficiency of the diffusive mass transport: cylinder < band < sphere < disc (Fig. S.2.2.a, S.2.2.b). Differences become more apparent as the electrode size decreases (Fig. S.2.2.c, S.2.2.d). Also, it can be deduced that the SWV response enables more accurate analyses than cyclic voltammetry since bell-shaped and well-defined responses are obtained,

independently of the electrode geometry and the experiment time-scale considered (and thus, of the transient or stationary nature of the voltammograms).



S.2.2.3. Quantitative analysis

Figure S.2.3. Variation of (**a**) the dimensionless forward peak current, (**b**) peak-to-peak separation and (**c**) forward peak potential in cyclic voltammetry and of (**d**) the dimensionless forward peak current, (**e**) half-peak width and (**f**) (forward) peak potential in differential cyclic voltammetry with the difference between the *apparent* formal potentials $(\Delta E_{app}^{0'})$. Solid lines at macroelectrodes, dashed lines at microdiscs $(R_0^{(D)CV} = q_G \sqrt{Fv/(DRT)} = 2$ and 1 for CV or $R_0 = 0.1$ and 0.05 for DCV) and dotted lines at micro(hemi)spheres. Values corresponding to the first signal in the region where two waves/peaks are observed. Other conditions: T = 298 K, $E_{vtx} - E_{app,l}^{0'} = -600$ mV, $\Delta E = 0.01$ mV.

Chemical effects on electrode reactions are typically investigated by varying the concentration of species L (*e.g.*, proton, counterion, ligand, etc.) and analysing the

resultant effect on the *apparent* formal potential of the different electron transfer steps[8,25,28].

Assuming the occurrence of a two-electron transfer coupled with an arbitrary number of chemical equilibria, the individual formal potentials can be determined from the forward peak current ($\Psi_{f,p}^{CV}$ for CV, see Figure S.2.3.a; or $\Psi_{f,p}^{DCV}$ for DCV, see Figure S.2.3.d), from the peak-to-peak separation between the backward and forward peaks of a certain signal of the cyclic voltammogram ($\Delta E_{p,p}^{CV}$, Figure S.2.3.b) or the half-peak width ($W_{1/2}^{DCV}$, see Figure S.2.3.e) in the case of the differential one, and from the peak potential (see Fig.S.2.3.c for CV ($E_{f,p}^{CV}$) or Fig. S.2.3.f for DCV ($E_{f,p}^{DCV}$)). Attending the $\Delta E_{app}^{0'}$ -value, three different regimes are well-distinguished and thus, three different procedures are to be considered in order to determine the $E_{app,n}^{0'}$ -values (see more details in [16]):

- When ΔE^{0'}_{app} ≥ -140 mV, two well-differentiated signals equivalent to the signals of two simple and independent electron transfers, characteristic of very anticooperative transfers. Under these conditions, the E^{0'}_{app,n} can be deduced directly from the peak potentials (compare with Figs. S.2.3.c for CV and S.2.3.f for DCV).
- For $-71.2 \ge \Delta E_{app}^{0'} \ge -140 \,\mathrm{mV}$, a transition region from two to one signal is observed. In this regime, two signals are partially overlapped, showing a symmetry centre in the cyclic voltammograms or a symmetry plane in the case of differential techniques (e.g.: see case of $\Delta E_{app}^{0'} = -120 \,\mathrm{mV}$ in Fig. S.2.1). Under these conditions, the $\Delta E_{app}^{0'}$ can be calculated from the peak current ($\Psi_{f,p}^{CV}$ and $\Psi_{f,p}^{DCV}$) and with the $\Delta E_{p,p}^{CV}$ -value in CV or with the $W_{1/2}^{DCV}$ -value in DCV as indicated above. Next, the $E_{app,n}^{0'}$ -value(s) can be estimated from Figs. S.2.3.c or S.2.3.f by comparing the peak potentials ($E_{f,p}^{CV}$ y $E_{f,p}^{DCV}$) and/or from the $\overline{E}_{app}^{0'}$ -value that coincides with the potential of the symmetry centre in CV or the symmetry plane in differential techniques.
- When $\Delta E_{app}^{0'} > -71.2mV$ a single signal is always obtained with the peak potential being equivalent to the average formal potential. The $E_{app,n}^{0'}$ -values cannot be

obtained for $\Delta E_{app}^{0'} \gtrsim 100 \,\text{mV}$, since the peak currents and the ΔE_{p-p}^{CV} -value in CV or the W $_{1/2}^{DCV}$ -value in DCV become insensitive to the $\Delta E_{app}^{0'}$.

The formal potentials $(E_n^{0'})$ and the chemical equilibrium constants $(K_{o_i,j}$ -values) can be obtained from experiments in which the concentration of species L involved in the coupled chemical equilibria is modified, analysing the variation of each $E_{app,n}^{0'}$ -value with c_L^* with Eqs. (S.2.5) and (S.2.10)-(S.2.11). Their determination can be difficult when multiple electroactive species are involved in chemical equilibria.

S.2.3. Experimental results

The study of the first two electro-reductions of $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (PW³⁻ species) at carbon electrodes is tackled in the presence of different salts of hexafluorophosphate (XPF₆) with cations that may interact through ion associations with the PW species: LiPF₆, NaPF₆ or TMAPF₆. The aim was to evaluate the possible influence of ion paring processes over the redox activity of the PW³⁻ since it could affect significantly its electrocatalytic activity.

The study was performed in deoxygenated acetonitrile solutions (ACN) with a glassy carbon (GC) macroelectrode or a carbon fiber (CF) microelectrode as working electrode. The ferrocene-ferrocenium (Fc/Fc⁺) redox couple was used as internal reference, given that a silver wire was employed as quasi-reference electrode in order to avoid uncertainties related to junction potentials and water contamination [29]. Also, tetrahexylammonium hexafluorophosphate (THAPF₆) was employed as supporting electrolyte in order to maintain the ionic strength fixed at 0.1M, given that the bulky THA⁺ cation does not associate significantly either with the PW species or with the PF₆⁻ anion (see [27]).

Taking into account that species PW^{3-} and the reduced forms PW^{4-} and PW^{5-} are bulky and highly-charged, it is plausible to consider: the possibility of ion pairing with multiple cations and equal diffusion coefficients for all the PW species (*D*). Also, chemical equilibrium conditions can be assumed to hold at any point in solution (*q*) and time of the experiment (*t*) since ion pairing processes generally show very fast kinetics [30]. Thus, the mathematical solutions obtained previously can be applied for these

systems with the *apparent* formal potentials (see Eq.(S.2.10)) for this particular system being given by:

$$E_{app,1}^{0'} = E_{1}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \sum_{j=1}^{n} \left(\prod_{a=1}^{j} K_{(4-),a}^{c} c_{X}^{*} \right)}{1 + \sum_{j=1}^{n} \left(\prod_{a=1}^{j} K_{(3-),a}^{c} c_{X}^{*} \right)} \right)$$
(a)
$$E_{app,2}^{0'} = E_{2}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{1 + \sum_{j=1}^{n} \left(\prod_{a=1}^{j} K_{(5-),a}^{c} c_{X}^{*} \right)}{1 + \sum_{j=1}^{n} \left(\prod_{a=1}^{j} K_{(4-),a}^{c} c_{X}^{*} \right)} \right]$$
(b)

with

$$\mathbf{K}_{i,j} = K_{i,j}^{c} c_{X}^{*} = \frac{c_{X_{j} P W^{i}}^{eq}(q,t)}{c_{X_{i-1} P W^{i}}^{eq}(q,t)}; \forall q, t \quad \begin{cases} i = 3-, 4-\text{ or } 5-\\j = 1, 2, ..., n \end{cases}$$
(S.2.26)

S.2.3.1. Electrochemical study of the ion association between X⁺ and PW anions

The ion pairing between PW anions and the different X⁺ cations (X⁺:TMA⁺, Li⁺, Na⁺) was investigated, considering the effective concentration of X⁺ in excess with respect to the initial concentration of PW³⁻ ($c_{X^+}^* \ge 20c_{PW}^*$). In Figure S.2.4, representative experimental square wave voltammogramms at the highest and lowest concentrations of X⁺ assayed are shown, as obtained at a glassy carbon macroelectrode (Figure S.2.4.a, S.2.4.c and S.2.4.e) and at a carbon fiber microdisc (Figure S.2.4.b, S.2.4.d and S.2.4.f). Two well-defined peaks can be appreciated that correspond to two reversible, one-electron reductions as can be inferred from the values of the half-peak width (see below). Thus, the first peak is ascribed to the reduction of PW³⁻ to PW⁴⁻, while the second peak to the reduction of PW⁴⁻ to PW⁵⁻ [31]. Regarding the highest concentration of Li⁺ (Figures S.2.4.c and S.2.4.d), a third peak is also observed which corresponds to the two-electron reduction of species PW⁵⁻ to PW⁷⁻.

Considering the first and second peaks, the experimental half-peak width $(W_{1/2})$ values are similar to those theoretically predicted for reversible one-electron transfers with the square wave amplitudes employed $(W_{1/2}^{Exp,E_{sw}=10mV} = 90-94 \text{ mV} \text{ or } W_{1/2}^{Exp,E_{sw}=25mV} = 96-105 \text{ mV})$ [10,12]. Slightly broader and smaller peaks are obtained in

microelectrodes, which is likely related to the quasi-reversible character of the electron transfer [12,32]. Nevertheless, the peak position of the second peak is not affected significantly, as indicated by the good agreement between the experimental $E_{peak,n}$ -values obtained at micro and at macroelectrodes [12,32].



Figure S.2.4. Influence of the concentration of X⁺ (**a-b**) TMA⁺, **c-d**) Li⁺, **e-f**) Na⁺) on the SWV curves corresponding to the two first electroreductions of PW³⁻ at a GC macroelectrode (**a, c** and **e**, $r_{\rm d} \approx 1.5 \,\rm mm$) and at CF microdisc electrode (**b, d** and **f**, $r_{\rm d} \approx 16.5 \,\mu\rm m$) with $c_{\rm pw^{3-}}^* = 50 \,\mu M$. Baseline-corrected experimental square wave voltammograms obtained with $E_{\rm sw} = 10 \,\rm mV$ (GC macroelectrode) and $E_{\rm sw} = 25 \,\rm mV$ (CF microdisc electrode). For both electrodes: $f_{\rm sw} = 10 \,\rm Hz$, $|\Delta E_{\rm st}^{\rm sw}| = 5 \,\rm mV$, ionic strength set at 0.1M; T=298±2K.

As can be seen in Figure S.2.4, the positions of the two peaks shift towards less negative values as the concentration of X^+ is increased, revealing the occurrence of ion

associations between the polyoxometalate anions and X⁺. Also, it can be concluded that the strength of the ion association follows the order: $PW^{5-} > PW^{4-} > PW^{3-}$, given that the shift is more obvious for the second peak. The ordering is that predicted by electrostaticonly considerations (see also the results of quantum-chemical calculations with DFT methods in Figure S.2.5.a and S.2.5.b by with the Electrostatic Potential Mapped Electron Density Surface (ESP) of the PW³⁻ and PW⁵⁻species).

It is important to highlight that the first peak is almost unaffected by the variation of $c^*_{\text{Li}^+/\text{Na}^+}$, unlike in the case of TMA⁺, while the shift of the second peak is more significant upon the addition of Li⁺/Na⁺ than in the case of TMA⁺. This indicates that the overall ion pairing constant between the cations X⁺ and the PW⁵⁻ species increases as the size of the cation decreases: Li⁺ > Na⁺ > TMA⁺; whereas for the PW³⁻ and PW⁴⁻ species the ordering seems equivalent to that observed for the association between hexafluorophosphate and the same cations: TMA⁺>Li⁺>Na⁺.



Figure S.2.5. Electrostatic potential on the 0.001 au molecular surface of PW³⁻ (upper left side), PW⁵⁻ (upper right side) and $[Li(PW^{4-})]^{3-}$ species (bottom), computed with the B3LYP functional and the LanL2DZ basis sets for W atoms and 6-31+G(d) basis set for the rest of the elements. Optimized structures were obtained with Td symmetry constraint for the isolated structures (**a** and **b**, α -isomer) and taking into account the solvent effects with the CPCM approach (see [27]). Position of the lithium cation indicated by a yellow arrow in **c**.

The analysis of the variation of the *apparent* formal potentials with the concentration of X⁺ with Eqs.(S.2.25) to elucidate the association constants and stoichiometries for the different PW species. Taking into account that the first and second peaks are well-separated ($\Delta E_{p-p} = E_{p,2} - E_{p,1} \le -436 \text{mV}$), the electron transfers can be treated separately and the SW peak potential coincides with the *apparent* formal potential ($E_{\text{peak},h} \equiv E_{\text{app},h}^{0^{\circ}}$), regardless of the electrode size and shape considered [12,33].

In Figure S.2.5 it can be seen that the 'outer shell' of the PW species is negatively charged and it becomes more negative as the PW species gets further reduced. This fact may indicate that a *purely electrostatic* model could be suitable but the corresponding fittings of the data were not satisfactory (not shown, [27]). This is in agreement with the comparison of the ESPs of the PW³⁻ and that of the $[Li^+PW^{4-}]^{3-}$ species, given that the latter has a region with higher electron density than the former. Hence, both the electrochemical and computational results back the idea that the strength of ion pairing in this system is not only determined by the overall charge of the anion species. It is also important to notice that the holes with the maximum electron density are symmetrically distributed, and thus, it may be plausible to think *a priori* that they can be treated as equivalent and independent sites. However, the association of a lithium cation with PW breaks down the symmetry of the electron density distribution as can be inferred from the ESP surface shown in Fig. S.2.5.c. Therefore, a statistical theoretical treatment does not seem to be not suitable in this case.

Based on the stated above, the fitting of the experimental $E_{app,h}^{0'}$ vs c_X^* data was carried out with arbitrary, adjustable values of all the association constants as indicated in [27], showing the results obtained for TMA⁺ in Figure S.2.6. As can be seen, it is necessary to include the formation of triple ions for PW⁴⁻ and quadruple ions in the case of PW⁵⁻ in order to obtain a satisfactory description of the experimental variation of both peak potentials (R²>0.99). Also, the values estimated for the chemical equilibrium constants obtained follow the order $K_{5-,j}^c > K_{4-,j}^c > K_{3-,j}^c$, in line with the ESP surfaces (Figure S.2.5). These results point to the formation of multiple ion associates with the TMA⁺ cations, such that a very high coulombic attraction towards the cations is expected to take place without significant steric effects, given the large size and high negative
charge of PW⁴⁻ and PW⁵⁻. However, the most oxidized species PW³⁻ does not seem to associate significantly in spite of its high negative charge (see below).



Figure S.2.6. Reaction mechanism deduced and best experimental fittings (see **a**) and **b**)) with the experimental data obtained of the square wave peak potentials with respect to the variation of the concentration of the TMAPF₆, considering Eqs. (S.2.25)-(S.2.26). The different fits plotted in Figs. S.2.6.b and S.2.6.c correspond to the assumptions of different cation:anion stoichiometries in the ion paring: 1:1 (*blue-dashed line*), 2:1 (*green-dotted line*) and best fittings (*black-solid line*, 2:1 in **b** or 3:1 in **c**). Experimental Square Wave Voltammograms were obtained as indicated in Figure S.2.4. Note that the error bars correspond to the standard deviation obtained from the average value of three independent measurements.

Considering the cases of Li⁺ and Na⁺, given that the shift of the first peak is not significant, only the shift of the second peak was considered in the quantitative analysis of the system. The results shown in Fig.S.2.7 suggest that ion pairing between the alkaline cations and PW⁴⁻ (and PW³⁻) is negligible for the concentrations assayed or the association with both species (PW³⁻ and PW⁴⁻) is similar. Regarding the PW⁵⁻ anion, the experimental data are consistent with the formation of quadruple ions (as in the case of TMA⁺) and the overall ion pairing constant increases as the size of the cation decreases: Li⁺ > Na⁺ > TMA⁺. This ordering contrast with that observed for hexafluorophosphate and the same cations (Li⁺, Na⁺, TMA⁺) via conductivity (not shown, see [27]), pointing out that a significant competition exists between electrostatics and ion solvation in this media, as discussed below.



Figure S.2.7. Best experimental fittings of the experimental data obtained from the average value of three independent measurements of the square wave peak potentials with respect to the variation of the concentration of the LiPF₆ (**a**) or NaPF₆ (**b**), considering Eqs. (S.2.25)-(S.2.26). Other conditions as in Figure S.2.6.

S.2.3.2. Computational results

In order to evaluate the apparent competition between ion solvation and electrostatic forces, as well as to corroborate the experimental results, a DFT-based computational study was performed. In particular, the 'strength' of (1) the solvation of cations X^+ in acetonitrile as well as of (2) the ion pairing of cations X^+ with PF_6^- and (3) with the PW anions was evaluated.

1) Considering the thermodynamic cycle shown below (see Fig. S.2.8 and [27]), the solvation of cations X^+ in acetonitrile is studied through the acetonitrile nitrogencation distance and the specific ($\Delta G_{Sp,Solv.}^{0,gas}$) and global ($\Delta G_{X,TSolv.}^{0}$) solvation Gibbs energy calculated are shown in Table S.2.II. The smaller the cation is, the stronger the solvation becomes and the nitrogen-X distance and the solvation Gibbs energy decrease as expected.



Figure S.2.8. **a)** Thermodynamic cycle considered to calculate the solvation of the different X cations (left side, see [34,35]) and **b**) optimised structure for NaPF₆ (right side) and TMAPF₆ (right side) computed at B3LYP/6-31+G(d) level at vaccum.

X ⁺	d _{N-X} (pm)	Specific Solvation (g):	Non-Sp. Solv. (CPCM):	Total Solvation:
		$\Delta G^{0,gas}_{Sp.Solv.}(KJ /mol)$	$\Delta E_{N-Sp.Solv.}(KJ / mol)$	$\Delta G^0_{X,TSolv.}\left(KJ/mol\right)$
Li^+	205	-369	-154	-523
Na^+	239	-277	-158	-434
TMA^+	385	-60	-157	-216

Table S.2.II: Summary of the parameters of interest of the solvation of the X^+ cations in acetonitrile media at the B3LYP/6-31+G(d) level of theory.

2) Regarding the study of ion pairing between PF_{6}^{-} and X^{+} via DFT, the following scheme was considered where the solvation shell is also included:

$$\left[X(ACN)_{4}\right]^{+}(s) + PF_{6}^{-}(s) \xleftarrow{\Delta G_{XPF_{6}(ACN)}^{0.298K}} \left[X(PF_{6}^{-})(ACN)_{3}\right](s) + ACN(s) \quad (S.2.27)$$

Given the number of possibilities of ion pairing between PF_6^- and the different cations X⁺ (see Refs.[36,37]), the study was restricted to contact ion pairs, obtaining stable structures in which the coordination of the cation with the hexafluorophosphate is oriented opposite to a single fluorine atom of the PF_6^- [37].

	Relative IP CPCM (KJ/mol):	
X^+	$\Delta\left(\Delta G^{0,\mathrm{Tot.IP}}_{\mathrm{XPF}_6} ight)$	
Li^+	0	
Na ⁺	-9.4	
TMA^+	-13.6	

Table S.2.III. Summary of ion pairing between the X⁺ cations with the PF₆⁻ anion at B3LYP/6-31+G(d) level of theory. Note that relative energies are shown with respect to the less stabilized (lithium case): $\Delta \left(\Delta G_{XPF_6}^{0,Tot,IP} \right) = \Delta G_{XPF_6}^{0,Tot,IP} - \Delta G_{LiPF_6}^{0,Tot,IP}$.

As shown in Table S.2.III, the ordering of the ion pairing strength predicted theoretically agrees well with that obtained experimentally by conductivity (TMA⁺ > Na⁺ > Li⁺). Thus, both DFT and conductivity data indicate that the effect of the cation desolvation on the ordering of ion pairing prevails in the case of PF_6^- .

3) Finally, the association of the anions PW³⁻ and PW⁵⁻ with the alkaline cations was studied, considering the association with a single cation according to the following scheme:

$$X^{+} + PW^{i-} \xrightarrow{\Delta G_{XPW}^{0.298K}} \left[X^{+} \left(PW^{i-} \right) \right]^{i+1} \begin{cases} X^{+} = Li^{+} \text{ or } Na^{+} \\ i \equiv 3 \text{ or } 5 \end{cases}$$
(S.2.28)

where, for the sake of simplicity and given the high demand of the DFT calculations, the first solvation shell of X^+ was not taken into account. Regarding the position of the coordination of the cation X, the region with the higher electron density (ESP-H, see red zones in Fig.S.2.5) and the terminal oxygens (see [38]) were considered as shown in Figs. S.2.9.b and S.2.9.c.



Figure S.2.9. Optimized structures of $\text{Li}(\text{PW}^{3-})^{2-}$ with lithium cation **a**) directed towards a region with the highest electron density (ESP-H, middle) and **b**) pointing towards a terminal oxygen (O_T, right side). Structures computed at B3LYP/6-31+G(d) level of theory as indicated in [27].

In Table S.2.IV, the results obtained are shown as a function of relative energies with respect to the less stable optimized structure obtained. As can be seen, the position more favoured for species PW³⁻ is towards the terminal oxygen (as indicated by previous authors [38]), whereas in the case of the PW⁵⁻ species the association is predicted to take place preferably at the regions suggested by the analysis of the ESP mapped potential (ESP-H). Also, the interaction of the alkaline cations in terms of Gibbs energy with the PW⁵⁻ species is always stronger than in the case of PW³⁻, the interaction between lithium and PW⁵⁻ being more favoured, which is in accordance with the results obtained in the experimental electrochemical study.

X ⁺ position:	$\Delta \left(\Delta G^0_{XPW} ight) (KJ/mol)$:	$\Delta \left(\Delta G_{XPW}^0 \right) (KJ/mol):$	
	PW^{3-}	PW ⁵⁻	
	Li ⁺		
O _T	-10.6	-25.2	
	(d _{Li-O} =204pm)	(d _{Li-O} =193pm)	
ESP-H	0	-58.1	
	(d _{Li-P} =446pm)	(d _{Li-P} =425pm)	
	Na ⁺		
O _T	-14.8	-24.6	
	(d _{Na-O} =232pm)	(d _{Na-O} =229pm)	
ESP-H	-12.8	-30.5	
	$(d_{Na-P}=500pm)$	$(d_{Na-P}=487pm)$	

 $(d_{Na-P}=500pm)$ $(d_{Na-P}=487pm)$ **Table S.2.IV.** Summary of the ion pairing between the PW species (PW³⁻ and PW⁵⁻) with the
alkaline cations at the B3LYP/6-31+G(d) level of theory with the CPCM model as indicated in
[27]. Distance between the terminal oxygen (O_T) and the alkaline cation or with respect to the
central phosphorous atom in the case of the interaction towards the site predicted by the ESP
mapped surface (ESP-Hole) are included.

S.2.4. Bibliography:

- [1] N. Mizuno, M. Misono, Chem. Rev. 98 (1998) 199–218. doi:10.1021/cr960401q.
- [2] R.-S. Liu, L. Zhang, X. Sun, H. Liu, J. Zhang, eds., *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011. doi:10.1002/9783527639496.
- [3] C. Léger, P. Bertrand, Chem. Rev. 108 (2008) 2379–2438. doi:10.1021/cr0680742.
- P.N. Bartlett, *Bioelectrochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2008. doi:10.1002/9780470753842.
- [5] D.H. Evans, Chem. Rev. 108 (2008) 2113–2144. doi:10.1021/cr0680661.
- [6] W.E. Geiger, F. Barrière, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1030–1039. doi:10.1021/ar1000023.
- [7] E. Laviron, L. Roullier, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 186 (1985)
 1–15. doi:10.1016/0368-1874(85)85750-6.
- [8] E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, A. Molina, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 16464–16476. doi:10.1039/C7CP02135F.
- [9] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed., Oxford University Press, Bristol, 1975.
- [10] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, New York, 2001.
- [11] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, 2010. doi:10.1142/p726.
- [12] A. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [13] D.H. Evans, Chem. Rev. 90 (1990) 739–751. doi:10.1021/cr00103a004.
- [14] C. Amatore, O. Klymenko, I. Svir, Electrochem. Commun. 12 (2010) 1170–1173. doi:10.1016/j.elecom.2010.06.009.
- [15] A. Molina, C. Serna, L. Camacho, J. Electroanal. Chem. 394 (1995) 1–6. doi:10.1016/0022-0728(95)04005-9.
- [16] Á. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, R.G. Compton, J. Solid State Electrochem. 20 (2016) 3239–3253. doi:10.1007/s10008-016-3308-2.
- [17] A. Molina, J. Gonzalez, M.C. Henstridge, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 4054–4062. doi:10.1021/jp109587b.
- [18] F.G. Cottrell, Z. Phys. Chem. (1903) 385–431.

- [19] D. Mac Gillavry, E.K. Rideal, Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas. 56 (2010) 1013–1021. doi:10.1002/recl.19370561011.
- [20] D. Shoup, A. Szabo, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 140 (1982)
 237–245. doi:10.1016/0022-0728(82)85171-1.
- [21] A. Szabo, D.K. Cope, D.E. Tallman, P.M. Kovach, R.M. Wightman, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 217 (1987) 417–423. doi:10.1016/0022-0728(87)80233-4.
- [22] P.A. Bobbert, M.M. Wind, J. Vlieger, Phys. A Stat. Mech. Its Appl. 141 (1987) 58–72. doi:10.1016/0378-4371(87)90261-5.
- [23] J.B. Flanagan, S. Margel, A.J. Bard, F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 4248–4253. doi:10.1021/ja00481a040.
- [24] A. Molina, M.M. Moreno, C. Serna, M. López-Tenés, J. González, N. Abenza, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 12446–12453. doi:10.1021/jp073848j.
- [25] J. Galceran, J. Salvador, J. Puy, F. Mas, H.P. van Leeuwen, J. Electroanal. Chem.
 391 (1995) 29–40. doi:10.1016/0022-0728(95)03941-9.
- [26] Q. Lin, Q. Li, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 1489–1495. doi:10.1021/jp511414b.
- [27] J.M. Gómez-Gil, E. Laborda, J. Gonzalez, A. Molina, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 121 (2017) 26751–26763. doi:10.1021/acs.jpcc.7b07073.
- [28] J.J. Lingane, Chem. Rev. 29 (1941) 1–35. doi:10.1021/cr60092a001.
- [29] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2002. doi:10.1002/3527600655.
- [30] J.J. Watkins, H.S. White, J. Electroanal. Chem. 582 (2005) 57–63. doi:10.1016/j.jelechem.2004.12.015.
- [31] S.X. Guo, A.W.A. Mariotti, C. Schlipf, A.M. Bond, A.G. Wedd, J. Electroanal. Chem. 591 (2006) 7–18. doi:10.1016/j.jelechem.2006.03.031.
- [32] J.C. Helfrick, M.A. Mann, L.A. Bottomley, ChemPhysChem. 17 (2016) 2596– 2606. doi:10.1002/cphc.201501030.
- [33] M. Lopez-Tenes, J. Gonzalez, A. Molina, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 12312– 12324. doi:10.1021/jp5025763.
- [34] G.P. Mikhailov, J. Appl. Spectrosc. 80 (2013) 25–29. doi:10.1007/s10812-013-9715-6.
- [35] A. Fry, Electrochem. Commun. 35 (2013) 88–90. doi:10.1016/j.elecom.2013.07.043.
- [36] Y. Marcus, G. Hefter, Chem. Rev. 106 (2006) 4585–4621. doi:10.1021/cr040087x.

- [37] S.-D. Han, S.-H. Yun, O. Borodin, D.M. Seo, R.D. Sommer, V.G. Young, W.A. Henderson, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 8492–8500. doi:10.1021/acs.jpcc.5b00826.
- [38] S. Ganapathy, M. Fournier, J.F. Paul, L. Delevoye, M. Guelton, J.P. Amoureux, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 7821–7828. doi:10.1021/ja017848n.

S.3. Study of the (pseudo)first order chemically reversible Catalytic mechanism with a non-Nernstian electron transfer

The molecular catalysis of electrochemical reactions refers to the study of a heterogeneous charge transfer reaction of a redox couple O/R in the presence of a redox system Y/Z that shows a very slow heterogeneous kinetics so that the electro-reduction of Y at the electrode is only observed at more negative potentials than that corresponding to O [1-4]:

$$O + e^{-} \underbrace{\xrightarrow{k_{red}}}_{k_{ox}} R$$
$$R (+Z) \underbrace{\xrightarrow{k'_{1}}}_{k'_{2}} O (+Y)$$

Scheme S.3.I. (Pseudo)first order non-Nernstian catalytic mechanism. k_{red} and k_{ox} correspond to the potential-dependent rate constants of electro-reduction and electro-oxidation, respectively, and $k_1^{(i)}$ and $k_2^{(i)}$ are the (pseudo)first-order rate constants of the direct and reverse homogeneous chemical reactions, respectively.

Thus, the system O/R acts as the catalyst in Scheme S.3.I and a larger current than response is obtained, giving rise to better sensitivity in any electrochemical method when the O and R species are in solution as well as when they are surface-confined.

Here, the study of the above situations is tackled, considering that the electroreduction of species O may not be reversible and that there is an excess of concentration of species Y and Z, so that the following pseudofirst-order rate constants can be defined:

$$k_1 = k'_1 c^*_Z$$

 $k_2 = k'_2 c^*_Y$
(S.3.1)

S.3.1. Theory

S.3.1.1. Application of a constant potential pulse

Upon the application of a constant potential pulse $E^{[1]}$ of duration τ_1 (0 < t $\leq \tau_1$) at an spherical (or hemispherical) electrode of radius r_s , the electrochemical response of the catalytic mechanism (see Scheme S.3.I) under conditions where convective and migrational transport are negligible is defined by the following boundary value problem (bvp):

$$\begin{cases} \frac{\partial c_{O}^{[1]}(r,t)}{\partial t} = D\left[\left(\frac{\partial^{2} c_{O}^{[1]}(r,t)}{\partial r^{2}}\right) + \frac{2}{r}\left(\frac{\partial c_{O}^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)\right] + k_{1}c_{R}^{[1]}(r,t) - k_{2}c_{O}^{[1]}(r,t)\\ \frac{\partial c_{R}^{[1]}(r,t)}{\partial t} = D\left[\left(\frac{\partial^{2} c_{R}^{[1]}(r,t)}{\partial r^{2}}\right) + \frac{2}{r}\left(\frac{\partial c_{R}^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)\right] - k_{1}c_{R}^{[1]}(r,t) + k_{2}c_{O}^{[1]}(r,t)\\ t = 0, r \ge r_{s}\\ t > 0, r \ge r_{s} \end{cases}\right] \qquad c_{O}^{[1]}(r,t) = c_{O}^{*}; \ c_{R}^{[1]}(r,t) = c_{R}^{*}\\ t > 0, r = r_{s}: \qquad \left\{ \left(\frac{\partial c_{O}^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = -\left(\frac{\partial c_{R}^{[1]}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}}\right\} \qquad (S.3.2)$$

where $c_{O}^{[1]}(\mathbf{r},\mathbf{t})$ and $c_{R}^{[1]}(\mathbf{r},\mathbf{t})$ are the concentration profiles of species O and R, respectively, c_{O}^{*} and c_{R}^{*} the bulk concentration of species O and R, respectively, *D* the diffusion coefficient of the redox species and other symbols have their usual meaning.

In order to solve the problem (S.3.2) rigorously, the following variables are defined [5,6]:

$$c_{T}^{[1]}(r,t) = c_{O}^{[1]}(r,t) + c_{R}^{[1]}(r,t) \phi^{[1]}(r,t) = \left(c_{R}^{[1]}(r,t) - Kc_{O}^{[1]}(r,t)\right)e^{\kappa t}$$
(S.3.3)

where $c_T^{[1]}$ corresponds to the total concentration of electroactive species and $\phi^{[1]}$ is related to the magnitude of the perturbation of the chemical equilibrium by the electrode reaction, and K and κ parametrize the chemical thermodynamics and kinetics, respectively:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{c_{\rm R}^*}{c_{\rm O}^*}$$
(S.3.4)
$$\kappa = k_1 + k_2$$

Considering that the total concentration of electroactive species remains constant at any point in solution and time of the experiment, regardless of the reversibility degree of the electrode reaction and of the electrode geometry [5,6],

$$c_T^{[1]}(r,t) = c_T^* = c_0^* + c_R^* \quad \forall r, t$$
 (S.3.5)

by inserting Eqs. (S.3.3)-(S.3.5) into Eqs. (S.3.2), the bvp can now be expressed in terms of only the variable ϕ (see [7]). Following the procedure described in [7], an analytical expression for the current-potential response is obtained as the product of a potential dependent function ' CT^{d}_{NN} ', which is identical to that of a simple non-Nernstian CT mechanism (E_{NN}) under steady-state conditions [6,8], and another factor '*Cat-CT_{NN}*' related to the 'catalytic contribution':

$$\frac{I^{[1]}}{FADc_{T}^{*}} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[1]}}}{(1 + K)(1 + e^{\eta^{[1]}})} \frac{k_{T}^{d}}{1 + k_{T}^{d}} \left\{ \frac{1}{r_{s}} + \sqrt{\frac{\kappa}{D}} \frac{e^{-\chi}}{2\sqrt{\chi}} \frac{k_{T}^{d}}{1 + k_{T}^{d}} f_{j}(\chi, w_{sp}) \right\}$$
(S.3.6)

where $f_j(\chi, w_{sp})$, $F_j(w_{sp})$ and p_{2j} are given in [7], χ and w_{sp} correspond to the dimensionless variables that account for the chemical and electrochemical kinetics, respectively,

$$\chi = \kappa t$$

$$w_{\rm sp} = 2k_T \sqrt{\frac{t}{D}} \left(\frac{k_T^d + 1}{k_T^d} \right)$$
(S.3.7)

where the dimensionless parameter k_T^d corresponds to the total *effective* electrochemical rate constant referred to the linear *diffusion* layer at micro(hemi)spheres (r_s),

$$k_T^d = \frac{k_T r_s}{D} \tag{S.3.8}$$

 k_T corresponds to the sum of the electrochemical rate constants,

$$k_T = k_{red} + k_{ox} \tag{S.3.9}$$

and $\eta^{[1]}$ is given by:

$$\eta^{[1]} = \frac{F}{RT} \left(E^{[1]} - E^{0'} \right) \tag{S.3.10}$$

where $E^{0'}$ is the formal potential of the redox couple O/R, and F, R and T have their usual meaning. From Eq.(S.3.6), the expressions for the cathodic and anodic limiting currents $(I_{l,c} \text{ and } I_{l,a})$ can be obtained by taking the limits $\eta \to -\infty$ and $\eta \to \infty$, respectively.

Note that if the electron transfer is Nernstian/reversible, the corresponding expressions for the current response is obtained making $k_T \rightarrow \infty$ in Eq.(S.3.6) for transient conditions or in Eq.(S.3.15) for stationary ones (see below).

S.3.1.2. Steady-State conditions. Kinetic steady-state treatment

For sufficiently fast chemical kinetics, the perturbation of the chemical equilibrium (i.e.: the ϕ -value) can be assumed as independent of time [6,9] (*kss treatment*):

$$\left(\frac{d\phi_{ss}^{[1]}(r)}{dt}\right) = 0 \tag{S.3.11}$$

so that the bvp problem of $\phi_{ss}^{[1]}(r)$ greatly simplifies [6,9], and the solution is given by

$$\phi_{ss}^{[1]}(r) = \left(\frac{r_s}{r}\right) \phi_{ss}^{[1],s} e^{-\sqrt{\kappa/D}(r-r_s)}$$
(S.3.12)

with

$$\phi_{ss}^{[1],s} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}} c_T^* \left(\frac{k_T^r}{k_T^r + 1}\right)$$
(S.3.13)

where k_T^r is a dimensionless parameter that corresponds to the total *effective* electrochemical rate constant referred to the linear *reaction* layer:

$$k_T^r = \frac{k_T \delta_r}{D} \tag{S.3.14}$$

and δ_r is the thickness of the linear *reaction* layer that depends on the catalytic kinetics and on the electrode size and shape (in general $\langle \delta_r^G \rangle$, see [10,11]).

Under stationary conditions, the current response can be calculated for any electrochemical reversibility and electrode geometry as [7,9,11]:

$$\frac{I_{ss}^{[1]}}{FADc_{T}^{*}} = -\frac{1}{1+K} \left\langle \left(\frac{\partial \phi_{ss}^{[1]}(q)}{\partial q_{N}}\right) \right\rangle_{q=q^{s}} = \frac{1-Ke^{\eta^{[1]}}}{\left(1+e^{\eta^{[1]}}\right)\left(1+K\right)} \frac{k_{T}^{r}}{k_{T}^{r}+1} \frac{1}{\left\langle \delta_{r}^{G} \right\rangle} \qquad (S.3.15)$$

$$CT_{NN}^{r} \qquad Cat-ss$$

where q corresponds to the characteristic dimension(s) of the electrode, q_s to the value of the characteristic dimension(s) at the electrode surface and q_N to the coordinate normal to the electrode surface.

In a similar way to the general expression (Eq.(S.3.6)), Eq.(S.3.15) is the product of two functions: " CT_{NN}^{r} " and "Cat-ss", the latter being only dependent on the reaction layer, $\langle \delta_{r}^{G} \rangle$ (hereafter, δ_{r}), and thus, independent of the CT conditions. From the rigorous general solution (Eq. (S.3.6)), it is found that the steady state current is attained when $(k_{1}+k_{2})t \ge 1.5$ for reversible CTs at macroelectrodes [5,7,9]. For non-nernstian CTs and/or for microelectrodes, steady-state conditions are reached at slower kinetics (e.g.: $(k_{1}+k_{2})t \ge 1$ for k⁰=10⁻⁵cms⁻¹ at macroelectrodes).

S.3.2. Results and discussion:

S.3.2.1. Current response and 'effective' electrode reversibility for any electrode geometry. Interplay between the electrode and catalytic kinetics and the mass transport

From the expressions previously obtained (see Eqs.(S.3.6) and (S.3.15)), the transient and stationary current-potential responses of a catalytic mechanism can be taken as that of a simple CT under stationary conditions modulated by a factor related to the homogeneous catalytic reaction, regardless of the values of the heterogeneous and homogeneous kinetics.

Since the response of the catalytic mechanism is typically stationary (Eq. (S.3.15) holds for $\chi \ge 1.5$), the effect of the electrode kinetics (and therefore, of the applied potential) on the second factor (*Cat-ss*) can be considered negligible, being only dependent on the catalytic kinetics and the electrode geometry. Also, from Eq. (S.3.15) it is clear that the I-E response is influenced by k_T and δ_r (and thus, by κ and r_s) through the dimensionless parameter $k_T^r (= k_T \delta_r / D)$, which reflects a clear interplay between the rates of the electron transfer, the catalysis and the mass transport.

Considering stationary conditions, it is easily deduced that the ratio $I_{ss} / I_{l,c}^{ss}$ for any electrode size and geometry fulfils whatever the degree of reversibility of the CT (see Eqs. (S.3.15) and [7])

$$\frac{I_{ss}}{I_{l,c}^{ss}} = \frac{1 - Ke^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}} \frac{k_T^r}{1 + k_T^r}$$
(S.3.16)

which is valid for any electrochemical kinetic formalism. Hereafter, the Butler-Volmer model and an irreversible chemical catalysis (K=0) will be considered. Thus, Eq.(S.3.16) for a totally irreversible CT (i.e.: $k_{ox} \rightarrow 0$)¹ becomes:

$$\frac{I_{ss-BV}^{irrev}}{I_{l,c}^{ss}} = \frac{e^{-\alpha\eta_{V2}}}{1+e^{-\alpha\eta_{V2}}}$$
(S.3.17)

with

$$\eta_{1/2} = \frac{F}{RT} \left(E - E_{1/2} \right) \tag{S.3.18}$$

where $E_{1/2}$ is the half-wave potential for a catalytic mechanism with a fully irreversible CT:

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha F} ln(k_r^0)$$
 (S.3.19)

with k_r^0 being the *effective* heterogeneous rate constant referred to the thickness of the linear reaction layer:

$$k_r^0 = \frac{k^0}{D} \delta_r \tag{S.3.20}$$

where k^0 is the *standard* heterogeneous rate constant $(k^0 = k_T (E = E^{0^\circ})/2)$. Thus, the values of k^0 and/or δ_r define the apparent reversibility of the CT, such that the *effective* CT reversibility decreases as k^0 and/or δ_r becomes smaller (see below).

It is easily deduced from Eq. (S.3.16) and (S.3.19) that a linear relationship between the applied potential *E* and $\ln\left[\left(I_{l,c} - I_{r}\right)/I\right]$ is expected for an irreversible CT ($k_r^0 < 10^{-1}$,

$$k_{red} = k^0 e^{-\alpha \eta}$$
$$k_{ox} = k^0 e^{(1-\alpha)\eta}$$

¹ In the Butler-Volmer formalism:

[6,12]), whatever the electrode geometry predicted (see Figure S.3.1, similarly to an E_{NN} mechanism):

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{I_{l,c} - I}{I}\right)$$
(S.3.21)

Regarding the Nernstian case $(k^0 \rightarrow \infty)$, it is remarkable that the ratio $I^N / I_{l,c}$ only depends on the applied potential regardless of that the transient or stationary nature of the response (see [5,6,9]):

$$\frac{I_{(ss)}^{N}}{I_{l,c}} = \frac{1 - Ke^{\eta}}{1 + e^{\eta}}$$
(S.3.22)

This implies that the plot E vs $\ln\left[\left(I_{l,c}-I^{N}\right)/\left(I^{N}-I_{l,a}\right)\right]$ of the Nernstian catalytic mechanism is always linear, independently of the electrode geometry and size and of whether stationary conditions are attained or not [5,6,9]:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{I_{l,c} - I^N}{I^N - I_{l,a}} \right)$$
(S.3.23)

Thus, the above-mentioned behaviors of the E vs ln ($(I_{l,c} - I)/I$) curves can be used to distinguish the *effective* electrode reversibility as shown in Figure S.3.1 (see below Scheme S.3.II). Thus, linear curves are obtained when the CT is Nernstian or totally irreversible. For the reversible case (Fig. S.3.1.a), the E vs ln ($(I_{l,c} - I^N)/I^N$) curves are independent of the catalytic kinetics and the intercept corresponds to $E^{0'}$ (as expected from Eq. (S.3.23)). On the other hand, for totally irreversible CT (Fig. S.3.1.c), the intercept coincides with the half-wave potential that depends on the chemical kinetics, shifting towards more negative potentials as the catalysis is faster (see Eqs.(S.3.19) -(S.3.21)).

Regarding quasi-reversible CTs (Fig. S.3.1.b), nonlinear *E* vs ln $[(I_{l,c} - I)/I]$ plots are observed, shifting towards more negative potentials as κ increases. Thus, the degree of reversibility of the CT of a catalytic mechanism can be identified from the linear or nonlinear behavior of the *E* vs ln $[(I_{l,c} - I)/I]$ plot and the value of the intercept with respect to $E^{0'}$.



Figure S.3.1. Effect of the chemical kinetics on the *E* vs ln [($I_{l,c} - I$)/I] curves of a chemically irreversible pseudofirst order catalytic mechanism (K=0) for three different degrees of the CT-reversibility (k^0 and κ -values indicated on the graphs *c*)-*e*), α =0.5), considering a macroelectrode (r_s = 1mm). Other conditions: t = 1s, $D = 10^{-5}$ cm²s⁻¹, and T = 298 K.

As stated above, the *effective* electrochemical reversibility (i.e.: k_T^r and thus, k_r^0) is clearly dependent on k^0 and δ_r (see Eqs. (S.3.14), (S.3.15) and (S.3.20)), the latter being dependent on the chemical kinetics (κ) and on the mass transport conditions (i.e.: on the

diffusion coefficients (D) and on the electrode radius (r_s)). In Figure S.3.2, the influence of these parameters on the DV responses normalized with respect to the cathodic limiting current of a simple CT are studied. Also, in order to evaluate the sensitivity of electrochemical response to the homogeneous kinetics, the evolution of the 'catalytic contribution' as a function of the electrode size is plotted as an inset of Fig. S.3.2.c.

Regarding the half-wave potential in NPV and the peak potential in DV of the catalytic mechanism with a non-Nernstian CT, they shift towards more negative potentials (and thus, the *effective* electrochemical reversibility decreases) as the electrochemical kinetics or the mass transport becomes slower (i.e.: as k^0 or r_s –values decrease) or as the chemical kinetics becomes faster (i.e.: κ increases). In the case of their influence over the normalized current response, the faster the chemical kinetics or the larger the electrode radius are, the higher the peak height is obtained in DV, becoming independent of the k^0 -value in the limits of Nernstian and fully irreversible CTs.

Considering the effect of the enhancement of mass transport over the sensitivity of the electrochemical response to the chemical kinetics, this contribution (and thus, the sensitivity of the electrochemical response to the catalytic kinetics) decreases as the diffusive mass transport is more significant (see Fig. S.3.2.c). This implies that the use of macroelectrodes for the study of the chemical kinetics is recommended even for fast catalytic kinetics. This contrasts with that concluded for other reaction mechanisms such as EC, CE, CEC, ECE... where the determination of (very) fast homogeneous kinetics can be performed only when (ultra)microelectrodes are considered.

S.3.2.2. Influence of the chemical equilibrium constant

The influence of the chemical equilibrium constant, K, on the SSV and SSDV responses is considered in Figure S.3.3, where the SSV responses have been normalized with respect to the cathodic limiting current of a simple CT. As can be seen in the SSV plots, the anodic limiting current ($I_{l,a}$) increases with K while the cathodic one ($I_{l,c}$) decreases. From these figures, it is confirmed that the K-value can be estimated from the ratio $|I_{l,a}/I_{l,c}|$, regardless of the electrode size and shape and of the degree of reversibility of the CT [5,6].



Figure S.3.2. Influence of the electrochemical (**a**) and chemical (**b**) kinetics and of the electrode size (**c**) on the normalized DV responses (by numerical differentiation of NPV: $\Psi^{ss} = \left(\partial \left(I_{ss} / I_{l,c}^{ss}\right) / \partial E\right), \Psi^{ss}_{ad,E} = \left(\partial \left(I_{ss} / I_{l,c}^{E}\right) / \partial \eta\right) \equiv \Psi_{ss} \delta_{d}$ with $\delta_{d} = \left(1 / r_{s} + 1 / \sqrt{\pi Dt}\right)^{-1}$) of a chemically irreversible pseudofirst order catalytic mechanism (K=0) at a macroelectrode (Figs. **a** and **b**, $r_{s} = 1$ mm) or at a microelectrode (**c**, indicated on the graph). Ratio $I_{l,c}^{ss} / I_{l,c}^{E}$ in NPV plotted in inset of Figure c) at different kt values (indicated on graph). $\Delta E_{DDPV} < 10 \text{ mV}, E_{SW} < 5 \text{ mV}.$ $I_{l,c}^{E} = FADc_{T}^{*} / \sqrt{\pi Dt}$. Other conditions as in Figure S.3.1.



Figure S.3.3. Influence of the chemical thermodynamics (K-value) on the current-potential responses obtained in SSV (Figs. **a**, **c** and **e**; Eq. (S.3.15)) and in SSDV (Figs. **b**, **d** and **f**) for a chemically reversible pseudofirst order catalytic mechanism (κt =2), considering three different k⁰-values: 0.1 (a, b), 10⁻³ (c, d) and 10⁻⁵ (e, f) cm/s. SSV responses normalized with respect to cathodic limiting current of a simple CT: $I_{l,c}^{E} = FADc_{T}^{*} / \sqrt{\pi Dt}$. Curves SSDV: $\Psi_{ss,n} \equiv \partial (I_{ss}/FADc_{T}^{*}) / \partial E$. Other conditions as in Figure S.3.1.

Considering the SSDV plots, a single signal is always obtained for reversible CTs, centered at the E⁰-value, regardless of the value of the chemical equilibrium constant. As the heterogeneous kinetics diminishes (see quasi-reversible CTs in Figures S.3.3.d), the peak height increases and the peak width decreases as the K-value differs from K=1, shifting the peak potential to more positive potentials as K increases. Eventually, when the CT is significantly sluggish (see irreversible case in Figures S.3.3.f), two peaks are always observed when $K \neq 0$ that neither the peak positions nor the peak shapes depend

on K and the voltamperograms are centered at the $E^{0'}$ -value (provided that $\alpha=0.5$). Also, under these conditions the ratio between the peak heights fulfils:

$$\frac{\psi_{p,a}^{ss,irrev}}{\psi_{p,c}^{ss,irrev}} = K$$
(S.3.24)

S.3.2.3. Quantitative analysis



Scheme S.3.II. Schematic procedure to estimate the parameters of interest (K, κ , k^0).

In the Scheme S.3.II, the experimental protocol to estimate the parameters of interest is indicated. As can be seen, the K and κ values can be calculated firstly from cronoamperometric measurements, whatever the electrochemical reversibility. Then, the k⁰ value can be obtained directly from Eq. (S.3.19)-(S.3.20) or via working curves depending on the reversibility regime [7,13], being recommended the use of differential techniques (as considered in Figs. S.3.4).



Figure S.3.4. Variation of the peak potential (**a**) and peak height (**b**, $\Psi_{ad}^{p,ss} = \Psi_{ss}^{p}(\delta_{r})$) in differential techniques with the *effective* heterogeneous rate constant (k_{r}^{0} , Eq.(S.3.20)). Solid line refers to the variation for a chemically irreversible catalytic mechanism (K=0), *dashed line* to the variation for a chemically reversible catalytic mechanism with K=1 where only the cathodic peak is considered in the irreversible regime. Other conditions as in Figure S.3.1.

S.3.3. Bibliography:

- P. Delahay, G.L. Stiehl, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3500–3505. doi:10.1021/ja01134a014.
- [2] R.S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36 (1964) 706–723. doi:10.1021/ac60210a007.
- [3] Z. Galus, *Fundamentals of electrochemical analysis*, 2nd ed., Polish Scientific Publishers PWN, Chichester, UK, 1994.
- [4] J.-M. Savéant, Chem. Rev. 108 (2008) 2348–2378. doi:10.1021/cr068079z.
- [5] A. Molina, C. Serna, J. González, J. Electroanal. Chem. 454 (1998) 15–31. doi:10.1016/S0022-0728(98)00251-4.
- [6] Á. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [7] A. Molina, J.M. Gómez-Gil, J. Gonzalez, E. Laborda, J. Electroanal. Chem. (2019). doi:10.1016/j.jelechem.2019.04.057.
- [8] A. Molina, J. Gonzalez, E.O. Barnes, R.G. Compton, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 346–356. doi:10.1021/jp409167m.
- [9] Á. Molina, I. Morales, J. Electroanal. Chem. 583 (2005) 193–202. doi:10.1016/j.jelechem.2005.06.003.
- [10] L. Rajendran, M. V. Sangaranarayanan, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 1518–1524. doi:10.1021/jp983384c.
- [11] Á. Molina, E. Laborda, J. González, Electrochem. Commun. 71 (2016) 18–22. doi:10.1016/j.elecom.2016.07.006.
- [12] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, New York, 2001.
- [13] R. Gulaboski, V. Mirceski, Electrochim. Acta. 167 (2015) 219–225. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.175.

S.4. Study of the 4-member square scheme by voltamperometric techniques.

There are several systems in which two heterogeneous charge transfer are coupled to each other by two homogeneous chemical kinetics [1–3]. These situations can be ascribed to the well-known 4-member square mechanism (see Scheme S.4.I, [4–6]).

$$O + ne^{-} \xleftarrow{E_{O/R}^{0}} R$$

$$k_{2} \uparrow \downarrow k_{1} \qquad k_{4} \uparrow \downarrow k_{3}$$

$$OL + ne^{-} \xleftarrow{E_{OL/RL}^{0'}} RL$$

Scheme S.4.I. 4-member square scheme. k_1 , k_2 , k_3 and k_4 are (pseudo)first-order rate constants (species L is assumed to be present in a large excess) and $E_{O/R}^{0'}$ and $E_{O/RL}^{0'}$ the formal potential of the redox couples O/R and OL/RL, respectively.

S.4.1. Theory: Application of a constant potential pulse

Under conditions where mass transport only takes place by diffusion and only the oxidized species (O and OL) are initially present in solution at their equilibrium concentration as established by the effective equilibrium constant:

$$K_{O} = \frac{k_{2}}{k_{1}} = \frac{c_{O}^{*}}{c_{OL}^{*}}$$
(S.4.1)

upon the application of a constant potential pulse *E* of duration τ_1 (0 < t $\leq \tau_1$) at an spherical (or hemispherical) electrode of radius r_s , the electrochemical response of the mechanism considered in Scheme S.4.1 is defined by the following byp:

a)
$$\frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2}c_{o}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial r}\right) - k_{1}c_{o}(r,t) + k_{2}c_{oL}(r,t)$$
b)
$$\frac{\partial c_{oL}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2}c_{oL}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{oL}(r,t)}{\partial r}\right) + k_{1}c_{o}(r,t) - k_{2}c_{oL}(r,t)$$
c)
$$\frac{\partial c_{R}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2}c_{R}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{R}(r,t)}{\partial r}\right) - k_{3}c_{R}(r,t) + k_{4}c_{RL}(r,t)$$
d)
$$\frac{\partial c_{RL}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2}c_{RL}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{RL}(r,t)}{\partial r}\right) + k_{3}c_{R}(r,t) - k_{4}c_{RL}(r,t)$$

and by the associated boundary conditions:

$$\begin{array}{l} t = 0, \quad r \ge r_s \\ t \ge 0, \quad r \to \infty \end{array} \} \quad c_o(r,t) = c_o^*; \ c_{oL}(r,t) = c_{oL}^*; \ c_R^{[1]} = c_{RL}^{[1]} = 0 \end{array}$$
(S.4.3)

$$t > 0, r = r_{s} :$$

$$D\left(\frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = -D\left(\frac{\partial c_{R}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}}$$

$$D\left(\frac{\partial c_{oL}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = -D\left(\frac{\partial c_{RL}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}}$$

$$c_{o}(r_{s},t) = c_{R}(r_{s},t)e^{\eta_{O/R}}$$

$$c_{OL}(r_{s},t) = c_{RL}(r_{s},t)e^{\eta_{OLRL}}$$

$$(S.4.4)$$

where all the species are assumed to have the same diffusion coefficient D and:

$$\eta_{O/R} = \frac{F}{RT} (E - E_{O/R}^{0'})$$

$$\eta_{OL/RL} = \frac{F}{RT} (E - E_{OL/RL}^{0'})$$
(S.4.5)

Note that the *conditional* equilibrium constant of the equilibrium R/RL is given by:

$$K_{R} = \frac{k_{4}}{k_{3}} = \frac{c_{R}^{eq}}{c_{RL}^{eq}} = K_{O} e^{-\frac{F}{RT}\Delta E^{0'}}$$
(S.4.6)

where $\Delta E^{0'} = E_{OL/RL}^{0'} - E_{O/R}^{0'}$. The 'effective' equilibrium constants (K_o and K_R) are related to the 'real' equilibrium constants based on concentrations (K_o^c and K_R^c) according to the following relationships:

$$K_{O} = \frac{K_{O}^{c}}{c_{\rm L}^{*}}, \quad K_{R} = \frac{K_{R}^{c}}{c_{\rm L}^{*}}$$
 (S.4.7)

where $c_{\rm L}^*$ is the concentration of species L that is assumed to be present in a large excess.

The above problem has been tackled considering the *diffusive-kinetic steady-state* treatment. Taking into account the following variable changes [7–9]:

$$\begin{aligned}
\zeta_{O}(r,t) &= c_{O}(r,t) + c_{OL}(r,t) \\
\zeta_{R}(r,t) &= c_{R}(r,t) + c_{RL}(r,t) \\
\phi_{O}(r,t) &= c_{O}(r,t) - K_{O} c_{OL}(r,t) \\
\phi_{R}(r,t) &= c_{R}(r,t) - K_{R} c_{RL}(r,t)
\end{aligned}$$
(S.4.8)

where ϕ_o and ϕ_R refer to the perturbation of the chemical equilibria O/OL and R/RL, respectively, such that the ϕ -value is zero under equilibrium conditions.

By assuming the diffusive-kinetic steady-state approach (*dkss*), the perturbations of the chemical equilibria are supposed to be time-independent, so that the solutions of ϕ_o and ϕ_R are given by:

$$\phi_i(r) = \frac{r_s}{r} \phi_i(r_s) \exp\left(-\sqrt{\frac{\kappa_i}{D}} \left(r - r_s\right)\right); i \equiv O, R$$
(S.4.9)

where

$$\kappa_o = k_1 + k_2$$

$$\kappa_R = k_3 + k_4$$
(S.4.10)

Also, the concentration profiles of the pseudo-species ζ_o and ζ_R are assumed to be equivalent to that of species only suffering diffusion in a semi-infinite, spherical diffusion field:

$$\zeta_{O}(r,t) = \zeta_{O}^{*} - \frac{r_{s}}{r} \Big[\zeta_{O}^{*} - \zeta_{O}(r_{s},t) \Big] \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_{s}}{2\sqrt{Dt}} \right) \Big]$$

$$\zeta_{R}(r,t) = \frac{r_{s}}{r} \zeta_{R}(r_{s},t) \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_{s}}{2\sqrt{Dt}} \right)$$
(S.4.11)

where ζ_o^* corresponds to the initial value of variable $\zeta_o \left(\zeta_o^* = c_o^* + c_{OL}^*\right)$.

Following the procedure indicated in [8], the resolution of the system of equations (S.4.2)-(S.4.4) taking into account Eqs. (S.4.8)-(S.4.11) leads to the following expression for the current:

$$\frac{I^{dkss}}{FAD} = \left(\frac{\partial \zeta_{O}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = \left(\frac{\zeta_{O}^{*} - \zeta_{O}(r_{s},t)}{\delta_{d}}\right) = \frac{1 + K_{O}\left(1 + e^{\eta_{OLRL}} - e^{\eta_{OR}}\right) / \left(\frac{\delta_{r,O}}{\delta_{r,R}} + e^{\eta_{OR}}\right)}{\left(1 + K_{O}\right) \left(1 + \frac{1 + K_{O}}{1 + K_{R}}e^{\eta_{OLRL}}\right) + \left(\frac{e^{\eta_{OLRL}} - e^{\eta_{OR}}}{\delta_{r,R}}\right) \left(K_{O} + \frac{\delta_{r,O}}{\delta_{d}} + \left(K_{O}e^{\eta_{OLRL}} - \frac{\delta_{r,O}}{\delta_{d}}\right)\frac{1 + K_{O}}{1 + K_{R}}\right)}$$
(S.4.12)

where δ_d refers to the thickness of the linear diffusion layer for spherical or hemispherical microelectrodes (see [10]):

$$\delta_{\rm d} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_s}\right)^{-1} \tag{S.4.13}$$

and δ_r the thickness of the linear reaction layers (see [11]):

$$\delta_{\mathrm{r,i}} = \left(\sqrt{\frac{\kappa_i}{D}} + \frac{1}{r_s}\right)^{-1}; i \equiv O, R$$
(S.4.14)

Eq. (S.4.12) points out that *under* the conditions where the *dkss* assumptions are appropriate (see below and [7,8]), the response of the system is determined by the thermodynamic parameters (formal potentials and 'effective' equilibrium constants) and by the following relationships:

$$\frac{\delta_{\mathrm{r,i}}}{\delta_{\mathrm{d}}} = \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{R_0}\right)}{\left(\sqrt{\chi_i} + \frac{1}{R_0}\right)} \quad ; i = O, R \tag{S.4.15}$$

where the dimensionless parameters of the electrode sphericity (R_0) and the chemical kinetics (χ_O, χ_R) are defined as:

$$R_0 = \frac{r_s}{\sqrt{Dt}} \quad ; \quad \chi_0 = \kappa_0 t \quad ; \quad \chi_R = \kappa_R t \tag{S.4.16}$$

It is important to remark that Eq. (S.4.12) can be generalized for any electrode geometry by changing the expressions of δ_d and $\delta_{r,i}$ to that of the geometry of the electrode considered ($\langle \delta_d^G \rangle$ (see [10] and Table S.2.I) and $\langle \delta_{r,i}^G \rangle$ (see [11]), respectively). Also, the applicability of the analytical solution (S.4.12) was examined by comparison with numerical simulation, demonstrating that accurate results (less than 5% error) are yielded for $r_s \leq \sqrt{Dt}$ (i.e., $R_0 \leq 1$).

- Particular cases
 - Total steady-state response:

From the analytical expression here obtained (Eq.(S.4.12)-(S.4.14)), it can be concluded that a stationary response is attained when (sub)micrometric electrodes are employed. Under these conditions, the thickness of the linear diffusion layer is timeindependent, that is, $r_s \ll \sqrt{\pi Dt}$ and so the corresponding steady-state response can be obtained from Eq. (S.4.12) by making $\delta_d \equiv \delta_d^{ss} = r_s$.

• *CE and EC limiting cases:*

Setting the appropriate equilibrium constants and formal potentials, the limiting cases of the CE and EC mechanisms can be studied with the solution obtained for the square mechanism (see [8]). The CE mechanism would correspond to the case where species OL is not reduced in the potential region considered, and thus, the corresponding expression for the current can be obtained by making $E_{OL/RL}^{0'} \ll E_{O/R}^{0'}$, E ($\Delta E^{0'} \ll 0$ and $K_R \gg 1$) in Eq. (S.4.12) [8,12]. Regarding the EC mechanism, this particular case of the square mechanism can be deduced from Eq. (S.4.12), considering $E_{OL/RL}^{0'} \gg E_{O/R}^{0'}$, E ($\Delta E^{0'} \gg 0$ and $K_o \gg 1$) [8,13].

S.4.2. Results and Discussion

<u>S.4.2.1.</u> Variation of the NPV response with $\Delta E^{0'}$, χ and R_0

Figure S.4.1 shows the different NPV responses of the square mechanism with $K_o = 1$ (i.e., $c_o^* = c_{OL}^*$) as a function of the difference between the formal potentials $(\Delta E^{0^*} = E_{OLRL}^0 - E_{OR}^0)$, the chemical kinetics $(\chi \equiv \chi_o = \chi_R)$ and the electrode sphericity (R_0) . The limiting current correspond to the mass transport-controlled electro-reduction of an electroactive species of concentration $\zeta_o^* = c_o^* + c_{OL}^*$ at a spherical electrode (i.e.: $I_{L_c} = FAD\zeta_o^* / \delta_d$).

When the interconversion O/OL (and R/RL) is kinetically-controlled, the current response has a significant kinetic contribution, two waves being observed when the absolute value of the difference between the formal potentials ($\Delta E^{0'}$) is larger than 100 mV and a single one if $|\Delta E^{0'}| < 100$ mV as can be seen in Figure S.4.1. It is important to remark that in the latter case ($|\Delta E^{0'}| < 100$ mV), the slope of the voltammograms are dependent on the equilibrium constants and chemical kinetics, so that the effects of the coupled chemical reactions can be mistaken by a kinetic hinderance of the CT [1].

Focusing on the cases where two waves are observed ($|\Delta E^{0'}| > 100 \text{mV}$), under partially-labile conditions the magnitude of the first wave increases as the chemical kinetics are faster (χ_i increase). Eventually, a single wave is obtained when the chemical

kinetics is very fast ($\chi_i \gg 1$) with respect to the mass transport, regardless of the difference between the formal potentials, the electrode size and the equilibrium constants. Under such conditions where the chemical equilibrium concentrations are maintained (fully labile equilibria), the following expression is deduced for the current response from Eq.(S.4.12):

$$\frac{I_{\chi > 1}^{[1],dxss}}{FAD} = \frac{\zeta_{o}^{*}}{\delta_{d}} \frac{1}{1 + \frac{1 + K_{o}}{1 + K_{R}} e^{\eta_{OL/RL}}}$$
(S.4.17)

that can be applied to other electrode geometries by replacing δ_d by the corresponding expression of the Nernst diffusion layer [10]. The half-wave potential can be derived easily from Eq.(S.4.17), being independent on the electrode size and shape:

$$E_{1/2}^{\chi >>1} = E_{OL/RL}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1+K_R}{1+K_O}\right)$$
(S.4.18)

Also, the value of χ required to reach the 'fully-labile limit' increases as the electrode size shrinks and as the electrode radius becomes smaller, as can be seen in Figure S.4.1. Therefore, the transition between the two-wave and the single-wave responses takes place at larger χ values as the mass transport is enhanced. Note that a simple diagnosis criterion can be establish from Eq. (S.4.18) to discriminate between the cases of the reversible E mechanism (E_N) and the square mechanism in the fully-labile limit based on the position of the voltammograms since in the latter case it depends on the concentracion of species L ($c_{\rm L}^*$) unlike in the E_N-case.

Finally, the particular case of $\Delta E^{0'} = 0$ is remarkable since it cannot be distinguished with voltammetric techniques from a simple E mechanism provided that all the species have the same diffusion coefficient value; that is, the electroreduction of both (O and OL) are 'identical' in practice. On the other hand, these two cases can be distinguished when the ratio between the diffusion coefficients of the redox couples are different as shown below in Figure S.4.2 for a macroelectrode and an ultramicroelectrode where only the value of D_{RL} is varied ($D_0 = D_R = D_{0L}$), such that $D_{\text{OL}} / D_{\text{RL}}$ value is modified between 0.04 and 25. As can be observed, the shape and position of the voltammograms differs from that of a simple E mechanism (black solid line), being more significant at ultramicroelectrodes [5,8,9].



Figure S.4.1. Variation of the normal pulse voltammograms (Eq.(S.4.12) for $R_0 \le 1$ and numerical simulations otherwise [8]) of the square mechanism with the difference between the formal potentials ($\Delta E^{0'} = E^{0'}_{OL/RL} - E^{0'}_{OR}$), the electrode sphericity ($R_0 = r_s / \sqrt{Dt}$) and the homogeneous chemical kinetics ($\chi = \kappa_o t = \kappa_R t$). The voltammograms of the simple E mechanism corresponding to the redox couples O/R and OL/RL are also plotted (black solid lines). $K_o = 1$, $K_R = K_o \exp(-F\Delta E^{0'} / (RT))$, T = 298 K



Figure S.4.2. Influence of the divergence between the diffusion coefficients of the electroactive species on the normal pulse voltammograms at macroelectrodes and steady state voltammograms at ultramicroelectrodes when $\Delta E^{0'} = 0$ (curves obtained by numerical simulations [8]). $D_o = D_R = D_{OL}$, $\chi = \kappa_o t = \kappa_R t = 10$, $K_o = 1$, $\Delta E^{0'} = 0$, T = 298 K

S.4.2.2. Influence of the 'effective' equilibrium constants

As indicated above, the shape of the voltammograms is also determined by the 'effective' equilibrium constants (K_o and K_R). The influence of the equilibrium constants of the equilibrium O/OL over the normal pulse voltammograms under transient ($R_0 = 1$) and stationary conditions ($R_0 = 0.1$) are shown in Figure S.4.3. The voltammograms of the simple CT of the redox couples O/R and OL/RL are also plotted as references (black solid lines).



Figure S.4.3. Influence of the 'effective' equilibrium constant of the equilibrium O/OL (K_o) on the normal pulse voltammogram (Eq. (S.4.12)) for $R_0 = 1$ and for $R_0 = 0.1$ (steady-state voltammetry) for different $\Delta E^{0'}$ values. $\chi = \kappa_o t = \kappa_R t = 10$, $K_R = K_o \exp(-F\Delta E^{0'}/(RT))$, T = 298 K.

Taking into account that the K_o value defines the initial (equilibrium) concentration of species O and OL, this value also fixes the contribution of each electron transfer process ('O to R' and 'OL to RL') to the voltamperometric response. Indeed, the voltamperogram varies from the response corresponding to the electroreduction of O (E(O/R) in the graphs) to that for the electroreduction of OL (E(OL/RL) in the figure) as K_o -value decreases and so the equilibrium shifts towards the formation of species OL.

Note that it is possible to detect the occurrence of coupled chemical reactions by varying the concentration of species L (when this is feasible), since the variation of $c_{\rm L}^*$ within the appropriate range, and so of K_O (and K_R), can lead to changes in the shape (for partially-labile equilibria) and position of the voltamperograms as shown in Figure S.4.3.

S.4.2.3. Steady State Voltammetry. Importance of the size of the electrode employed.

When stationary conditions are attained, the voltamperograms do not depend on the form of the potential-time perturbation applied and thus, the curves obtained for NPV are equivalent to those expected in CV. These conditions are obtained if $R_0 \le 0.1$, regardless of the chemical kinetics and equilibrium constants.

In order to obtain kinetic information from a stationary response, the limiting conditions (i.e.: electrode size) under which the voltammogram differs at least 10% from that corresponding to $\chi = 0$ have been studied; that is, when the kinetic contribution to the steady state voltammetry is 10% and so accurate kinetic information can be extracted from experimental data. It was found that this lower limit becomes even smaller as the K_o value decreases (considering that $\Delta E^{0^\circ} < 0$) given that the chemical equilibrium is more displaced towards species OL. Also, the lower limit becomes more restrictive as the absolute value of the difference between the formal potentials decreases. Hence, the size of the working electrode must be selected carefully for quantitative kinetic analysis. In general, microelectrodes are recommended for *fast chemical kinetics* since the equilibrium conditions are easier to attain for macroelectrodes and thus, kinetic information is not accessible. However, the study of *slow chemical kinetics* should be performed with macroelectrodes, since the contribution of the chemical kinetics to the current may be masked by the enhanced diffusion mass transport.

S.4.3. Bibliography:

- [1] A.M. Bond, K.B. Oldham, J. Phys. Chem. 87 (1983) 2492–2502. doi:10.1021/j100237a012.
- [2] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser, H. Stahl, Inorg. Chem. 36 (1997) 3307–3317. doi:10.1021/ic9703336.
- [3] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1019–1029. doi:10.1021/ar9002812.
- [4] E. Laviron, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 146 (1983) 1–13. doi:10.1016/S0022-0728(83)80109-0.
- [5] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. *Fundamentals and Applications*, New York, 2001.
- [6] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, 2010. doi:10.1142/p726.
- [7] I. Morales, Á. Molina, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1453–1460. doi:10.1016/j.elecom.2006.07.008.
- [8] A. Molina, E. Laborda, F. Martínez-Ortiz, J.M. Gómez-Gil, Electroanalysis. 27 (2015) 970–979. doi:10.1002/elan.201400639.
- [9] Á. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [10] A. Molina, J. González, E. Laborda, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 782 (2016) 59–66. doi:10.1016/j.jelechem.2016.09.047.
- [11] Á. Molina, E. Laborda, J. González, Electrochem. Commun. 71 (2016) 18–22. doi:10.1016/j.elecom.2016.07.006.
- [12] Á. Molina, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, I. Morales, J. Electroanal. Chem. 633 (2009) 7–14. doi:10.1016/j.jelechem.2009.04.020.
- [13] A. Molina, I. Morales, Int. J. Electrochem. Sci. (2007) 386–405.

S.5. Study of two electron transfer reactions coupled by an interposed chemical reaction with voltamperometric techniques: consecutive ECE mechanism

There are several interesting electrochemical systems [1–4] described by the socalled *consecutive* ECE mechanism [5–9] ($\vec{E}C\vec{E}$) in which two successive electron transfers occur with the product of the first electrochemical step (species I) being transformed in solution into the reactant of the second transfer (species IL) as shown in Scheme S.5.I:

$$O + e^{-} \underbrace{\overset{E_{O/I}^{0'}}{\longleftarrow} I}_{k_1} \downarrow \bigwedge_{k_2}^{-L} k_2$$
$$IL + e^{-} \underbrace{\overset{E_{IL/R}^{0'}}{\longleftarrow} R$$

Scheme S.5.I. $\vec{E}C\vec{E}$ mechanism. $E_{O/I}^{0'}(V)$ and $E_{ILR}^{0'}(V)$ are the formal potentials of the redox couples O/I and IL/R, respectively, and $k_1(s^{-1})$ and $k_2(s^{-1})$ are the (pseudo-)first order rate constants of the homogeneous chemical reaction.

Taking into account the two redox couples involved in the ECE mechanism (hereafter, ECE), the occurrence of the following *solution-phase* electron transfer reactions can be considered,

$$I + IL \xleftarrow{k_{\text{disp}}}{k_{\text{comp}}} O + R$$

$$K_{\text{disp}} = \frac{k_{\text{disp}}}{k_{\text{comp}}} = \exp\left(F(E_{\text{ILR}}^{0'} - E_{\text{OI}}^{0'}) / RT\right) = \frac{c_{O}^{\text{eq}} c_{R}^{\text{eq}}}{c_{I}^{\text{eq}} c_{IL}^{\text{eq}}}$$
(S.5.1)

which are called disproportionation (i.e.: transformation of I and IL in solution to O and R) and comproportionation (i.e.: opposite process) [2,6,9,10] and they can influence significantly the electrochemical response [2,6,11–13]. Depending on the difference between the formal potentials, $\Delta E^{0'} = E^{0'}_{ILR} - E^{0'}_{OI}$, one of these processes is thermodynamically favourable (e.g.: comproportionation for $\Delta E^{0'} < 0$).

S.5.1. Theory

Let us assume that the influence of the reaction in Eq.(S.5.1) is negligible and that only the oxidized species is initially present. Upon the application of a potential pulse *E* of length τ_1 (0 < t $\leq \tau_1$) at a (hemi)spherical working electrode that leads to the electroreduction of species O at the electrode, under conditions where mass transport only takes place by diffusion, the response of the system comprised in Scheme S.5.I is described by the following differential equation system:

$$\frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{o}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial r}\right)$$

$$\frac{\partial c_{I}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{I}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{I}(r,t)}{\partial r}\right) - k_{1}c_{I}(r,t) + k_{2}c_{IL}(r,t)$$

$$\frac{\partial c_{IL}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{IL}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{IL}(r,t)}{\partial r}\right) + k_{1}c_{I}(r,t) - k_{2}c_{IL}(r,t)$$

$$\frac{\partial c_{R}(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^{2} c_{R}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_{R}(r,t)}{\partial r}\right)$$
(S.5.2)

$$\begin{array}{l} t = 0, r \ge r_{s} \\ t > 0, r \to \infty \end{array} \} \quad c_{O}(r, t) = c_{O}^{*}; \ c_{I}(r, t) = c_{IL}(r, t) = c_{R}(r, t) = 0 \tag{S.5.3}$$

$$t > 0, r = r_{s}:$$

$$D\left(\frac{\partial c_{o}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = -D\left(\frac{\partial c_{I}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}}$$

$$D\left(\frac{\partial c_{IL}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}} = -D\left(\frac{\partial c_{R}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{s}}$$

$$c_{O}(r_{s},t) = c_{I}(r_{s},t)e^{\eta_{OR}}$$

$$c_{IL}(r_{s},t) = c_{R}(r_{s},t)e^{\eta_{ILR}}$$
(S.5.4)

where Nernstian CTs (Eqs. (S.5.4)) and equal diffusion coefficients (*D*) are assumed, the dimensionless potentials being defined as follows:

$$\eta_{O/I} = \frac{F}{RT} (E - E_{O/I}^{0'})$$

$$\eta_{IL/R} = \frac{F}{RT} (E - E_{IL/R}^{0'})$$
(S.5.5)

with F, R and T having their usual meaning.

For the resolution of the problem given by Eqs. (S.5.2)-(S.5.4), the *dkss* treatment is here considered (see also [7,13,14] for the rigourous and *kss* resolutions). First, the following variables are defined [13,15]:

$$\begin{cases} \zeta (r,t) = c_I(r,t) + c_{IL}(r,t) \\ \phi^{ss}(r,t) = c_I(r,t) - K c_{IL}(r,t) \end{cases}$$
(S.5.6)

where ζ corresponds to a pseudo-species with a concentration equivalent to the sum of the concentrations of the species involved in the chemical process, $\phi^{[1],ss}$ to the perturbation of the chemical equilibria I/IL, and *K* is defined as the inverse of the apparent (or conditional) chemical equilibrium constant:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{c_{\rm I}^{\rm eq}}{c_{\rm IL}^{\rm eq}} = \frac{1}{K^{\rm c} c_{\rm L}^{*}}$$
(S.5.7)

with K^c being the concentration-based equilibrium constant and c_L^* the concentration of species L that takes part in the chemical reaction $(I + L \xleftarrow{k'_1}{k_2} IL)$, which is assumed to be in large excess with respect to the concentration of electroactive species.

Then, following the procedure shown in [13], the current response of the ECE mechanism can be deduced:

$$\frac{I^{\text{dkss}}}{\text{FAD}} = \left(\frac{\partial c_{\text{O}}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{\text{s}}} - \left(\frac{\partial c_{\text{R}}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{\text{s}}} = 2\left(\frac{\partial c_{\text{O}}(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{\text{s}}} + \left(\frac{\partial \zeta(r,t)}{\partial r}\right)_{r=r_{\text{s}}} = \frac{c_{\text{O}}^{*}}{\delta_{\text{c}}} \frac{2\left(\frac{K-1}{2} + \frac{\delta_{\text{d}}}{\delta_{\text{r}}}\right) + e^{\eta_{\text{IL/R}}} \frac{\delta_{\text{d}}}{\delta_{\text{r}}} (K+1)}{\delta_{\text{r}}} + \frac{2\left(\frac{K-1}{2} + \frac{\delta_{\text{d}}}{\delta_{\text{r}}}\right) + e^{\eta_{\text{IL/R}}} \frac{\delta_{\text{d}}}{\delta_{\text{r}}} (K+1)}{\left(1 + e^{\eta_{\text{IL/R}}}\right) \left(\frac{\delta_{\text{d}}}{\delta_{\text{r}}} + e^{\eta_{\text{O}I}}\right) + K\left(e^{\eta_{\text{O}I}} + 1\right) \left(\frac{\delta_{\text{d}}}{\delta_{\text{r}}} e^{\eta_{\text{IL/R}}} + 1\right)} \tag{S.5.8}$$

where δ_d and δ_r depend on the electrode size and shape (see [16,17]):

$$\frac{\delta_{\rm d}}{\delta_r} = \frac{\sqrt{\pi} \left(1 + \sqrt{\chi} R_0 \right)}{R_0 + \sqrt{\pi}} \tag{S.5.9}$$

with the dimensionless parameters of homogeneous chemical kinetics (χ) and electrode sphericity (R_0) being given by (the latter has been particularized for spherical or hemispherical electrodes):

$$\chi = \kappa t$$

$$R_0 = \frac{r_s}{\sqrt{Dt}}$$
(S.5.10)

As indicated previously (see Section S.4.1), it is important to remark that Eq. (S.5.8) can be generalized for any electrode geometry by introducing the corresponding $\left< \delta_{d}^{G} \right>$ (see [10] and Table S.2.I) and $\left< \delta_{r,i}^{G} \right>$ (see [11]) expressions.

The current response under cathodic limiting conditions for both electron transfers (i.e., $e^{\eta_{0T}} \rightarrow 0$ and $e^{\eta_{ILR}} \rightarrow 0$) is given by:

$$\frac{I_{l,c}^{dkss}}{FAD} = \frac{c_0^*}{\delta_d} \frac{2\left(\frac{K-1}{2} + \frac{\delta_d}{\delta_r}\right)}{\frac{\delta_d}{\delta_r} + K}$$
(S.5.11)

which is particularly useful since it depends on the characteristics of the chemical reaction (K and κ) but not on the particular values of the formal potentials (see below). As expected, the current is twice the value expected for a simple E mechanism when the chemical reaction is very fast ($\delta_r \rightarrow 0$): $I_{l,c ECE}^{[1],dkss}(\chi \gg 1) = 2FADc_0^*/\delta_d(\equiv 2 I_{l,c}^E)$.

S.5.2. Particular cases

S.5.2.1. Steady-state response

Analogously to the previous case presented (i.e.: the 4-member square mechanism), a steady-state voltammetric response is expected from Eq. (S.5.8) when (sub)microelectrodes are employed $(r_s << \sqrt{\pi Dt})$. Under these conditions, the current can be obtained from Eq. (S.5.8), taking into account that:

$$\frac{\delta_{\rm d}}{\delta_{\rm r}} \equiv \frac{\delta_{\rm d}^{\rm ss}}{\delta_{\rm r}} = 1 + \chi^{\rm micro}$$
(S.5.12)

where the dimensionless parameters χ^{micro} is defined for spherical microelectrodes by:

$$\chi^{\rm micro} = r_{\rm s} \sqrt{\frac{\kappa}{D}}$$
(S.5.13)

Note that the χ^{micro} -value accounts for the rate of the homogeneous chemical reaction relative to that of the diffusive mass transfer under steady state conditions, the latter being
greatly enhanced at ultramicroelectrodes ($r_s \rightarrow 0$). Thus, the electrode size must be carefully chosen to determine the kinetics of the coupled chemical reaction from the electrochemical response, since the corresponding contribution is completely masked for $\chi^{\text{micro}} < 0.1$.

S.5.2.2. Separated signals under transient conditions

It is quite common that the second electron transfer is less favored than the first one (i.e., $E_{ILR}^{0'} \ll E_{OI}^{0'}$), appreciating two well-separate signals in the voltamperograms of the ECE mechanism (see Fig. S.5.1). Under these conditions ($e^{\eta_{ILR}} \rightarrow \infty$), the current is given by:

1st signal:
$$\frac{\mathbf{I}_{1st}^{dkss}}{FAD} = \frac{\mathbf{c}_{O}^{*}}{\delta_{d}} \frac{(1+\mathbf{K})\delta_{d}/\delta_{r}}{\left(\frac{\delta_{d}}{\delta_{r}} + e^{\eta_{O/I}}\right) + \mathbf{K}\left(e^{\eta_{O/I}} + 1\right)\frac{\delta_{d}}{\delta_{r}}}$$
(S.5.14)

which coincides with the expression for the EC mechanism [9,18] such that the limiting current and half-wave potential are given by:

1st signal:
$$\begin{cases} I_{l,c}^{1st,dkss} = \frac{FAD}{\delta_d} c_o^* \ \left(\equiv I_{l,c}^E \right) \\ E_{1/2}^{1st} = E_{peak,DV}^{1st} = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1+K}{K+\delta_r/\delta_d}\right) \end{cases}$$
(S.5.15)

At the potentials where the second CT occurs ($e^{\eta_{0/1}} \rightarrow 0$), the I-E response is given by:

2nd signal:
$$\frac{I_{2nd}^{dkss}}{FAD} = \frac{c_o^*}{\delta_d} \frac{\delta_d / \delta_r - 1}{(1 + e^{\eta_{IL/R}})(\delta_d / \delta_r) + K(e^{\eta_{IL/R}}(\delta_d / \delta_r) + 1)}$$
(S.5.16)

and the limiting current and half-wave potential of the second signal are:

2nd signal:

$$\begin{cases}
I_{l,c}^{2nd,dkss} = \frac{FAD}{\delta_d} c_o^* \left(\frac{1 - \delta_r / \delta_d}{1 + K \left(\delta_r / \delta_d \right)} \right) \\
E_{1/2}^{2nd} = E_{peak,DV}^{2nd} = E_{IL/R}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 - (K+2)\delta_r / \delta_d}{1 + K} \right)
\end{cases}$$
(S.5.17)

In general, the characteristics of the second signal do not coincide with those of the CE mechanism [9,18,19] since the species concentrations are dependent on the first electron transfer.

S.5.2.3. Fully labile equilibrium (EC_{eq}E)

Under conditions where the rate of the chemical reactions is significantly faster than the mass transport (i.e.: $\chi \gg 1$, $\delta_r / \delta_d \rightarrow 0$), the current is 'blind' to the chemical kinetics being given by:

$$\frac{I_{\chi>>1}^{\rm EC_{eq}E}}{FAD} = \frac{c_0^*}{\delta_d} \frac{2 + (1+K)e^{\eta_{IL/R}}}{1 + (1+K)e^{\eta_{IL/R}} + Ke^{\eta_{IL/R}}e^{\eta_{O/I}}}$$
(S.5.18)

expression that can be also deduced by solving the problem under the hypothesis that chemical equilibrium conditions hold at any position in solution and any time of the experiment ($\mathbf{K} = c_{I}(r,t)/c_{IL}$; $\forall (r \ge r_{s},t)$). Under these conditions, the voltamperometric responses can be mistaken for an 'apparent' EE mechanism with the formal potentials:

$$E_{O/R,app}^{0'} = E_{O/R}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{K}{K+1}\right)$$

$$E_{IL/R,app}^{0'} = E_{IL/R}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln\left(K+1\right)$$
(S.5.19)

It is worth highlighting that the second signal coincides with that of the CE mechanism in this particular case (i.e., $\chi \gg 1$, $\delta_r / \delta_d \rightarrow 0$) [9,18,19].

S.5.3. Results and Discussion

S.5.3.1. Range of applicability of the analytical expressions deduced

The validity of the analytical solution deduced (Eq. (S.5.8)) has been evaluated by comparison with the rigorous analytical solution for linear diffusion [13] or with numerical simulations in the case of (ultra)microelectrodes[7,13,20–22]. The evaluation of the accuracy has been focused here on the value of the limiting current since this magnitude is very valuable for the characterization of the interposed chemical reaction (see below), enabling the establishment of general ranges of applicability of the solution, independently of the difference between the formal potentials. It has been found that the dkss solution yields accurate results for $r_s < 3\sqrt{Dt}$, whereas the rigourous and the *kss* solution (see [7,9,13]) are applicable for $r_s > 25\sqrt{Dt}$. Hence, the set of analytical solutions presented cover the ranges $R_0 > 25$ and $R_0 < 3$ which can be achieved

experimentally by choosing appropriate values of the potential pulse length and/or the electrode size.

S.5.3.2. Influence of the chemical kinetics and the electrode size

Considering Eq. (25), the response in NPV and DV can be analyzed as a function of the chief dimensionless parameters χ and R_0 . Hence, in Figure S.5.1 the DV and NPV curves of the ECE mechanism are shown under very different conditions of chemical kinetics and electrode size, considering K=10⁻⁵. In order to establish simple and direct criteria to distinguish this mechanism from the EE mechanism, the response of the latter mechanism has also been included (grey line).

Two signals are always observed when $\Delta E^{0'} \ll 0$ (see Figs. a and c), showing different dependence on the kinetics of the homogeneous reaction (χ). In particular, the signal situated at more positive potentials (i.e.: that corresponding to the O/I couple) behaves as that of an EC mechanism [9,18], that is, the values of the limiting current in NPV and of the DV-peak current correspond to those of a simple reversible CT and the signal shifts towards more positive potentials as the chemical kinetics increases. Note that this shift is more significant as the electrode size increases and/or the chemical equilibrium constant is displaced toward the formation of species IL (see Fig. S.5.1.c).

Regarding the signal related to the reduction of species IL to species R (i.e.: the one at more negative potentials), its extent increases with χ since IL is originated faster. Under partially-labile conditions where the availability of this species is limited, the first peak is larger than the second one in DV: $0 < \Psi_{peak}^{DV,2nd} < 0.25 (= \Psi_{peak}^{DV,1st})$. In a similar way, the normalized second limiting current in NPV $(I_{l,c}^{ECE} / I_{l,c}^{E})$ varies between 1 and 2 depending on the chemical kinetics, the electrode size and the equilibrium constant (see Figure S.5.1). Therefore, the magnitude of the limiting current and/or the height of the second peak in DV enable the characterization of the homogeneous reaction. Eventually, the second signal behaves as that of a C_{eq}E mechanism [9,18,19] and the ECE response is comparable to that of an EE mechanism of apparent formal potentials (given by Eqs. (S.5.19)) when the chemical kinetics are sufficiently fast, as stated above.

For situations where both formal potentials take similar values $(\Delta E^{0'} \approx 0 \text{ mV})$, depending on the kinetics of the chemical reaction and on the value of the equilibrium

constant (see Figs. S.5.1.b and d), the NPV and DV curves show one or two signals. As the rate of the chemical reaction increases, the NPV and DV curves gradually split into two. Eventually, two well-distinguished signals insensitive to the chemical kinetics are obtained when fully equilibrium conditions ($\chi >>> 1$) are achieved with the characteristic feature that the peak potentials in DV and the half-wave potential in NPV are given by Eqs. (S.5.19).



Figure S.5.1. Influence of the chemical kinetics in derivative pulse voltammetry (DV) and in normal pulse voltammetry (NPV, see insets) for different electrode sizes and relative value of the two formal potentials (values indicated on the graphs). The case of the EE mechanism is also included for comparison (grey line). $K = 10^{-5}$, $I_{l,c}^E = FADc_o^* / \delta_d$, $\Psi^{DV} = -\frac{RT}{F} \frac{d(I^{dkss} / I_{l,c}^E)}{dE}$, $\overline{E^0} = (E_{0/l}^0 + E_{IL/R}^0)/2$. The normal pulse voltamperograms have been obtained with the rigorous solution for linear diffusion (see [13]) and with Eq. (S.5.8) for micro- and ultramicroelectrodes. All the curves for the fully labile limit have been obtained with Eq. (S.5.18). All the DV responses have been obtained by derivation of the corresponding NPV curves.



Figure S.5.2. Influence of the *K*-value (indicated on the graph) on the NPV, DV and CV curves for two values of $\Delta E^{0'} = -200 \text{ mV}$ (*top*) and +200 mV (*bottom*). $r_s = 30 \text{ }\mu\text{m}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, $\kappa = 100 \text{ s}^{-1}$, t = 1 s (NPV and DV) and $v = 500 \text{ }mVs^{-1}$ (CV). $I_{l,c}^E = FADc_o^* / \delta_d$, $\Psi^{DV} = -\frac{RT}{F} \frac{d(I_{ECE_c}^{[l],dkss} / I_{l,c}^E)}{dE}$, $\Psi^{CV} = I/(FAc_o^* \sqrt{FvD/(RT)})$, $\overline{E^{0'}} = (E_{O/I}^{0'} + E_{IL/R}^{0'})/2$. The NPV and the DV curves are obtained as explained in Figure S.5.1. The CV curves are obtained using numerical simulations [13,22].

If the second CT is much more favored than the first one $(\Delta E^{0'} >> 0)$, a single voltammetric signal is observed except for the case of extremely fast (and likely unrealistic) chemical kinetics and the magnitude of the voltamperometric response lies in the range between those corresponding to a one-electron transfer and an "apparently simultaneous" two-electron transfer (not shown, see [13] and below). Finally, the 'limitations' of the chemical kinetics are more apparent as the electrode size shrinks, which leads to smaller values for the limiting current and voltammograms situated at more negative potentials.

S.5.3.3. Influence of the chemical thermodynamics

The effect of the chemical equilibrium constant is shown in Figure S.5.2, where the K-value corresponds to the inverse of the conditional equilibrium constant $\left(K = \left(K^c c_L^*\right)^{-1}\right)$, the value of which can be varied experimentally by changing the concentration of species L (c_L^*).

In general, the value of the limiting current in NPV and the peak height in DV increase and the signal shifts towards more positive potentials as the K-value becomes smaller, since the chemical equilibrium is more displaced towards species IL (see Figure S.5.2) and there is a higher influence of the chemical reactions. In the situation where two signals can be distinguished ($\Delta E^{0'} \ll 0$), the second signal increases and the first wave shifts towards more positive potentials as the K-value decreases.

S.5.3.4. Mechanistic and kinetic analysis

Based on the analysis of Figures S.5.1 and S.5.2, two general cases can be identified depending on the relative rates of the chemical reaction and the mass transport (i.e.: δ_r / δ_d):

- *Case 1 – partially labile conditions (i.e.*, the δ_r / δ_d -value is not very small): Under these conditions, the extent of the second electron transfer is limited by the chemical process and the normalised limiting current $(I_{l,c}^{ECE}/I_{l,c}^{E})$ corresponds to a number of electrons transferred per molecule, ranging from 1 to 2. The analysis of the $I_{l,c}^{ECE}/I_{l,c}^{E}$ -value and of the variation of the shape of the cyclic voltammograms with the scan rate or the time of application of the pulse can be used to identify the occurrence of an interposed chemical reaction in contrast with the EE scheme.

In order to estimate the parameters of interest, the κ and K-values can be determined from the limiting current with Eq. (S.5.11). Then, the formal potentials of the redox couples can be estimated from the peak potentials in DV with Eqs. (S.5.15) and (S.5.17), if $\Delta E^{0'} \ll 0$. Otherwise, the fitting of the complete experimental voltamperogram with Eq.(S.5.8) is needed.

- Case 2 – Fully equilibrium conditions $(\delta_r / \delta_d \rightarrow 0)$: As indicated above, the voltammetry of the $\vec{E}C\vec{E}$ mechanism is equivalent to that of an apparent EE mechanism. Under these conditions, the shape of the voltammograms are independent on the scan rate or the pulse duration, the value of the limiting current corresponds to a number of electrons transferred of 2 and the separation between both peak potentials in the DV signal is given by:

$$\Delta E_{\rm app}^{0'} = E_{\rm O/I, app}^{0'} - E_{\rm IL/R, app}^{0'} = \Delta E^{0'} - \frac{\rm RT}{\rm F} \ln \left[\frac{\rm K}{\rm (K+1)^2}\right]$$
(S.5.20)

which is dependent on the concentration of species L. Thus, the occurrence of the interposed chemical reaction can be proven by experiments at different concentrations $c_{\rm L}^*$. Also, smaller electrodes (and/or shorter potential pulses) can be employed in order to reach conditions corresponding to *Case 1* (*i.e.*, not very small δ_r / δ_d -values) and thus, to access to kinetic information as can be seen in Figure S.5.3.

The optimum experimental conditions to perform quantitative kinetic studies can be established from the analytical solutions reported here, which correspond to the central zone of the working curves shown in Figure S.5.3. From the above analysis, the use of microelectrodes is recommended for the quantification of very fast kinetics, whereas macroelectrodes are more appropriate to study very slow chemical kinetics.



Figure S.5.3. Variation of the normalized limiting current in NPV, SSV and CA with δ_d / δ_r for different *K*-values (indicated on the curves). The values of $(I_{l,c}^{ECE} / I_{l,c}^{E})$ has been obtained using Eq. (S.5.11). $I_{l,c}^E = FADc_o^* / \delta_d$. Other conditions as in Fig. S.5.1.

S.5.3.5. Influence of disproportion and comproportion

The influence of the solution-phase electron transfer reactions shown in Eq.(S.5.1) (disproportionation-comproportionation) over the NPV and CV responses of the $\vec{E}C\vec{E}$ mechanism have been evaluated via numerical simulations (see [13]):

- When *disproportionation reaction* is thermodynamically favourable $(\Delta E^{0'} >> 0)$, the NPV responses are affected with the decrease of the limiting current at intermediate chemical kinetics $(1 < \delta_d / \delta_r < 8)$ or with a shift of the wave towards positive potentials for high χ ($10 < \delta_d / \delta_r < 10^4$). In a similar way, the effects on the signal of the forward scan of the CV response are equivalent to those in NPV. Also, the reverse scan is more significantly affected by the disproportionation, decreasing more noticeably than the forward one.
- Regarding the *comproportionation reaction*, which is thermodynamically favourable if $\Delta E^{0} \ll 0$, this can lead to larger limiting currents at intermediate

kinetics $(1 < \delta_d / \delta_r < 8)$. In cyclic voltammetry, the increase of the forward peak current of the second wave is the main effect on the voltammograms.

These effects are more apparent as the rate of the disproportionation/comproportionation reaction increases (*i.e.*, larger $\chi_{disp/comp}$ -values), whereas they disappear when the rate of the interposed homogeneous reaction is sufficiently fast as to consider that fully equilibrium conditions are attained.

In Figure S.5.4, the conditions under which the DISP-COMP reaction in Eq.(S.5.1) influence significantly the NPV and CV responses are summarized. Note that the validity ranges are given in terms of δ_d / δ_r (Eq. (S.5.8)) so that it covers any electrode size from macro- to ultra-microelectrodes. Also, the diagram has been obtained considering the analysis of the forward peak in CV and that the following dimensionless parameters:

$$R_0^{\text{CV}} = r_s \sqrt{\frac{Fv}{DRT}}, \ \chi^{\text{CV}} = \kappa \frac{RT}{Fv} \text{ and } \chi^{\text{CV}}_{\text{disp/comp}} = k_{\text{disp/comp}} c_o^* \frac{RT}{Fv}$$

The so-called DISP1/COMP1 conditions [2,13,23] are included within the far-right zone of the diagrams ($\chi_{disp/comp} >> 1$), whereas the DISP2/COMP2 conditions are in the left zone of the diagram (*i.e.*, slow DISP-COMP reaction), their influence being negligible in all cases. The limiting current or the forward peak current are affected more than 10% for any chemical kinetics in the 'I_{lim}/I_{p,f}' region. Likewise, the position of the signal are shifted more than 5 mV in the 'E' zones. It is important to notice that the dimensionless DISP-COMP rate constant ($\chi_{disp/comp}$) includes the bulk concentration of species O. Therefore, by decreasing c_o^* the effects of DISP-COMP processes can be greatly reduced, taking into account that their influence is not significant for $\chi_{disp} < 10^3$ and $\chi_{comp} < 50$. In particular, deviations due to these reactions can be minimized by setting c_L^* to a value that fulfils that 0.1 < K < 10 (see Figure S.5.4).



Figure S.5.4. Zone diagram showing the conditions under which the limiting current or the forward peak current in CV (Zones $I_{lim}/I_{p,f}$) and the position of the wave (Zones E) are affected significantly by the occurrence of disproportionation-comproportionation reactions (see [13,23]): $1 < \delta_d / \delta_r < 8$ in zones $I_{lim}/I_{p,f}$ and $10 < \delta_D / \delta_R < 10^4$ in zones E. Note that in CV: $\chi_{disp/comp} = k_{disp/comp} c_o^* \frac{RT}{F_V}$.

S.5.4. Bibliography:

- [1] D.H. Evans, Chem. Rev. 90 (1990) 739–751. doi:10.1021/cr00103a004.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. *Fundamentals and Applications*, New York, 2001.
- [3] W.E. Geiger, F. Barrière, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1030–1039. doi:10.1021/ar1000023.
- [4] D. Chouffai, J.-F. Capon, L. De Gioia, F.Y. Pétillon, P. Schollhammer, J. Talarmin,
 G. Zampella, Inorg. Chem. 54 (2015) 299–311. doi:10.1021/ic5024746.
- [5] R.S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 37 (1965) 178–190. doi:10.1021/ac60221a002.
- [6] C. Amatore, J.M. Saveant, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 85 (1977) 27–46. doi:10.1016/S0022-0728(77)80150-2.
- [7] J. Galvez, A. Molina, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 110 (1980)
 49–68. doi:10.1016/S0022-0728(80)80364-0.
- [8] S.O. Engblom, J.C. Myland, K.B. Oldham, Anal. Chem. 66 (1994) 3182–3187.
 doi:10.1021/ac00091a029.
- [9] Á. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [10] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, 2010. doi:10.1142/p726.
- [11] D.H. Evans, Chem. Rev. 108 (2008) 2113–2144. doi:10.1021/cr0680661.
- [12] C. Amatore, O. Klymenko, I. Svir, Electrochem. Commun. 12 (2010) 1170–1173.
 doi:10.1016/j.elecom.2010.06.009.
- [13] Á. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, F. Martínez-Ortiz, R.G. Compton, Electrochim. Acta. 195 (2016) 230–245. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.120.
- [14] J. Weber, J. Koutecký, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 20 (1955) 980–983.
- [15] Á. Molina, I. Morales, M. López-Tenés, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1062– 1070. doi:10.1016/j.elecom.2006.04.011.
- [16] A. Molina, J. González, E. Laborda, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 782 (2016) 59–66. doi:10.1016/j.jelechem.2016.09.047.
- [17] Á. Molina, E. Laborda, J. González, Electrochem. Commun. 71 (2016) 18–22.
 doi:10.1016/j.elecom.2016.07.006.
- [18] A. Molina, I. Morales, Int. J. Electrochem. Sci. (2007) 386–405.

- [19] I. Morales, Á. Molina, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1453–1460.
 doi:10.1016/j.elecom.2006.07.008.
- [20] R.G. Compton, E. Laborda, K.R. Ward, Understanding Voltammetry. Simulation of Electrode Processes, Imperial College Press, 2014. doi:10.1142/p910.
- [21] D. Britz, J. Strutwolf, *Digital Simulation in Electrochemistry*, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-30292-8.
- [22] F. Martínez-Ortiz, N. Zoroa, E. Laborda, A. Molina, Chem. Phys. Lett. 643 (2016)
 71–76. doi:10.1016/j.cplett.2015.11.011.
- [23] R.G. Compton, M.B.G. Pilkington, G.M. Stearn, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 84 (1988) 2155. doi:10.1039/f19888402155.

S.6. Study of homogeneous chemical reaction(s) coupled to an heterogeneous charge transfer via spectroelectrochemical techniques:

Here, the use of spectroelectrochemical (SEC) techniques is considered to gain physicochemical insights into the systems under study (i.e.: of the heterogeneous charge transfer and/or the corresponding coupled process) [1–4]. The SEC techniques are based on the monitoring of photoactive species, directly or indirectly involved in charge transfer, using spectroscopic techniques during the application of the electrical perturbation. The SEC signal is evidently a function of the concentration profiles of the absorbing species. Since the alteration of such profiles upon driving the electrode process is the ultimate response of the system, quantitative information about the mass transport and the electrochemical and chemical kinetics and thermodynamics can be obtained on the basis of suitable theoretical treatments. Thus, theoretical expressions for such profiles are needed to derive mathematical relationships between the physicochemical processes that define the dynamic of the system and the absorptometric responses[1,5,6].



Scheme S.6.I. Working configurations in spectroelectrochemistry: a) Normal mode and b) Parallel mode.

In order to deduce expressions for the SEC signal, it is important to consider the direction of incidence of the light beam. There are two well-established working arrangements in normal transmission SEC [1] (see Scheme S.6.I):

- *Normal configuration*. In this working configuration, the light beam incides normal to an optically transparent electrode (OTE), the absorptometric response of a certain species *i* active in visible-UV being given by [1,5]:

$$A_{i,N}^{[m]}(\lambda,t) = \varepsilon_i \int_0^L c_i^{[m]} dx; \ m = 1, 2, ..., p$$
(S.6.1)

where ε_i is the molar extinction coefficient of species *i*, *L* the optical path length and $c_i^{[m]}$ the concentration profiles when the *m*-th potential pulse is applied (*E_m*).

- *Parallel configuration*. In this case, the light beam incides parallel to the electrode surface, the absorptometric response of a certain species *i* active in visible-UV being given by [6,7]:

$$\mathbf{A}_{i,P}^{[m]}(\lambda,t) = \log\left(\frac{w}{\int_{0}^{w} 10^{-\varepsilon_{i}L c_{i}^{[m]}} dx}\right); \ m = 1, 2, ..., p$$
(S.6.2)

where *w* corresponds to the width of the incident light beam.

Here, the value of the SEC signals for the study of the E, Catalytic and CEC mechanisms is presented, considering the use of OTE macroelectrodes as well as the two working arrangement previously introduced (i.e.: normal and parallel configurations).

S.6.1. Theory

S.6.1.1. Simple Charge Transfer: Application of a sequence of potential pulses

$$O + e^- \xrightarrow{E^{0'}} R$$
 (S.6.3)

Let us consider the study of a simple charge transfer (see Eq.(S.6.3)) under conditions where only species O is initially present in solution and mass transport only takes place by diffusion. Upon the application of a sequence of successive potential pulses $(E^{[1]}, E^{[2]}, ..., E^{[p]})$ of equal duration (τ) at a macroelectrode, then, the expressions that describe the concentration profiles of the electroactive species (O and R) for the pulse $E^{[p]}$ are given by [8,9]:

$$c_{O}^{[p],E}(x,t) = c_{O}^{*} \left[1 - Z_{1}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{O} p\tau}}\right) - \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{O} (p-m+1)\tau}}\right) \right]$$

$$c_{R}^{[p],E}(x,t) = \gamma c_{O}^{*} \left[Z_{1}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{R} p\tau}}\right) + \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{E} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{R} (p-m+1)\tau}}\right) \right]$$
(S.6.4)

where it is considered that the values of the diffusion coefficients (D_O and D_R) can differ and

$$Z_{1}^{E} = \frac{1}{1 + \gamma e^{\eta^{[1]}}}$$

$$Z_{m}^{E} = \frac{1}{1 + \gamma e^{\eta^{[m]}}} - \frac{1}{1 + \gamma e^{\eta^{[m-1]}}}; m = 2, 3...$$
(S.6.5)

with

$$\gamma = \sqrt{D_o / D_R} \tag{S.6.6}$$

$$\eta^{[m]} = \frac{F}{RT} \left(E^{[m]} - E^{0'} \right); \ m = 1, 2, \dots p$$
(S.6.7)

and F, R and T have their usual meaning.

Considering the relationship between the concentration profiles and the absorbance in the normal working configuration (Eq.(S.6.1)) and, taking into account Eqs. (S.6.4)-(S.6.7), the absorptometric responses expected in normal mode are given by (see [5,9]):

$$A_{O,N}^{[p],E}(\lambda,t) = \varepsilon_{O} c_{O}^{*} \left(L - \left(2\sqrt{\frac{D_{O}}{\pi}} \right) \left(Z_{1}^{E} \sqrt{p\tau} + \frac{1}{\gamma} \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{E} \sqrt{(p-m+1)\tau} \right) \right) \right)$$

$$A_{R,N}^{[p],E}(\lambda,t) = \varepsilon_{R} c_{O}^{*} \left(2\sqrt{\frac{D_{O}}{\pi}} \right) \left(Z_{1}^{E} \sqrt{p\tau} + \frac{1}{\gamma} \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{E} \sqrt{(p-m+1)\tau} \right)$$

$$(S.6.8)$$

where ε_0 and ε_R are the molar extinction coefficients of species O and R and Z_1^E and Z_m^E are defined in Eqs. (S.6.5)-(S.6.7). Note that the absorptometric response of species R in normal mode ($A_{R,N}^{[p],E}$) is directly related to the total converted charge in the E-mechanism (see[1,5,8,9]):

$$\mathbf{A}_{\mathrm{R,N}}^{[p],\mathrm{E}}(\lambda,t) = \frac{\varepsilon_{R}}{FA} \mathcal{Q}^{[p]}(t) = \frac{\varepsilon_{R}}{FA} \int_{0}^{t} I_{\mathrm{E}}^{[p]}(t) dt \qquad (S.6.9)$$

Also, given that the total concentration of electroactive species is constant and uniform (see [8,9]),

$$c_{T}^{[m]}(x,t) = c_{O}^{[m]}(x,t) + c_{R}^{[m]}(x,t) = c_{O}^{*}; \begin{cases} \forall (x,t) \\ m = 1, 2, ..., p \end{cases}$$
(S.6.10)

the sum of the normalized absorbance of species O and R at any instant of the experiment, independently of the value of the diffusion coefficients, fulfils that:

$$\frac{A_{O,N}^{[m],E}(\lambda,t)}{\varepsilon_{O}Lc_{O}^{*}} + \frac{A_{R,N}^{[m],E}(\lambda,t)}{\varepsilon_{R}Lc_{O}^{*}} = 1; \quad m = 1, 2, ..., p$$
(S.6.11)

Assuming the use of double potential chronoamperometry (DPC) under limiting current conditions, the corresponding chronoabsorptometric response of species R is obtained from Eq.(S.6.8) by making $e^{\eta^{[1]}} \rightarrow 0$ and $e^{\eta^{[2]}} \rightarrow \infty$ [5,8–10]:

$$\frac{A_{R,N}^{[1],E-Lim}(\lambda, t_{1})}{\varepsilon_{R}c_{0}^{*}} = 2\sqrt{\frac{D_{0}}{\pi}}\sqrt{t_{1}}; \qquad 0 < t_{1} \le \tau$$

$$\frac{A_{R,N}^{[2],E-Lim}(\lambda, \tau + t_{2})}{\varepsilon_{R}c_{0}^{*}} = 2\sqrt{\frac{D_{0}}{\pi}}\left(\sqrt{(\tau + t_{2})} - \sqrt{t_{2}}\right); \quad 0 < t_{2} \le \tau$$
(S.6.12)

expressions that coincide with those previously reported in [1,5]. It is important to notice that neither $A_{O,N}^{[1],E-Lim}$ nor $A_{R,N}^{[2],E-Lim}$ are sensitive to the diffusivity of species R under linear diffusion conditions when this is not initially present in solution, similarly to the behaviour observed for the current response [9,10]. Therefore, under these conditions, the simultaneous determination of D_O and D_R is not achievable from chronoabsorptometric measurements in the normal configuration (see below, Fig. S.6.2).

If cyclic voltammetry (CV) is considered, the corresponding absorptometric signal in normal mode can be obtained from Eqs. (S.6.8), taking into account the expression of the perturbation waveform of this technique (see [8,9,11]).

Finally, the absorptometric responses in parallel mode $(A_{i,P}^{[m]})$ can be calculated by numerical integration of Eq. (S.6.2), taking into account the expressions of the concentration profiles (Eqs. (S.6.4)-(S.6.7)) and the corresponding potential perturbation applied (see [8,9,11]).

S.6.1.2. (Pseudo)first order nernstian Catalytic mechanism: Application of a sequence of potential pulses

$$O + e^{-} \xleftarrow{E^{0'}} R$$
$$R (+Z) \xleftarrow{k'_{1}} O (+Y)$$

Scheme S.6.II. Catalytic mechanism. k_1 and k_2 correspond to the (pseudo)first order kinetic rate constants.

Considering the study of systems ascribed to Scheme S.6.II, let us assume that diffusion is the only significant mass transport and the application of a sequence of potential pulse ($E^{[1]}$, $E^{[2]}$, ..., $E^{[p]}$) of equal length (τ) at a macroelectrode. Similarly to previous sections, the problem related to Scheme S.6.II (see [9,11,12]) can be solved introducing the following variables:

$$c_T^{[m]}(x,t) = c_O^{[m]}(x,t) + c_R^{[m]}(x,t) \phi^{[m]}(x,t) = c_R^{[m]}(x,t) - K c_O^{[m]}(x,t)$$
 $m = 1, 2, ..., p$ (S.6.13)

where $c_T^{[m]}(x,t)$ is the total concentration of electroactive species at a certain point in solution and any time of the experiment when the *m*-th potential is applied, and $\phi^{[m]}(x,t)$ accounts for the extent of the perturbation of the chemical equilibrium. Then, taking into account the procedure described in [11], in which the Laplace Transform Method is considered (see also [8,9,13]), the expression of the concentration profiles in a compact form are given by:

$$c_{O}^{[p],Cat}\left(x,t\right) = \frac{c_{T}^{*}}{1+K} \left[1 - Z_{1}^{Cat}f_{Cat}\left(x,m\tau\right) - \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{Cat}f_{Cat}\left(x,\left(p-m+1\right)\tau\right) \right] \right]$$

$$c_{R}^{[p],Cat}\left(x,t\right) = \frac{c_{T}^{*}}{1+K} \left[Z_{1}^{Cat}f_{Cat}\left(x,p\tau\right) + \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{Cat}f_{Cat}\left(x,\left(p-m+1\right)\tau\right) \right] \right]$$
(S.6.14)

where κ is the sum of the kinetic rate constants ($\kappa = k_1 + k_2$), *t* refers to the time of the experiment (t= (p-m+1) τ , for $p \ge m > 1$), f_{Cat}(x,t),

$$f_{Cat}(x,t) = \frac{1}{2} \left[e^{\left(-x\sqrt{\frac{\kappa}{D}}\right)} erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{\kappa t}\right) + e^{\left(x\sqrt{\frac{\kappa}{D}}\right)} erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\kappa t}\right) \right] \quad (S.6.15)$$

and Z_1^{Cat} and $Z_m^{Cat} \left(m > 1\right)$

$$Z_{1}^{Cat} = \frac{1 - K e^{\eta^{[1]}}}{1 + e^{\eta^{[1]}}}$$

$$Z_{m}^{Cat} = \left(\frac{1 - K e^{\eta^{[m]}}}{1 + e^{\eta^{[m]}}} - \frac{1 - K e^{\eta^{[m-1]}}}{1 + e^{\eta^{[m-1]}}}\right); m > 1 \right\}$$
(S.6.16)

with $\eta^{[m]}$ being given by Eq. (S.6.7). From Eqs. (S.6.14)-(S.6.16) it can be easily deduced the following expressions for the surface concentrations:

$$c_{O}^{[m],Cat}\left(0,t\right) = c_{T}^{*} \frac{e^{\eta^{[m]}}}{1 + e^{\eta^{[m]}}} c_{R}^{[m],Cat}\left(0,t\right) = \frac{c_{T}^{*}}{1 + e^{\eta^{[m]}}}; m = 1, 2, ..., p \right\} m = 1, 2, ..., p$$
(S.6.17)

Note that from Eqs. (S.6.14)-(S.6.17), it is easily deduced that the total concentration of electroactive species is constant at any point of the solution and at any instant of the experiment $(c_T^{[m]}(x,t) = c_O^{[m]}(x,t) + c_R^{[m]}(x,t) = c_T^*; \forall (x,t))$. Then, the corresponding expression for the absorptometric responses in normal mode can be deduced from Eqs. (S.6.1), (S.6.14)-(S.6.17):

$$A_{O,N}^{[p],Cat}(\lambda,t) = \frac{\varepsilon_{O}c_{T}}{1+K} \left(L - Z_{I}^{Cat} F_{Cat}(p\tau) - \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{Cat} F_{Cat}((p-m+1)\tau) \right)$$

$$A_{R,N}^{[p],Cat}(\lambda,t) = \frac{\varepsilon_{R}c_{T}}{1+K} \left(KL + Z_{I}^{Cat} F_{Cat}(p\tau) + \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{Cat} F_{Cat}((p-m+1)\tau) \right)$$
(S.6.18)

where $F_{Cat}(t)$ is the integrated form of f_{Cat} (see Eq. (S.6.15)):

$$F_{Cat}(t) = \sqrt{\frac{D}{\kappa}} erf \sqrt{\kappa t}$$
 (S.6.19)

Note that, as in the E mechanism (see Section S.6.1.1), it is also fulfilled that:

$$\frac{A_{O,N}^{[m],Cat}}{\varepsilon_O L c_T^*} + \frac{A_{R,N}^{[m],Cat}}{\varepsilon_R L c_T^*} = 1; \ m = 1, 2, ..., p$$
(S.6.20)

since the total concentration of redox species is maintained.

For sufficiently fast catalytic kinetics ($\sqrt{\kappa t} > 2$), a stationary response is obtained (even at macroelectrodes) and Eq.(S.6.18) greatly simplifies to:

$$A_{O,N}^{[p],SS,Cat} = \frac{\varepsilon_{O}c_{T}^{*}}{1+K} \left(L - \delta_{r} \left(Z_{1}^{Cat} + \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{Cat} \right) \right) \right)$$

$$A_{R,N}^{[p],SS,Cat} = \frac{\varepsilon_{R}c_{T}^{*}}{1+K} \left(KL + \delta_{r} \left(Z_{1}^{Cat} + \sum_{m=2}^{p} Z_{m}^{Cat} \right) \right) \right)$$
(S.6.21)

where δ_r is the thickness of the *linear* reaction layer under stationary conditions:

$$\delta_r = \sqrt{D/\kappa} \tag{S.6.22}$$

Considering the use of DPC under limiting current conditions and the normal-beam arrangement, the corresponding SEC responses during the first and second potential pulse are given, respectively, by

$$A_{R,N}^{[1],Cat-DPC} = \frac{\varepsilon_R c_T^*}{1 + K_{cat}} \left(KL + \delta_r \operatorname{erf} \sqrt{\kappa t} \right)$$

$$A_{R,N}^{[2],Cat-DPC} = \frac{\varepsilon_R c_T^*}{1 + K_{cat}} \left[KL + \delta_r \left(\operatorname{erf} \sqrt{\kappa (\tau_1 + \tau_2)} - (1 + K) \operatorname{erf} \sqrt{\kappa \tau_2} \right) \right]$$
(S.6.23)

which are equivalent to those obtained previously for K=0 [13]. Also, the corresponding expressions for the oxidized species ($A_{O,N}^{[1],Cat-DPC}$ and $A_{O,N}^{[2],Cat-DPC}$) can be easily deduced, taking into account Eqs. (S.6.20) and (S.6.23). Regarding the CV-technique, the voltabsorptometric response can be calculated from Eqs. (S.6.1), (S.6.14)-(S.6.16), considering the expression of the potential waveform applied (see [8,9,11]).

It is important to notice from Eqs.(S.6.18), (S.6.21) and (S.6.23) that the kinetic influence can be masked by the term KL (L>> δ_r) for reversible catalytic reactions (i.e.: K \neq 0). Thus, a significant contribution of the chemical kinetics over the normal-beam signal of species R is only expected when the chemical reaction is irreversible (K=0).

S.6.1.3. (Pseudo)first order CEC mechanism:

$$O + e^{-} \underbrace{\xrightarrow{E^{0'}}}_{k_1} R$$

$$(+X) \downarrow_{k_2} (-X) \downarrow_{k_2} (+X) \downarrow_{k_1} (+X)$$

$$Z \qquad Z'$$

Scheme S.6.III. CEC mechanism. $k_1^{(')}$ and $k_2^{(')}$ correspond to the (pseudo)first order kinetic rate constants.

The differential equation system that describes the evolution with time of the concentration profiles of the CEC mechanism (see Scheme S.6.III) under semi-infinite, linear diffusion when applying a potential pulse E at a macroelectrode is given by:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_z}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_z}{\partial x^2} - k_1 c_z + k_2 c_0 \\ \frac{\partial c_0}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_0}{\partial x^2} + k_1 c_z - k_2 c_0 \\ \frac{\partial c_R}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - k'_1 c_R + k'_2 c_{z'} \\ \frac{\partial c_{z'}}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c_{z'}}{\partial x^2} + k'_1 c_R - k'_2 c_{z'} \\ t = 0, x > 0 \\ t > 0, x \to \infty \end{cases}; \begin{array}{c} c_0(\infty) = c_0^*, \quad c_z(\infty) = c_z^* \\ c_R(\infty) = 0, \quad c_{z'}(\infty) = 0 \\ \end{array} \end{cases}$$

$$t > 0, x = 0 : \begin{cases} D \left(\frac{\partial c_0}{\partial x} \right)_{x=0} = -D' \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} \\ \left(\frac{\partial c_Z}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial c_{z'}}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \\ c_0(0,t) = c_R(0,t) e^{\eta} \end{cases}$$
(S.6.24)

where it is assumed that only the oxidized species are initially present (c_0^* and c_z^*) and that the diffusion coefficients of the oxidized (O and Z) and reduced (R and Z') species may differ significantly (D and D', respectively), and η has been defined previously (Eq.(S.6.7)). Note that the assumption that the values of D and D' can be different is important for the application to the study of ion transfer reactions at liquid-liquid interfaces (ITIES), where species may show very different diffusivity in each phase (see [14,15]).

In order to solve the bvp described by Eqs.(S.6.24), first it is convenient to define the following variables:

$$\begin{aligned} \zeta &= c_{O} + c_{Z} \\ \phi &= c_{Z} - K c_{O} \\ \zeta' &= c_{R} + c_{Z'} \\ \phi' &= c_{R} - K' c_{Z'} \end{aligned}$$
(S.6.25)

then, introducing variables (S.6.25) in Eqs. (S.6.24) and considering the *dkss* treatment (see [9,16,17]), which is valid for relatively fast chemical kinetics $(2\sqrt{\kappa t} / K > 10, \kappa' t > 6)$, the following expressions for the concentration profiles are obtained:

$$c_{Z,CEC}^{[1],dess}\left(x,t\right) = \zeta^{*} \frac{K}{1+K} \left\{ 1 - \frac{erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \frac{\delta_{x}}{\delta_{d}} \exp\left(-\frac{x}{\delta_{r}}\right)}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}} + K'\right)} \right\}$$
(S.6.26)
$$c_{O,CEC}^{[1],dess}\left(x,t\right) = \frac{\zeta^{*}}{1+K} \left\{ 1 - \frac{erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} \exp\left(-\frac{x}{\delta_{r}}\right)}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)} \right\}$$
(S.6.26)
$$c_{R,CEC}^{[1],dess} = \gamma \frac{\zeta^{*}}{1+K'} \left\{ \frac{K' erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D't}}\right) + \frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}} \exp\left(-\frac{x}{\delta_{r}'}\right)}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)} \right\}$$
(S.6.27)
$$c_{Z,CEC}^{[1],dess} = \gamma \frac{\zeta^{*}}{1+K'} \left\{ \frac{erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D't}}\right) - \frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}} \exp\left(-\frac{x}{\delta_{r}'}\right)}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)} \right\}$$
(S.6.27)

where ζ^* corresponds to the initial value of variable $\zeta (\zeta^* = c_z^* + c_o^*)$, δ_r and δ'_r are the thickness of the so-called linear reaction layers (see [18]),

$$\delta_{r} = \sqrt{D/\kappa}$$

$$\delta'_{r} = \sqrt{D'/\kappa'}$$
(S.6.28)

and δ_D and δ'_D are the thickness of the so-called linear diffusion layers (see [19])

$$\delta_{\rm d} = \sqrt{\pi D t}$$

$$\delta_{\rm d} = \sqrt{\pi D' t}$$
(S.6.29)

Taking into account Eq. (S.6.1) with $L \gg \delta_d$, $\delta_d^{'}$ and $L \gg \delta_r$, $\delta_r^{'}$, the contribution of each species to the absorbance response in the normal beam configuration is deduced:

$$\frac{A_{ZN}^{CEC,dess}(\lambda,t)}{\varepsilon_{Z}\zeta^{*}\delta_{d}} = \frac{1}{1+K} \left\{ \frac{L}{\delta_{d}} - \frac{\frac{2}{\pi} - \left(\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}}\right)^{2}}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}} + K'\right)} \right\}$$
(S.6.30)
$$\frac{A_{ON}^{CEC,dess}(\lambda,t)}{\varepsilon_{O}\zeta^{*}\delta_{d}} = \frac{K}{1+K} \left\{ \frac{L}{\delta_{d}} - \frac{\frac{2}{\pi} + K\left(\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}}\right)^{2}}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)} \right\}$$
(S.6.30)
$$\frac{A_{R,N}^{CEC,dess}(\lambda,t)}{\varepsilon_{R}\zeta^{*}\delta_{d}} = \frac{\gamma}{1+K'} \left\{ \frac{\frac{2}{\pi}K' + \left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}}\right)^{2}}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)}{1+K\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + \left(\frac{1+K}{1+K'}\right)\gamma e^{\eta}\left(\frac{\delta_{r}'}{\delta_{d}'} + K'\right)}} \right\}$$

with regard to the response in the parallel beam configuration, $A_{i,P}^{dkss}(\lambda,t)$, this can be calculated numerically from Eqs. (S.6.2) and (S.6.26)-(S.6.27).

Although the solutions presented here have been obtained with the *dkss* treatment in order to obtain simple compact expressions, the more complex *kss* treatment was also considered (not shown, see [17]), obtaining expressions that yields accurate values for $(k_1+k_2)t > 5$ and/or $(k'_1+k'_2)t > 5$.

S.6.2. Results and discussion

S.6.2.1. Simple Charge Transfer. Results

- Concentration profiles and parallel mode. Monitoring the diffusion layers.

As described in [11,20], the use of a moving slit with a sufficiently narrow width allows us to perform absorptometric measurements in parallel configuration of a very small region of the solution at different distances from the interface, that is, the direct examination of the depletion layer. The case of a simple reversible electron- or ion-transfer (the E_N mechanism) is shown in Figure S.6.1 considering DPC-experiments under limiting current conditions and different D_R -values.

As expected, the concentration profile shows a maximum (Fig. S.6.1.b) in the second potential pulse, contrarily to the monotonous decrease towards the bulk solution during the first pulse (Fig.S.6.1.a), being both clearly dependent on the D_R-value and thus, on the value of $\gamma (= \sqrt{D_0/D_R})$. As can be seen, the parallel-beam curves (*points*) reflect satisfactorily these features, provided that a small enough beam width is employed (e.g.: for $0.5 < \gamma < 2$: $w/\sqrt{\pi D_i t} \le 1.25$ i = O, R, see [11]). Otherwise, the parallel-beam curves show some disagreement with respect to the real concentration profiles (not shown, see [11]).



Figure S.6.1. Influence of the D_R-value on the theoretical normalized parallel-beam absorptometric response of species R (points, $A_{R,P}^* = A_{R,P}^*/(\epsilon_R L)$) at the end of the first (**a**) and second (**b**) chronoamperograms when a moving parallel-beam of 10µm width and an optical length of 0.4 cm (L) is employed (Eqs.(S.6.2) and (S.6.4)-(S.6.7)). Solid lines corresponds to the theoretical concentration profile of species R (Eqs. (S.6.4)-(S.6.7)) and dashed lines indicate the thickness of the linear diffusion layer of species R ($\delta_{d,R}^{lin} = \sqrt{\pi D_R t}$) at the end of the first pulse (**a**). Other conditions: D₀=10⁻⁵ cm²s⁻¹, c₀^* = 10⁻³M, ϵ_R =2·10³M⁻¹cm⁻¹, L=1cm and T=298K.

As can be inferred from Figure S.6.1, the parallel-beam set-up also allows us to get direct access to the real diffusion layer $(\delta_{d,i}^{real}; i \equiv O, R)$, which is larger than the linear diffusion layer, the magnitude accessible via electrochemical-only studies $(\delta_{d,i}^{lin} = \sqrt{\pi D_i t}; i \equiv O, R)$. Under these conditions where a narrow width-beam is employed $(w/\sqrt{\pi D_i t} \le 1.25 \text{ for } 0.5 < \gamma < 2)$, it can also be deduced that the $A_{R,P}^E$ -signal is well described by:

$$\begin{split} \mathbf{A}_{0,P}^{[m],E}(x_{0},t) &\approx \varepsilon_{O} \mathbf{Lc}_{O}^{*} \left[1 - \mathbf{Z}_{1}^{E} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_{0} + w/2}{2\sqrt{D_{O}(\tau_{1} + t_{2})}} \right) \right] \\ &- \sum_{j=2}^{m} Z_{j}^{E} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_{0} + w/2}{2\sqrt{D_{O}(m - j + 1)\tau}} \right) \right] \\ \mathbf{A}_{R,P}^{[m],E}(x_{0},t) &\approx \varepsilon_{R} \mathbf{Lc}_{O}^{*} \gamma \left[\mathbf{Z}_{1}^{E} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_{0} + w/2}{2\sqrt{D_{R}(\tau_{1} + t_{2})}} \right) \right] \\ &+ \sum_{j=2}^{m} \mathbf{Z}_{j}^{E} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_{0} + w/2}{2\sqrt{D_{R}(m - j + 1)\tau}} \right) \right] \end{split}$$

Note that, alternatively, Eq. (S.6.32) can be employed to determine the incident position of the light beam (i.e.: x_0), provided that a redox system with known values of ε_R , L, c_o^* and D_R is employed.

- Influence of the diffusion coefficient over the absorptometric responses in CA and CV.

The study of the influence of the diffusion coefficients over the DPC under limiting conditions and CV absorptometric responses is tackled (in Fig. S.6.2). Regarding the SEC signals obtained in normal configuration, the influence of γ over the DPC chronoabsorptometric responses (see Fig. S.6.2.a) is null as expected from Eq. (S.6.21), whereas the cyclic voltabsorptograms (see Fig. S.6.2.b) shifts towards more negative potentials as the D_R-value decreases according with the variation of the half-wave potential: $E_{1/2} = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln(\gamma)$. Hence, the normal-beam absorptometric response in DPC is insensitive to the diffusion coefficient of the product of the electrode reaction, while the cyclic absorptograms shows low sensitivity and an accurate $E^{0'}$ -value is required to estimate the D_R value.

Regarding the absorptometric responses (DPC and CV) in parallel configuration for $w=10 \mu m$ (see Figs. S.6.2.c and S.6.2.d), both are very sensitive to the D_R-values, increasing the magnitude of the signals as the D_R-value decreases due to the larger accumulation of photoactive species near the electrode surface, being possible the simultaneous determination of both diffusion coefficients.



Figure S.6.2. Influence of the diffusion coefficient of the reduced species (D_R) on the theoretical double potential chronoabsorptometric responses under limiting current conditions (**a**) and **c**)) and on the theoretical cyclic voltabsorptometric response of species R (**b**) and **d**), v=0.1Vs⁻¹ and $|\Delta E| = 0.01 \text{mV}$) in normal configuration (**a**) and **b**), see Eqs.(S.6.12) for DPC and for CV Eqs. (S.6.1), (S.6.4)-(S.6.7) and the CV-perturbation waveform (see [9,11])), and in the parallel-beam arrangement (**c**) and **d**), see Eqs. (S.6.2)-(S.6.7) and the CV-perturbation waveform (see [9,11])) with w=10 \mu m and L=0.4 cm. Dotted lines in Figs. S.6.2.c and S.6.2.d (points) corresponds to the theoretical absorptometric response obtained from Eqs. (S.6.32). Other conditions: D₀=10⁻⁵ cm²s⁻¹, c₀^{*} = 10⁻³ M , ϵ_R =2·10³M⁻¹cm⁻¹, L=1cm and T=298K.

The satisfactory agreement between the results obtained by numerical integration of Eqs. (S.6.2), (S.6.4)-(S.6.7) and the closed-form expressions (Eqs. (S.6.32)) confirms that the parallel-beam absorbance can be taken as the absorbance of the infinitesimally-thin solution layer located at the centre of the light beam ($x_0+w/2$) with little error when a narrow beam width is employed (see [11,20]).

S.6.2.2. Catalytic mechanism. Discussion of the value of the SEC signal

- Concentration profiles and parallel mode. Monitoring of the reaction layers

Considering the satisfactory agreement between the concentration profiles and the absorptometric response when the width of the moving slit is sufficiently narrow for the E mechanism (see Fig. S.6.1), it is possible to propose the following expression for the parallel absorptometric response for very small *w*-values:

$$\mathbf{A}_{\mathrm{R},\mathrm{P}}^{\mathrm{[p],Cat}} \approx \varepsilon_{R} L \left[\frac{c_{T}}{1+K} \left(K + \sum_{m=1}^{p} Z_{m}^{Cat} \mathbf{f}_{Cat} \left(x_{0} + w / 2, t, \kappa \right) \right) \right]$$
(S.6.33)

In Figure S.6.3, the parallel-beam absorbance profile of the photoactive species R for $w = 10 \ \mu\text{m}$ (points, see Eq. (S.6.33)) when a single potential pulse is applied under limiting current conditions is shown for two different values of the chemical kinetics (see *black lines* for κ =0.5 and *red lines* for κ =5) and equilibrium constant (K=0 in Figs. S.6.3.a and S.6.3.c, and K=5 Figs. S.6.3.b and S.6.3.d). As can be seen, they are compared with the concentration profiles of species R (*solid lines* in Figs. S.6.3.a and S.6.3.b) and of species O (*dashed lines* in Figs. S.6.3.a and S.6.3.b) calculated from Eqs. (S.6.14)-(S.6.16), and with the profile of function $\phi(x,t)$ (Eq. (S.6.13), *solid lines* in Figs. S.6.3.c and S.6.3.d). The profile of $\phi(x,t)$ reflects the magnitude of the disruption of the chemical equilibrium ($\phi \rightarrow 0$ at the bulk solution), and the thickness of the region where this occurs, the so-called reaction layer.

The *real* (δ_r^{real}) and the *linear* (δ_r^{lin}) reaction layers are both indicated in Figure S.6.3. The extent of the former (*real*, δ_r^{real}) corresponds to the region where the chemical equilibrium is perturbed (i.e.: the distance from the electrode surface where the value of $\phi(x,t) > 0.01$), indicated in Fig. S.6.3.a and Fig. S.6.3.b with *dashed-dotted lines*. The thickness $\delta_r^{lin,ss}$ corresponds to the distance at which the linear profile of $\phi(x,t)$ takes its bulk value, shown with *dotted lines* in Figs. S.6.3.c and S.6.3.d. Also, the values of the thickness *linear* reaction layer for a stationary response ($\delta_r^{lin,ss}$, Eq.(S.6.22)) are indicated with *dashed-dotted lines*.

Regarding the evolution of the concentration profiles (Figs. S.6.3.a and S.6.3.b), a good agreement is found between the c_R -profiles and the $A_{R,P}$ -profiles with Eq. (S.6.33) when sufficiently small *w*-values are considered. The value of κ can be estimated as the only adjustable parameter from the analysis of experimental concentration profiles with Eq. (S.6.33) (for narrow *w*), once the K-value is known from chronoamperometry: $I_{l,c}/I_{l,a} = -1/K$. Also, it can be seen that the perturbed region becomes narrower as the catalytic kinetics increases. Hence, very narrow beam widths would be required for a satisfactorily description of the concentration profile from parallel measurements for fast chemical reactions (e.g.: for K=0 and $0.5 \le \kappa \le 5$, $w/\sqrt{D_R/\kappa} \le 0.6$, see [11]).

Summary



Figure S.6.3. Figs. 6.3.a and **6.3.b**: Concentration profiles of the oxidized (dashed lines) and reduced (solid lines) species (Eqs.(S.6.14)-(S.6.16)) at the end of the first potential pulse under limiting current conditions (for t=1s) and the normalized parallel-beam absorptometric response of species R (black dots, $A_{R,P}^* = A_{R,P}^*/(\varepsilon_R L)$) calculated from Eqs. (S.6.33) for $w = 10 \mu m$ for two different chemical kinetic (indicated on the graphs) and equilibrium constants: **a**) K=0 and **b**) K=2. **Figs. 6.3.c** and **6.3.d**: Profile of the ϕ -function obtained **c**) directly from the parallel-absorbance profile of species R for K=0 (solid line, Eqs. (S.6.2) and (S.6.14)-(S.6.16) and points with Eq.(S.6.33)) or **d**) indirectly for K=2 considering also Eqs. (S.6.2) and (S.6.13)-(S.6.16). Other conditions as in Figure S.6.1.

Attending to Figs. S.6.3.c and S.6.3.d, $\phi(x,t)$ depends on the kinetics of the catalytic reaction in such a way the region where the chemical equilibrium is perturbed (i.e.: the thickness of the reaction layer) becomes smaller as the rate of the chemical reaction increases. Also, it can be inferred that the real thickness of the reaction layer is significantly larger (between 2.5 and 4.8 times, see [11]) than the corresponding to the *linear* reaction layer (δ_r^{lin}), the disagreement being higher as the chemical kinetics becomes faster. In a similar way, δ_r^{lin} -value can be calculated accurately as $\delta_r^{lin,SS}$ (= $\sqrt{D/\kappa}$) for $\kappa t > 1.5$ [11,12,21], but the above expression overestimates the thickness of the linear reaction layer for slower κt -values as can be seen in Figs. S.6.3.c-S.6.3.d (compare *dashed-dotted lines* Figs. S.6.3.a – S.6.3.b with *dotted lines*).

- Influence of the chemical reaction. Effect of the chemical kinetics and thermodynamics of the catalytic reaction.



Figure S.6.4. Influence of the chemical kinetic constants (κ) on (**a**) the double potential step chronoabsorptometric under limiting current conditions and (**b**) cyclic voltabsorptometric responses of species R in the normal-beam arrangement for an irreversible catalytic reaction. The chronoabsorptometric responses were obtained with Eq.(S.6.23) and the cyclic voltabsorptograms with Eqs. (S.6.1), (S.6.14)-(S.6.16) and the CV perturbation waveform (see [9,11]). Other conditions as in Figure S.6.2.

In Figure S.6.4, it can be seen that the faster the chemical kinetics is, the smaller the absorptometric signal of the reduced species becomes since species R is chemically consumed faster (as predicted by Eqs. (S.6.13)-(S.6.16) and (S.6.23)). Also, similarly to the current response, the chronoabsorptometric and cyclic voltabsorptometric responses evolve from a transient to a stationary regime as κ increases (see Eqs. (S.6.23) and (S.6.1), (S.6.14)-(S.6.16) and the CV perturbation waveform (see [9,11])). Thus, the chronoabsorptograms tend to a time-independent value (Fig. S.6.4.A, green line), while the voltabsorptometric signal tends to a sigmoidal shape where the forward and backward scans (almost) overlap (green line, Fig.S.6.4.B). For the estimation of the chemical kinetic constants for an irreversible catalytic reaction (K=0), the value of κ can be obtained for $\sqrt{\kappa t} < 2$ from the ratio of the absorbance measured at the end of the first potential step (i.e., t= τ) and at t=2 τ (see [11,22]) or directly from the absorbance at the end of the first potential step potential pulse for $\sqrt{\kappa t} > 2$: $A_{R,N}^{SS,K=0} = \varepsilon_R c_T \sqrt{D/\kappa}$.

Similar effects can be observed in Fig. S.6.5 where the influence of the chemical thermodynamics and kinetics of a reversible catalytic mechanism over the chronoabsorptometric response (Fig. S.6.5.a) and over the corresponding voltabsorptometric responses (κ -effect in Fig. S.6.5.b and K -effect in Fig.S.6.5.c) in the parallel-beam configuration are shown.



Figure S.6.5. Influence of the chemical kinetic constants (κ , see **a** and **b**) and of the chemical equilibrium constants (K, see **a** and **c**) over the theoretical chronoamperometric (see **a**, plotted with Eqs. (S.6.2) and (S.6.14)-(S.6.16)) and cyclic voltabsorptometric (see **b**, plotted with Eqs. (S.6.2), (S.6.14)-(S.6.16) and the CV perturbation waveform (see [9,11])) responses of species R in the parallel-beam arrangement with w=50µm. Other conditions as in Figure S.6.2.

As expected, the faster the chemical interconversion is (i.e., the larger the κ t-value), the larger the parallel-beam absorptometric response of species R during the first potential step becomes and the opposite for the second potential step. Eventually, time-independent responses are obtained when the interconversion between species R and O is sufficiently fast ($\kappa t \ge 2$).

Regarding the influence of the chemical equilibrium constant, which could not be evaluated in normal mode, $A_{R,P}$ increases with the K-value since the bulk concentration of species R increases as the K-value becomes larger. Also, it can be appreciated that for reversible catalytic reactions, the forward and backward voltabsorptometric responses intertwine at positive potential, which is due to that species R is initially present.

Finally, the influence of the beam-width was evaluated (not shown, see [11]). Based on the results obtained, neither very narrow ($w \le 10 \mu m$) nor very wide beams ($w \ge 200 \mu m$) are suitable to study chemical effects since they lead to poorly sensitive

absorptometric responses, given that the region evaluated is very narrow for the former or that a very significant contribution of the bulk solution occurs in the latter.

- CEC mechanism. Effect of the chemical kinetics and thermodynamics of the chemical reaction: CE vs EC.

Several different situations can be analysed with the analytical solutions here obtained (Eqs. (S.6.26)-(S.6.31)) given the generality of the CEC reaction scheme considered. In particular, it can be considered that one or more species may be photoactive and that none, one or both electroactive species may take part in homogeneous chemical reactions (i.e.: CEC, EC, CE and E mechanisms).

Hereafter, the value of the spectroelectrochemical response is analysed, considering that the chemical stabilization of one of the redox state prevails, that is, the CE and EC particular cases, distinguishing two situations depending on whether the photoactive species is initially present or not. In all cases, limiting current conditions are assumed (*i.e.*, $e^{\eta} \rightarrow 0$) in order to evaluate the effects of the homogeneous chemical reactions over the SEC responses without uncertainties related to the features of the charge transfer.

• *CE mechanism:*

This particular case of the CEC scheme corresponds to K' >> 1, that is when the equilibrium R/Z' is displaced towards species R. Thus, the analytical expressions (S.6.30) -(S.6.31) for the absorptometric response in normal beam configuration turns into (see also [16,17]):

$$\frac{A_{Z,N}^{CE,dkss}(\lambda,t)}{\varepsilon_{Z} \zeta^{*} \delta_{d}} = \frac{K}{1+K} \left(\frac{L}{\delta_{d}} - \frac{\frac{2}{\pi} - \left(\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}}\right)^{2}}{1+K \frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + (1+K) \gamma e^{\eta}} \right)$$

$$\frac{A_{O,N}^{CE,dkss}(\lambda,t)}{\varepsilon_{O} \zeta^{*} \delta_{d}} = \frac{1}{1+K} \left(\frac{L}{\delta_{d}} - \frac{\frac{2}{\pi} + K \left(\frac{\delta_{r}}{\delta_{d}}\right)^{2}}{1+K \frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + (1+K) \gamma e^{\eta}} \right)$$
(S.6.34)
$$\frac{A_{R,N}^{dkss,CE}(\lambda,t)}{\varepsilon_{R} \zeta^{*} \delta_{d}} = \frac{2}{\pi} \frac{\gamma}{1+K \frac{\delta_{r}}{\delta_{d}} + (1+K) \gamma e^{\eta}}$$

As can be inferred from Eqs. (S.6.34), the sensitivity of the absorptometric response in normal mode may be compromised when the species is initially present (species O and Z) since the optical length is much larger than the reaction and diffusion layers. Also, it is worth mentioning that the absorptometric response of the electrogenerated species (species R) is proportional to the total charge transferred in the electrode reaction when R is the only absorbing species [16,17]:

$$A_{R,N}^{CE}(\lambda,t) = \frac{\varepsilon_R}{FA} Q(t) = \frac{\varepsilon_R}{FA} \int_0^t I^{CE}(t) dt \qquad (S.6.35)$$

with

$$I^{CE,kss}(t) = FA \zeta^* \sqrt{D} \left(\frac{1}{1 + (1 + K)\gamma e^{\eta}} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi t}} F(\chi^{CE,kss})$$

$$\chi^{CE,kss} = 2 \left(1 + (1 + K)\gamma e^{\eta} \right) \frac{\sqrt{\kappa t}}{K}$$
(S.6.36)

Note that in the limit $\kappa \gg 1$, it holds that $F(\chi_{CE}) \rightarrow 1$ and Eqs.(S.6.35)-(S.6.36) with $e^{\eta} \rightarrow 0$ leads to Eq.(S.6.37) (see below).

In Figure S.6.7, the spectroelectrochemical responses of a CE mechanism in normal configuration (see Figs. S.6.7.a and S.6.7.c) and in the parallel configuration (see Figs. S.6.7.b and S.6.7.d) is shown as a function of K and κ t, considering species R (see Figs. S.6.7.a and S.6.7.b) or species Z (see Figs. S.6.7.c and S.6.7.d) is photoactive.

Regarding the effect of the equilibrium constant (i.e.: K-value) over the absorptometric responses of species R, $A_{R,N}$ (see Fig. S.6.7.a) and $A_{R,P}$ (see Fig. S.6.7.b) decrease since there is lower 'availability' of species O for the electrode reaction and so smaller amount of species R is generated. Considering the effect of the chemical kinetics, eventually, when the interconversion between Z and O is instantaneous ($\chi >> 1$, $\delta_r \rightarrow 0$ and $e^{\eta} \rightarrow 0$), the following expression can be obtained under fully labile conditions:

$$A_{\rm R,N}^{\rm C_{eq}E,lim}(\lambda,t) = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \varepsilon_{\rm R} \zeta^*$$
(S.6.37)

which is equivalent to the expression for the E-mechanism (see [1,5,17]).



Figure S.6.7. Influence of the chemical kinetics (κ) and thermodynamics (*K*) over the chronoabsortometric responses of the CE mechanism, being in Figs. **a**) and **b**) R the absorbing species (**a**) in normal mode with Eq. (S.6.34), and **b**) in the parallel configuration with Eqs. (S.6.2) and (S.6.27) and *w*=50mm) and Z the absorbing species in Figs. **c**) and **d**) (**c**) in normal mode with Eq. (S.6.34) and **d**) in parallel configuration with Eqs. (S.6.2) and (S.6.26)). Other conditions as in Figure S.6.2.

In the other situations in which the photoactive species is one of the reactants initially present (i.e.: O or Z, see Figs. S.6.7.c and S.6.7.d), the normal beam configuration is not appropriate to evaluate the chemical kinetics since the absorbance response is scarcely affected (see Fig. S.6.7.c). As stated previously, this is due to the large contribution of the 'bulk solution' to the absorptometric response, compared to that of the reaction layer (i.e.: see term L/δ_d in Eq. (S.6.34)). Regarding the parallel configuration, $A_{Z,P}$ is suitable for the study of the influence of the chemical kinetics and thermodynamics, observing that the signal increases with the K-value since species Z is further stabilized, and it decreases with the κ -value as the higher interconversion implies a faster consumption of species Z.

• EC mechanism

As indicated above, the EC mechanism can be deduced as a particular case of the CEC mechanism for $K \rightarrow 0$, so that the equilibrium Z/O is displaced toward species O.

Hence, the corresponding *dkss* expressions for the absorptometric response in normal beam mode (Eqs. (S.6.30)-(S.6.31)) becomes:

$$\frac{A_{O,N}^{EC,dkss}(\lambda,t)}{\varepsilon_{O} c_{O}^{*} \delta_{d}} = \frac{L}{\delta_{d}} - \frac{2}{\pi} \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{1 + K'} \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta'_{r}}{\delta_{d}'} + K' \right)} \right)$$

$$\frac{A_{R,N}^{EC,dkss}(\lambda,t)}{\varepsilon_{R} c_{O}^{*} \delta_{d}'} = \frac{\gamma}{1 + K'} \left(\frac{\frac{2}{\pi} K' + \left(\frac{\delta'_{r}}{\delta_{d}'} \right)^{2}}{1 + \frac{1}{1 + K'} \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta'_{r}}{\delta_{d}'} + K' \right)} \right)$$

$$\frac{A_{Z',N}^{EC,dkss}(\lambda,t)}{\varepsilon_{Z'} c_{O}^{*} \delta_{d}'} = \frac{\gamma}{1 + K'} \left(\frac{\frac{2}{\pi} - \left(\frac{\delta'_{r}}{\delta_{d}'} \right)^{2}}{1 + \frac{1}{1 + K'} \gamma e^{\eta} \left(\frac{\delta'_{r}}{\delta_{d}'} + K' \right)} \right)$$
(S.6.38)

The evaluation of this particular case via SEC measurements is particularly interesting given that the limiting current chronoamperometry of EC-like mechanisms does not inform about the chemical process [9,23]. Therefore, the absorptometric responses can be very valuable to detect and characterize the chemical response.

In Figure S.6.8, the spectroelectrochemical response of the EC mechanism is studied when the photoactive species is the electrogenerated one (*i.e.*, species R). As expected, the SEC signal is always smaller than in the absence of homogeneous chemical reaction (E mechanism, grey line), the difference between both SEC signals being more significant as the chemical kinetics increases (larger κ' -values) and the K'-value decreases. Under conditions where the chemical equilibrium is maintained (i.e.: for very fast homogeneous kinetics ($\kappa' >> 1$)), the absorptometric response in normal configuration can be easily deduced by considering $\delta'_r \rightarrow 0$ in Eqs. (S.6.38). For the example shown in Fig. S.6.8, the SEC response of species R is given by:

$$A_{\rm R,N}^{\rm EC_{eq},lim}(\lambda,t) = \varepsilon_{\rm R} c_{\rm O}^* 2\sqrt{\frac{D't}{\pi}} \frac{K'}{1+K'}$$
(S.6.39)

Note that under these conditions, the $A_{R,N}^{EC_{eq},lim}$ -value becomes null if the chemical equilibrium is displaced towards species Z ($K' \rightarrow 0$), whereas it turns into the corresponding expression for the E mechanism in the opposite limit (K' >> 1).



Figure S.6.8. Dimensionless chronoamperometric SEC response of the EC mechanism with R being the absorbing species as a function of the chemical kinetics (κ') and thermodynamics (K') plotted using Eq.(S.6.38) for the normal beam configuration or Eqs.(S.6.2) and (S.6.26)-(S.6.27) for the parallel one. Other conditions as in Figure S.6.2.

Finally, it is worth noting that the study of facilitated transfer of an ion X^+ across the interface between two immiscible electrolyte solutions (ITIES) due to complexation with a very lipophilic ligand L can also be studied with the expressions deduced here (not shown, see [14,15]).

S.6.3. Bibliography:

- B.T. Kuwana, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie. 77 (1973) 858– 871. doi:10.1002/bbpc.19730771027.
- [2] D.A. Scherson, Y. V. Tolmachev, I.C. Stefan, Ultraviolet/Visible Spectroelectrochemistry, in: Encycl. Anal. Chem., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006. doi:10.1002/9780470027318.a5316.
- [3] W. Kaim, J. Fiedler, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 3373. doi:10.1039/b504286k.
- [4] L. Dunsch, J. Solid State Electrochem. 15 (2011) 1631–1646. doi:10.1007/s10008-011-1453-1.
- J.W. Strojek, T. Kuwana, S.W. Feldberg, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 1353–1355. doi:10.1021/ja01007a045.
- [6] A. Colina, J. López-Palacios, A. Heras, V. Ruiz, L. Fuente, J. Electroanal. Chem. 553 (2003) 87–95. doi:10.1016/S0022-0728(03)00288-2.
- Y. Xie, S. Dong, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 294 (1990) 21–32. doi:10.1016/0022-0728(90)87133-5.
- [8] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, New York, 2001.
- [9] Á. Molina, J. González, Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer International Publishing, Cham, 2016. doi:10.1007/978-3-319-21251-7.
- [10] Á. Molina, C. Serna, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, Electrochem. Commun. 10 (2008) 376–381. doi:10.1016/j.elecom.2007.12.034.
- [11] E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, A. Molina, R.G. Compton, Electrochim. Acta. 284 (2018) 721–732. doi:10.1016/j.electacta.2018.07.070.
- [12] A. Molina, C. Serna, J. González, J. Electroanal. Chem. 454 (1998) 15–31. doi:10.1016/S0022-0728(98)00251-4.
- [13] P. Delahay, G.L. Stiehl, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3500–3505. doi:10.1021/ja01134a014.
- [14] E. Laborda, E.I. Rogers, F. Martínez-Ortiz, J.G. Limon-Petersen, N. V. Rees, Á. Molina, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 634 (2009) 1–10. doi:10.1016/j.jelechem.2009.06.022.
- [15] A. Molina, E. Torralba, C. Serna, J.A. Ortuño, Electrochim. Acta. 106 (2013) 244– 257. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.080.
- [16] I. Morales, Á. Molina, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1453–1460. doi:10.1016/j.elecom.2006.07.008.

- [17] A. Molina, E. Laborda, J.M. Gómez-Gil, F. Martínez-Ortiz, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 819 (2018) 202–213. doi:10.1016/j.jelechem.2017.10.031.
- [18] Á. Molina, E. Laborda, J. González, Electrochem. Commun. 71 (2016) 18–22. doi:10.1016/j.elecom.2016.07.006.
- [19] A. Molina, J. González, E. Laborda, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 782 (2016) 59–66. doi:10.1016/j.jelechem.2016.09.047.
- [20] R. Pruiksma, R.L. McCreery, Anal. Chem. 51 (1979) 2253–2257. doi:10.1021/ac50049a045.
- [21] Á. Molina, I. Morales, J. Electroanal. Chem. 583 (2005) 193–202. doi:10.1016/j.jelechem.2005.06.003.
- [22] N. Winograd, H.N. Blount, T. Kuwana, J. Phys. Chem. 73 (1969) 3456–3462. doi:10.1021/j100844a054.
- [23] A. Molina, I. Morales, CInt. J. Electrochem. Sci. (2007) 386–405.
Conclusions

- Different heterogeneous charge transfer mechanisms complicated by the reaction stoichiometry, the heterogeneous kinetics or coupled homogeneous chemical reaction(s) have been modelled, obtaining analytical solutions for their currentpotential response that enable the identification of the influence of the main physicochemical processes (mainly mass transport and electrochemical and chemical reactions) as well as the quantitative analysis of experimental data. Rigorous theoretical treatments have been developed, as well as powerful approximate treatments (the *kinetic steady-state* and the *diffusive-kinetic steadystate* approaches in the cases with coupled homogeneous chemical kinetics), that provide with simpler analytical solutions, evaluating the range of applicability of the corresponding expressions.
- 2. Rigorous general analytical solutions that describe the current-potential response at macroelectrodes of simple reversible charge transfers with non-unity oxidized:reduced species stoichiometries have been deduced for the particular cases 2:1 and 1:2. Based on the mathematical expressions, a comprenhensive description of the voltammetric response has been performed as a function of the diffusive mass transport conditions.

From the comparative analysis of these two particular cases with respect to the 1:1 E mechanism, it is quite easy to distinguish them from the 1:1 case by varying the bulk concentration of the electroactive species since the corresponding electrochemical signals shift towards more negative potentials for a reduction process as the bulk concentration of species O is decreased for the 2:1 case, whereas the opposite trend is observed for the 1:2 situation.

3. A rigorous and general expression has been deduced for the transient and steady state current-responses of the chemically reversible first-order catalytic mechanism when the electron transfer is not Nernstian, for (hemi)spherical microelectrodes under transient conditions and for electrodes of different size and shape when steady-state conditions are attained.

The set of analytical expressions obtained reflect that the response of the catalytic mechanism is mainly stationary, being function of a potential dependent factor,

Summary

similar to that of the E mechanism under stationary conditions, and another one that comprises the catalytic contribution which (mainly) enhances the magnitude of the current, and it is independent on the charge transfer characteristics under stationary conditions or when the electron transfer is reversible. Simple criteria and procedures are established to categorize the electrode reversibility, as well as for the determination of the formal potential and the effective electrode kinetics. The latter has been demonstrated that depends on the standard heterogeneous rate constant, the catalytic kinetics and the electrode size and shape. Thus, the electrochemical behavior expected is less reversible as the rate of the homogeneous reaction and of the mass transport increases.

4. A simple analytical expression has been obtained for the response of the 4member square scheme considering the kinetics of the two chemical homogeneous reactions in normal pulse (NPV), steady-state voltammetries (SSV) and cronoamperometry (CA) for microelectrodes of very different size and shape. The mathematical expression has been deduced considering the *diffusive-kinetic steady-state* treatment and it yields accurate results at conventional microelectrodes and ultramicroelectrodes with $r_0 \le \sqrt{Dt}$.

Based on the analytical equations deduced, a comprehensive description of the voltammetric response has been performed as a function of the diffusive mass transport conditions, the chemical and electrochemical thermodynamics and the chemical kinetics. Depending on the difference between the formal potentials ($\Delta E^{0'}$) and on the chemical kinetics and thermodynamics, different situations can be found where one or two voltammetric waves are observed. The latter takes place when the redox potentials differ significantly and the chemical kinetics are finite, whereas a single wave is obtained otherwise. In any case, the occurrence of coupled chemical reactions may be detected experimentally by varying the concentration of species L.

Moreover, it has been demonstrated that the electrode size must be chosen carefully for accurate kinetic analyses and that the analytical solution here reported assists this task. A rigorous expression and a simpler solution considering the *kinetic steady-state* have been deduced for the voltammetric response at planar electrodes and at microelectrodes when very short pulses are applied of the *consecutive ECE* (ECE) mechanism. Moreover, the *diffusive-kinetic steady-state* treatment has also been used to deduce a simple and accurate analytical solution for the response in CA, NPV, derivative (DV) and SSV at microelectrodes of very different size and shape.

The set of analytical equations obtained for the ECE mechanism provides a comprehensive description of its voltammetric response, as a function of the relative value of the two formal potentials, the mass transport by diffusion, and the kinetics and thermodynamics of the chemical reaction. Two or one signals are predicted in the voltamperograms and the apparent number of electrons transferred can vary between 1 and 2 as a function of the previous magnitude and their joint influence.

Derived from this analysis, simple criteria to identify and characterize the interposed chemical process are established from the limiting current and/or from the variation of the shape of the cyclic voltammogram with the scan rate provided that the electrode size and the experiment timescale are selected properly. Then, the formal potentials can be obtained from the position of the waves/peaks in the case of well-separated signals. Otherwise the fitting of the complete current-potential curves must be considered.

Also, the influence of the disproportionation-comproportionation reactions over the voltammetric response has also been investigated by means of numerical simulations, establishing the experimental conditions where no significant deviations from the analytical theory presented are expected, without restricting the kinetics and thermodynamics of the homogeneous chemical reactions.

6. A simple and general analytical expression has been obtained for the 'extended square scheme' considering that all the chemical reactions are very fast as to consider that the chemical equilibrium conditions are maintained and the diffusivity of the redox species is similar for reversible charge transfers. This solution can be applied to any voltammetric technique, any electrode shape and size and any number of chemical and electrochemical processes. The particular

cases in which a molecule shows multiples, equivalent and independent redox or chemical centres has also been tackled.

Based on the solutions obtained, chemically-driven cooperative or anticooperative behaviours can be encountered, being possible to quantify them from the values of the apparent formal potentials as determined from the peak potential(s) and half-peak width(s) of the DV, SWV or DDPV signal, which are independent of the electrode geometry and the experiment time-scale. Then, the determination of the corresponding equilibrium constants can be addressed.

7. As an application of the theoretical results, the influence of ion pairing over the electrochemical behaviour of the Keggin-type polyoxometalate $PW_{12}O_{40}^{3-}$ has been investigated considering different supporting electrolytes in acetonitrile media, in order to assess the possible impact of the electrolyte medium on the electrocatalytic performance of these species. The variation of the position of the experimental SWV peaks upon changing the cation concentration has revealed the existence of significant ion pairing effects. The corresponding association constants and the ion aggregate stoichiometries have been estimated making use of the mathematical expressions obtained for the 'extended square scheme'.

From the experimental results, a significant competition between the electrostatic interaction between the ions and the strength of their solvation shell has been appreciated. In order to shed some light on this, a DFT-based computational study has been performed, corroborating that for the highly charged species PW^{5-} the ion association follows the trend established by electrostatic considerations, whereas for less charged species (PW^{3-} and PF_{6-}) the opposite ordering is expected, prevailing the influence of the energy required to desolvate the cation.

8. The study of homogeneous chemical reaction(s) coupled to an heterogeneous charge transfer have also been tackled via spectroelectrochemical techniques. Novel and simple closed-form analytical expressions for the concentration profiles and for the absorptometric response have been deduced for different charge transfer mechanisms. In particular, rigorous general solutions have been obtained for an E-mechanism and for the (pseudo)first-order reversible catalytic mechanism, applying for the latter the Laplace transform method. All the solutions are valid upon the application of any sequence of potential pulses and, regarding the catalytic scheme, without any restriction of the chemical rate and

equilibrium constants. Approximate simple expressions have been deduced for the CEC mechanism taking into account the *kinetic steady-state* and the *diffusivekinetic steady-state* treatments, the former yielding accurate results for $(k_1 + k_2)t > 5$ and the latter for faster chemical reactions.

Based on the expressions obtained, the influence of the diffusion coefficients (in the case of the E-mechanism) or of the chemical kinetics and thermodynamics (for the catalytic and CEC mechanisms) on the spectroelectrochemical signal has been analysed, considering the normal- and the parallel-beam arrangements. For both, accurate analytical expressions have been deduced and simple procedures have been proposed to determine the physicochemical parameters of interest from the absorptometric responses of the mechanisms considered, being especially useful for the spectroelectrochemical signal in the parallel arrangement for the determination of parameters of interest (D, k, K...) when the photoactive species is initially present in solution

Moreover, the absorptometric responses in parallel configuration offer time and spatial valuable information, allowing the 'direct' monitoring and analysis of the evolution of the concentration profiles when sufficiently narrow incident beams are employed. Considering the set-up indicated with a sufficiently narrow moving slit, it is demonstrated that the features of the diffusion and reaction layers can be studied, which are related to the characteristics of the mass transport and of the chemical kinetics and thermodynamics in the system, respectively.