# Técnicas potenciostáticas

•Programa de potencial determinado y se mide la respuesta de corriente
•Experimentos controlados por difusión: transporte de masa al electrodo
•Condiciones A/V que no alteran la composición en el seno de la solución

•electrodos menores a 1 cm de radio, volúmenes de celda > 10 ml

$$O + ne^{-} \rightarrow R$$

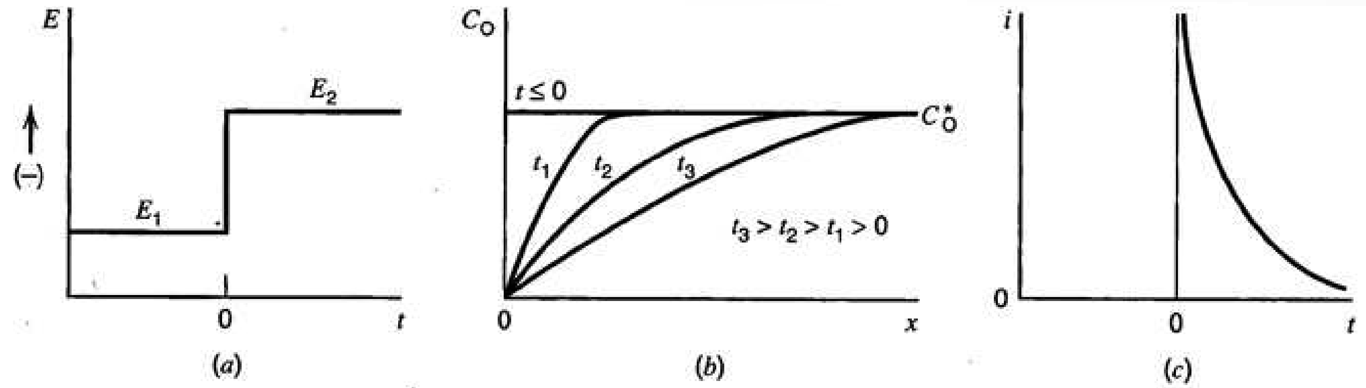



**Figure 5.1.2** (*a*) Waveform for a step experiment in which species O is electroinactive at $E_1$, but is reduced at a diffusion-limited rate at $E_2$. (*b*) Concentration profiles for various times into the experiment. (*c*) Current flow *vs.* time.

# Control difusivo

Para una serie de pulsos, se puede observar la corriente alcanza el límite de control difusivo

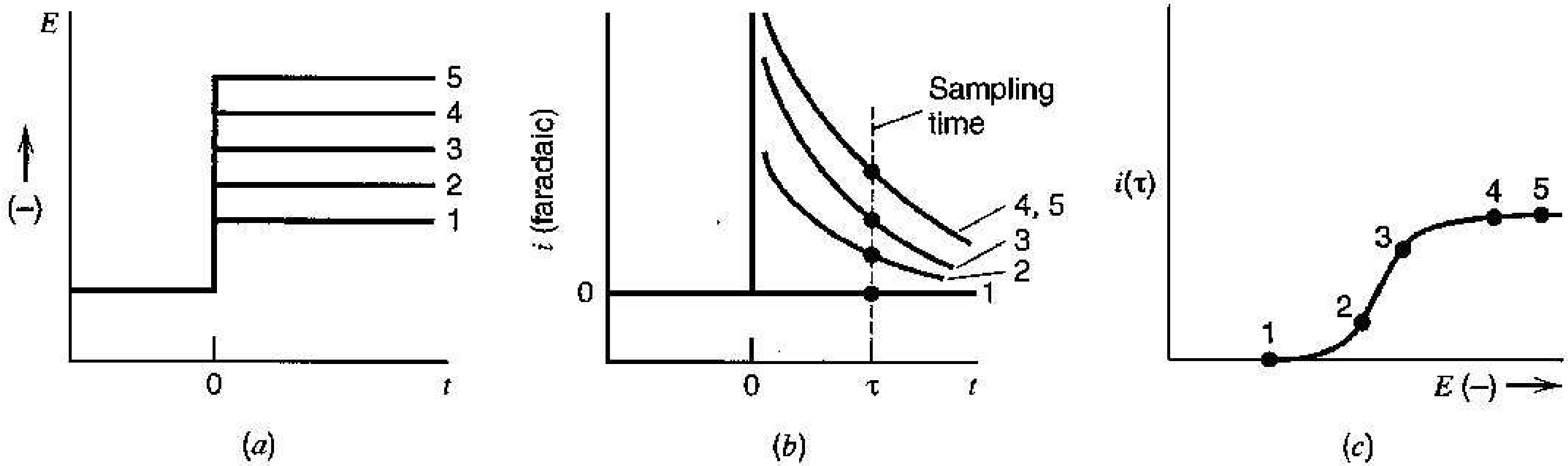



**Figure 5.1.3** Sampled-current voltammetry. (*a*) Step waveforms applied in a series of experiments. (*b*) Current-time curves observed in response to the steps. (*c*) Sampled-current voltammogram.

Este esquema se usa en la voltametría de muestreo de corriente

# Doble pulso potenciostático

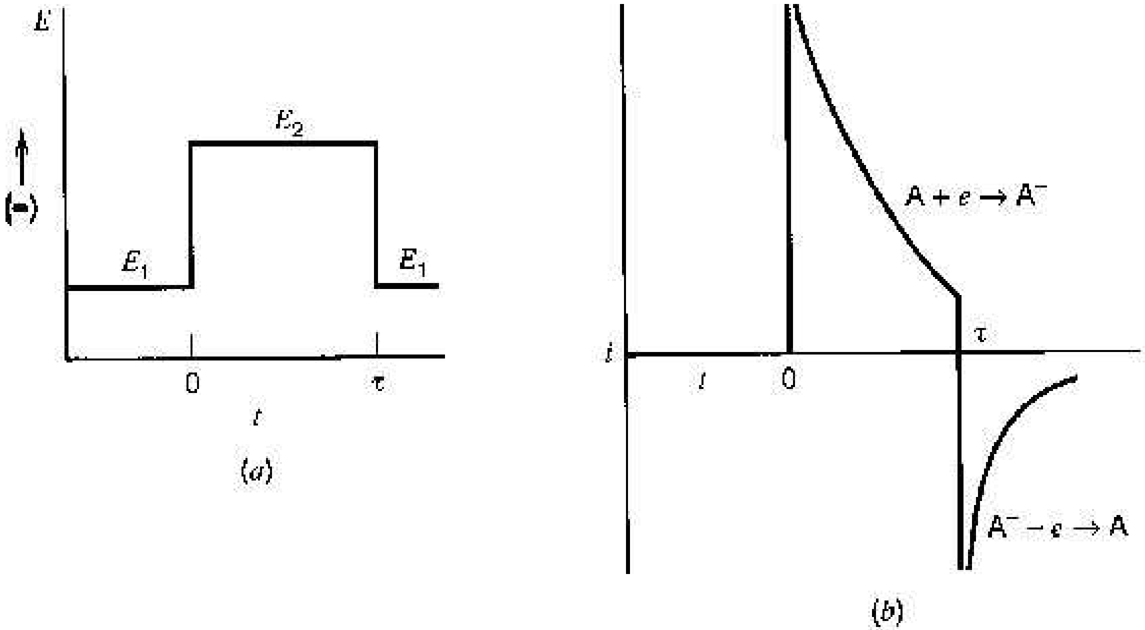



**Figure 5.1.4**
Double potential step chronoamperometry.
(*a*) Typical waveform.
(*b*) Current response.

# Pulso potenciostático bajo control difusivo

Para una reacción $O + e^- \underset{k_b}{\overset{k_f}{\Leftrightarrow}} R$ Se estudia el caso de potenciales elevados <-> control difusivo

Para calcular i(t) y el perfile de concentración $C_O(x,t)$ se debe resolver la ecuación

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

Con las condiciones de borde:

(a) $C_O(x,0) = C_O^*$

(b) $\lim_{x\to\infty} C_O(x,t) = C_O^*$

(c) $C_O(0,t) = 0 \quad (para\ t > 0)$

(a) Condición de homogeneidad inicial de la solución
(b) Condición de borde semi-infinita
(c) Sobrepotencial reducción elevado -> concentracion superficial nula de O

Para resolver esta ecuación diferencial, se usa la transformada de Laplace

# Transformada de Laplace: Definición

Transformada de Laplace $\left\{ \begin{array}{c} \text{Ecuaciones diferenciales} \\ \downarrow \\ \text{Ecuaciones algebraicas} \end{array} \right.$

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

La función F(s) es la transformada de Laplace de la función original f(t)

F(t) es función de t, F(s) es función de s

Ej 1. Si f(t) = 1, hallar F(s) para t ≥ 0

$$\mathcal{L}(f(t)) = \mathcal{L}(1) = \int_0^\infty e^{-st}dt = -\frac{1}{s}e^{-st}\Big|_0^\infty = \frac{1}{s}$$

---

Ej. 2. Si f(t) = $e^{at}$ y t ≥ 0, hallar F(s) para t ≥ 0

$$\mathcal{L}(e^{at}) = \int_0^\infty e^{-st}e^{at}dt = \frac{1}{a-s}e^{-(s-a)t}\Big|_0^\infty = \frac{1}{s}$$

$$Si\ s-a>0, \quad \mathcal{L}(e^{at}) = \frac{1}{(s-a)}$$

Ver integración por partes

# Transformada de Laplace: Propiedades

1.- Linearidad de la transformada de Laplace:

$$\mathcal{L}\{af(t)+bg(t)\} = a\mathcal{L}\{f(t)\} + b\mathcal{L}\{g(t)\}$$

2.- Teorema del "primer desplazamiento":

$$\mathcal{L}(e^{at}f(t)) = F(s-a)$$

$$e^{at}f(t) = \mathcal{L}^{-1}\{F(s-a)\}$$

3. Transformada de Laplace de derivadas:

$$\mathcal{L}(f') = s\mathcal{L}(f) - f(0)$$

$$\mathcal{L}(f'') = s^2\mathcal{L}(f) - sf(0) - f'(0)$$

4. Transformada de Laplace de integrales:

$$\mathcal{L}\left\{\int_0^t f(\tau)d\tau\right\} = \frac{1}{s}F(s) \qquad (s>0, s>k)$$

$$o\ su\ inversa:$$

$$\int_0^t f(\tau)d\tau = \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s}F(s)\right\}$$

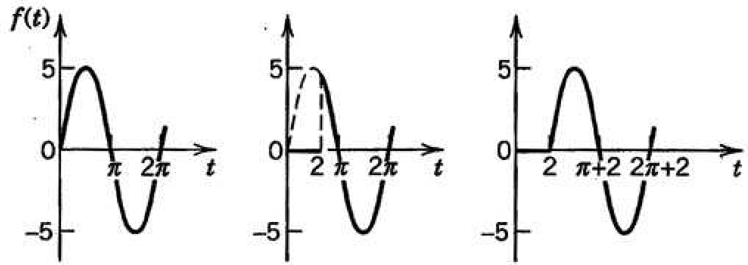
# Transformada de Laplace: Propiedades (II) y Observaciones

5.- Transformada de la función escalón unitario $\mathcal{L}\{u(t-a)\}=$

6.- Teorema del desplazamiento en “t”:

$$\mathcal{L}\{f(t-a)\cdot u(t-a)\}=e^{-as}F(s)$$

$$\mathcal{L}^{-1}\{e^{-as}F(s)\}=f(t-a)\cdot u(t-a)$$




(a) $f(t) = 5 \sin t$ (b) $f(t)u(t-2)$ (c) $f(t-2)u(t-2)$

**Fig. 112.** Effects of the unit step function: (a) Given function. (b) Switching off and on. (c) Shift.

La transformada de Laplace permite resolver ecuaciones diferenciales
Reemplaza operaciones de cálculo por operaciones algebraicas sobre las transformadas:

espacio “t” ———————— espacio “s”

derivación de f(t) $\longrightarrow$ multiplicación de $\mathcal{L}$(f) por s

integración de f(t) $\longrightarrow$ división de $\mathcal{L}$(f) entre s

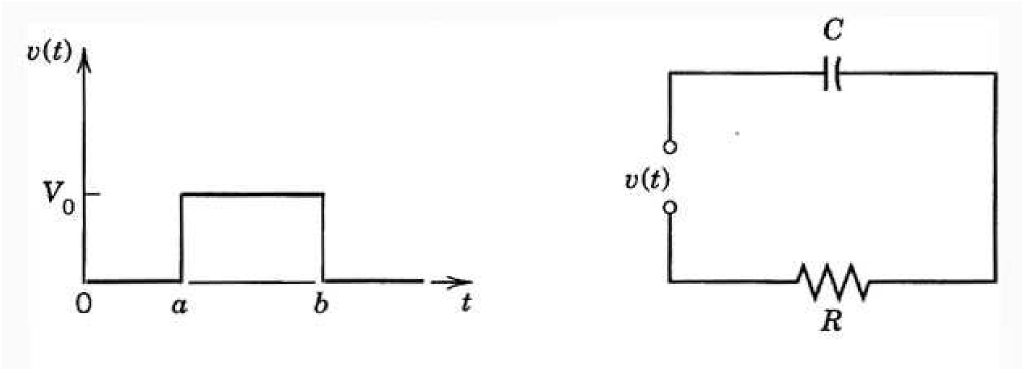
# Tabla de transformadas de Laplace

**TABLE A.1.1 Laplace Transforms of Common Functions (1)**

| $F(t)$ | $f(s)$ |
|---|---|
| $A$(constant) | $A/s$ |
| $e^{-at}$ | $1/(s+a)$ |
| $\sin at$ | $a/(s^2+a^2)$ |
| $\cos at$ | $s/(s^2+a^2)$ |
| $\sinh at$ | $a/(s^2-a^2)$ |
| $\cosh at$ | $s/(s^2-a^2)$ |
| $t$ | $1/s^2$ |
| $t^{(n-1)}/(n-1)!$ | $1/s^n$ |
| $(\pi t)^{-1/2}$ | $1/s^{1/2}$ |
| $2(t/\pi)^{1/2}$ | $1/s^{3/2}$ |
| $\frac{x}{2(\pi k t^3)^{1/2}}[\exp(-x^2/4kt)]$ | $e^{-\beta x}$, where $\beta = (s/k)^{1/2}$ |
| $\left(\frac{k}{\pi t}\right)^{1/2}[\exp(-x^2/4kt)]$ | $e^{-\beta x}/\beta$ |
| $\operatorname{erfc}[x/2(kt)^{1/2}]$ | $e^{-\beta x}/s$ |
| $2\left(\frac{kt}{\pi}\right)^{1/2}\exp(-x^2/4kt) - x\operatorname{erfc}[x/2(kt)^{1/2}]$ | $e^{-\beta x}/s\beta$ |
| $\exp(a^2 t)\operatorname{erfc}(at^{1/2})$ | $\frac{1}{s^{1/2}(s^{1/2}+a)}$ |

# Ejemplo

Respuesta de un circuito RC a una onda cuadrada:




$$Ri(t) + \frac{q(t)}{C} = Ri(t) + \frac{1}{C}\int_0^t i(\tau)d\tau = v(t)$$

$$v(t) = V_0\left[u(t-a) - u(t-b)\right]$$

Nota: $L\{u(t-a)\} = \dfrac{e^{-as}}{s}$

$$\mathcal{L}\left\{Ri(t) + \frac{1}{C}\int_0^t i(\tau)d\tau\right\} = \mathcal{L}\{v(t)\}$$

$$RI(s) + \frac{I(s)}{sC} = \frac{V_0}{s}\left[e^{-as} - e^{-bs}\right]$$

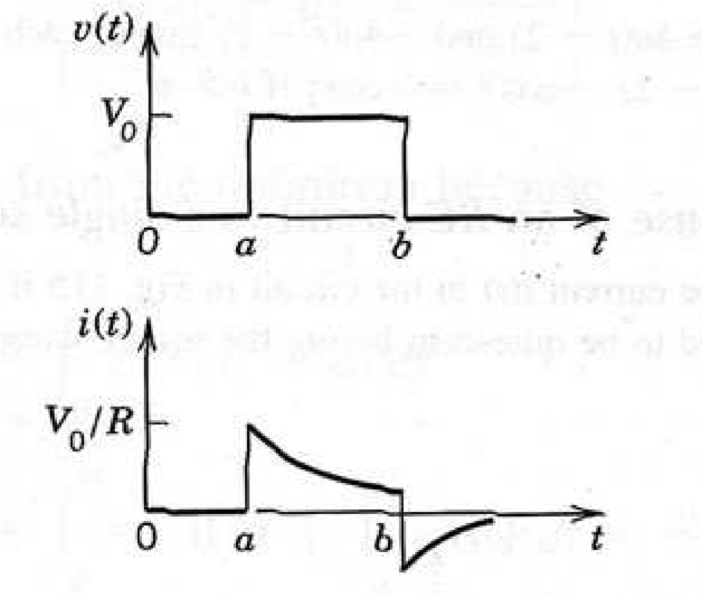
# Ejemplo (II)

$$RI(s)+\frac{I(s)}{sC}=\frac{V_0}{s}\left[e^{-as}-e^{-bs}\right]$$

Resolviendo algebraicamente para I(s)

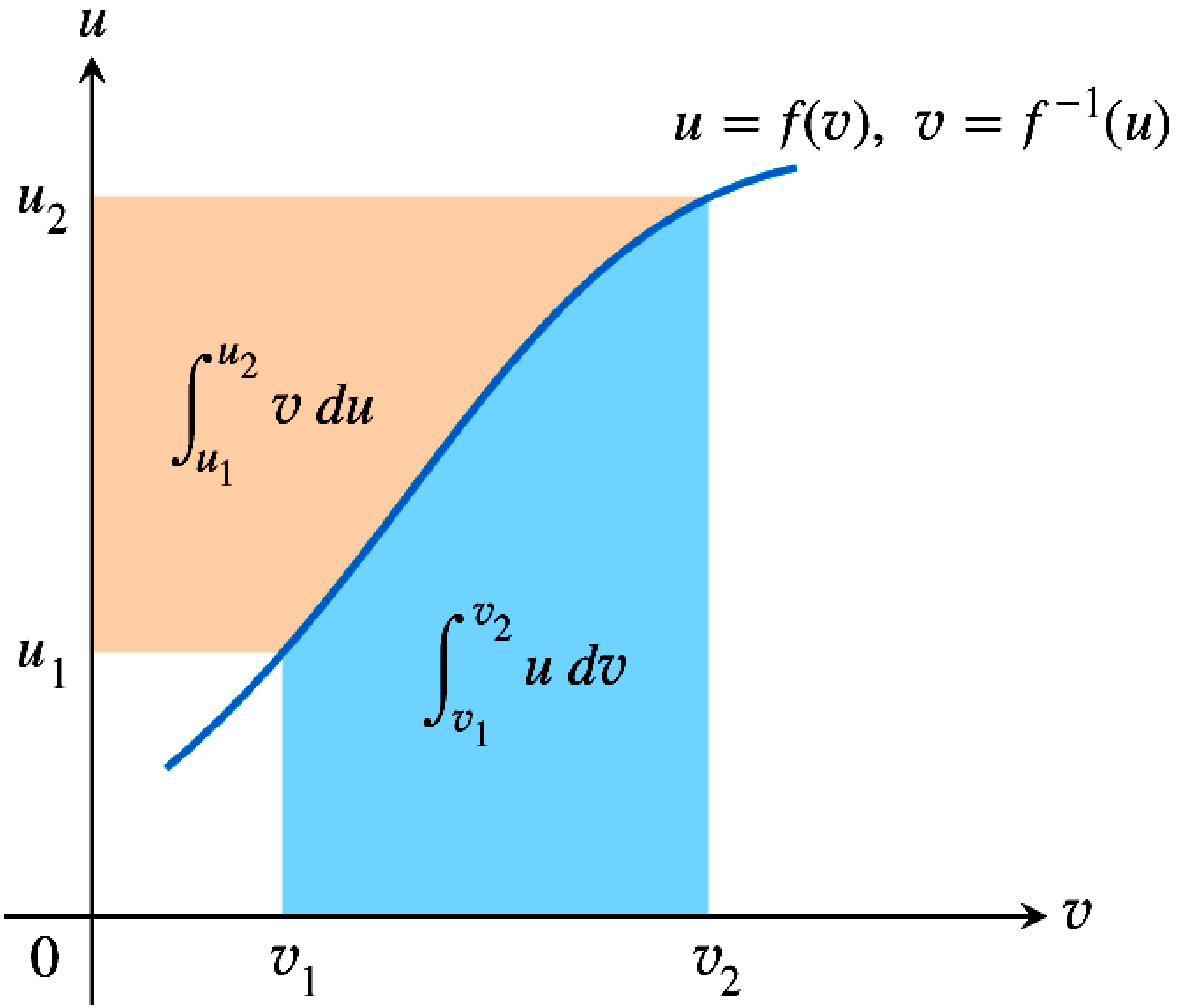
$$I(s)=F(s)\left[e^{-as}-e^{-bs}\right] \qquad donde \qquad F(s)=\frac{V_0/R}{s+1/(RC)}$$

$$i(t)=\mathcal{L}^{-1}\{I(s)\}=\mathcal{L}^{-1}\{e^{-as}F(s)\}-\mathcal{L}^{-1}\{e^{-bs}F(s)\}$$




$$i(t)=\frac{V_0}{R}\left[e^{-(t-a)/RC}u(t-a)-e^{-(t-b)/RC}u(t-b)\right]$$

# Integración por partes



# Integración por partes (II)

$$\int f(x)g(x)dx$$

1.- Identificar f(x) y g(x) con u y dv

$u = f(x)$

$dv = g(x)dx$

2.- Calcular du y v (derivar u, integrar dv)

$du = f^{\prime}(x)dx$

$v = \int g(x)dx$

3.- Usar formula de integración por partes

$$\int f(x)g(x)dx = \int u(x)dv = u(x)v(x) - \int v(x)du$$

4.- Calcular $\int v(x)du$

# Ejemplo: Estudios cinéticos

$$A \xrightarrow{k_1} B + C$$

$$B \xrightarrow{k_2} D$$

$$C + (Z) \xrightarrow{k_3'} D$$

Para las condiciones iniciales $[A]_0 = A^*$, $[B]_0 = 0$ , $[C]_0 = 0$, $[D]_0 = 0$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A] - k_3'[C]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[B] + k_3'[C]$$

$$sa - A^* = -k_1 a$$

$$sb = k_1 a - k_2 b$$

$$sc = k_1 a - k_3' c$$

$$sd = k_2 b + k_3' c$$

# Resultado

$$[A] = A\, e^{-k1\, t}$$

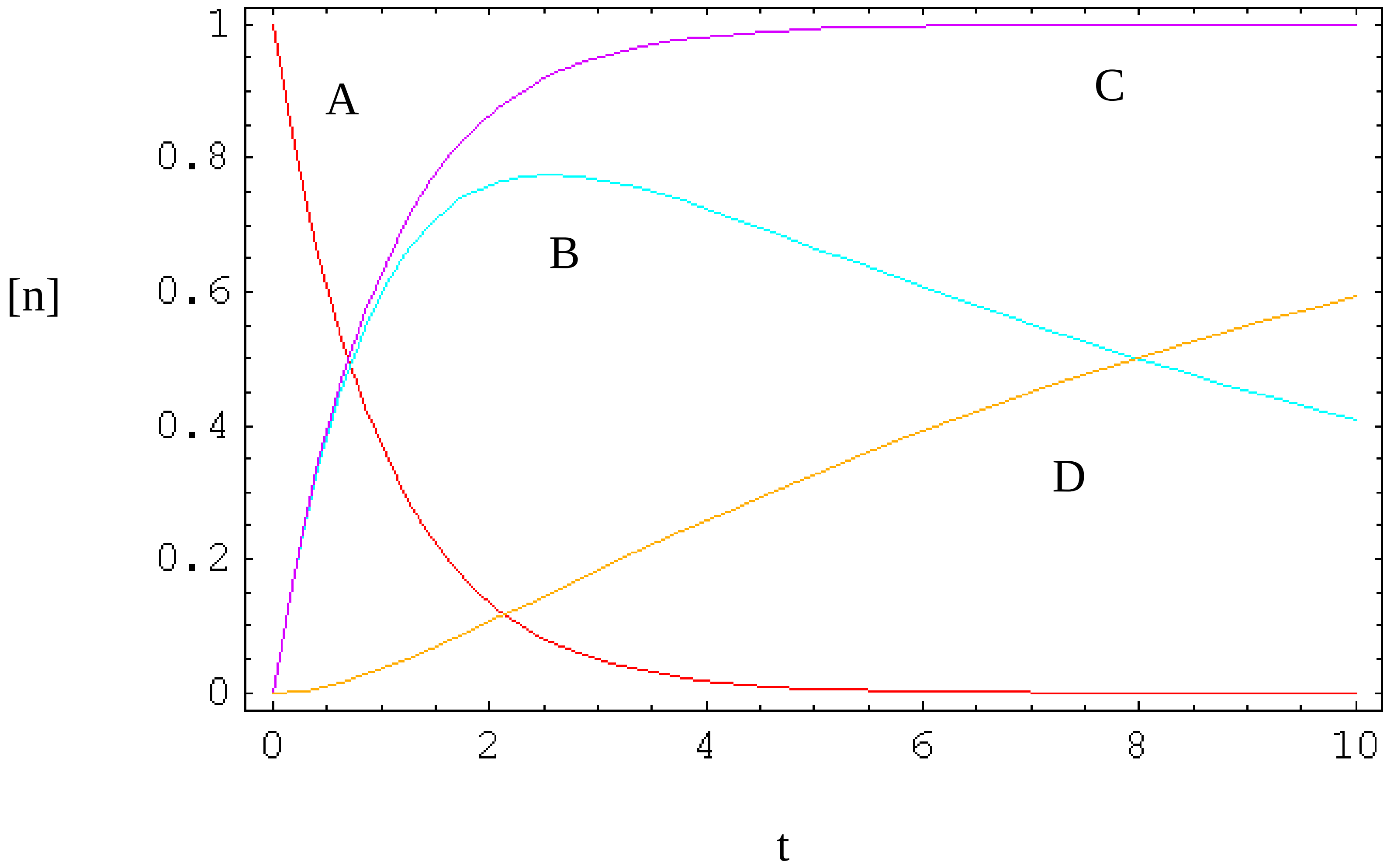
$$[B] = -\frac{A\left(e^{-k1\, t} - e^{-k2\, t}\right) k1}{k1 - k2}$$

$$[C] = -\frac{A\left(e^{-k1\, t} - e^{-k3\, t}\right) k1}{k1 - k3}$$

$$[D] = -A\left(-2 + \frac{e^{-k2\, t}\, k1}{k1 - k2} + \frac{e^{-k3\, t}\, k1}{k1 - k3} + \frac{e^{-k1\, t}\, (2\, k2\, k3 - k1\, (k2 + k3))}{(k1 - k2)\, (k1 - k3)}\right)$$

# Comportamiento dinámico

**k1 = 1; k2 = 0.1; k3 = 0.0001; A = 1;**



# Función error

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( x - \frac{x^3}{1!\,3} + \frac{x^5}{2!\,5} - \frac{x^7}{3!\,7} + .... \right)$$

---

$$\mathrm{erf}\, y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \mathrm{e}^{-z^2}\, \mathrm{d}z$$

Table 2.3 Error function $\mathrm{erf}\,(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \mathrm{e}^{-y^2}\, \mathrm{d}y$

| $x$ | erf $(x)$ | $x$ | erf $(x)$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0.000 | 1.1 | 0.880 |
| 0.1 | 0.113 | 1.2 | 0.910 |
| 0.2 | 0.223 | 1.3 | 0.914 |
| 0.3 | 0.329 | 1.4 | 0.952 |
| 0.4 | 0.428 | 1.5 | 0.966 |
| 0.5 | 0.521 | 1.6 | 0.976 |
| 0.6 | 0.604 | 1.7 | 0.984 |
| 0.7 | 0.678 | 1.8 | 0.989 |
| 0.8 | 0.742 | 1.9 | 0.993 |
| 0.9 | 0.797 | 2.0 | 0.995 |
| 1.0 | 0.843 | | |

For $x < 0.1$ in sufficient approximation $\mathrm{erf}\,(x) = 1.128x - 0.376x^{-3}$.