



CINÉTICA QUÍMICA

Tema 7 – Cinética Electroquímica

Contenido

- Reacciones electroquímicas.
- Interfase electrificada.
- Velocidad de transferencia de carga.
- Influencia del potencial sobre la ecuación de velocidad
- Ecuación de Butler-Volmer.

REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

ELECTROQUÍMICA: Estudio de la interconversión entre la **energía química** y la **energía eléctrica**.

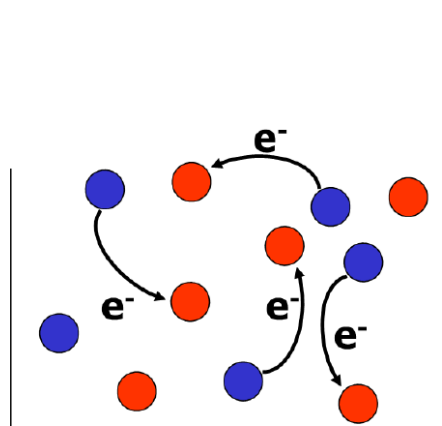
Estudio de cambios químicos originados por una corriente eléctrica. Y estudio de la producción de energía eléctrica por medio de reacciones químicas.

Como parte de este objetivo, se estudian los **procesos heterogéneos de transferencia de carga**.

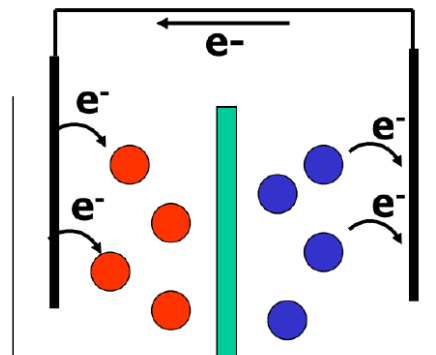
Caso particular de un solo electrón



Reacción en solución



Reacción en una celda o pila



REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

ELECTROQUÍMICA: Estudio de la interconversión entre la **energía química** y la **energía eléctrica**.

Estudio de cambios químicos originados por una corriente eléctrica. Y estudio de la producción de energía eléctrica por medio de reacciones químicas.

Como parte de este objetivo, se estudian los **procesos heterogéneos de transferencia de carga**.

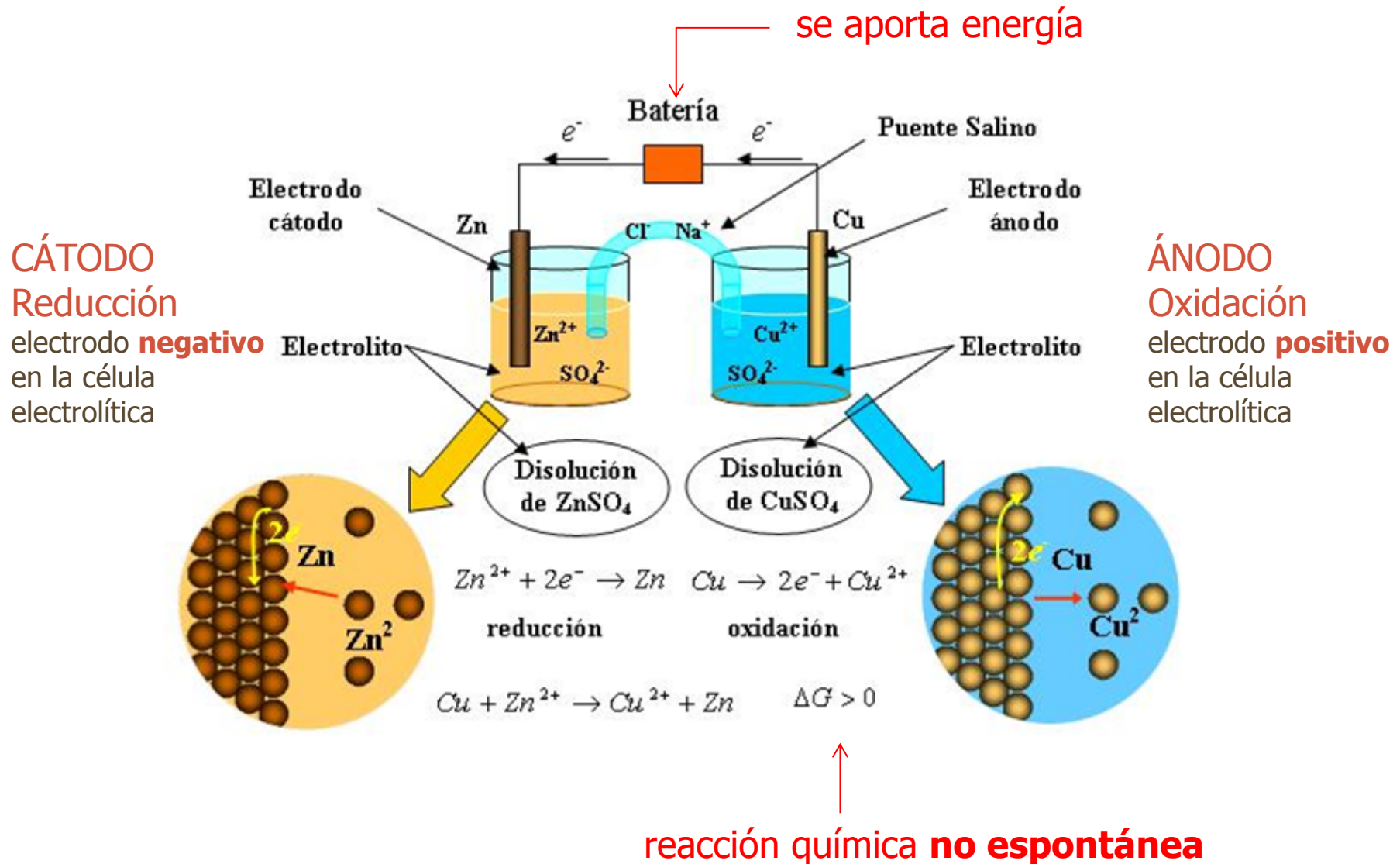
En una reacción electroquímica el sistema reaccionante se encuentra en una **CELDA** o **CÉLULA**, y la corriente (eléctrica) entra y sale por los **ELECTRODOS**.

La reacción global se efectúa como la suma de **dos semirreacciones**, de naturaleza **HETEROGÉNEA** (varias fases).

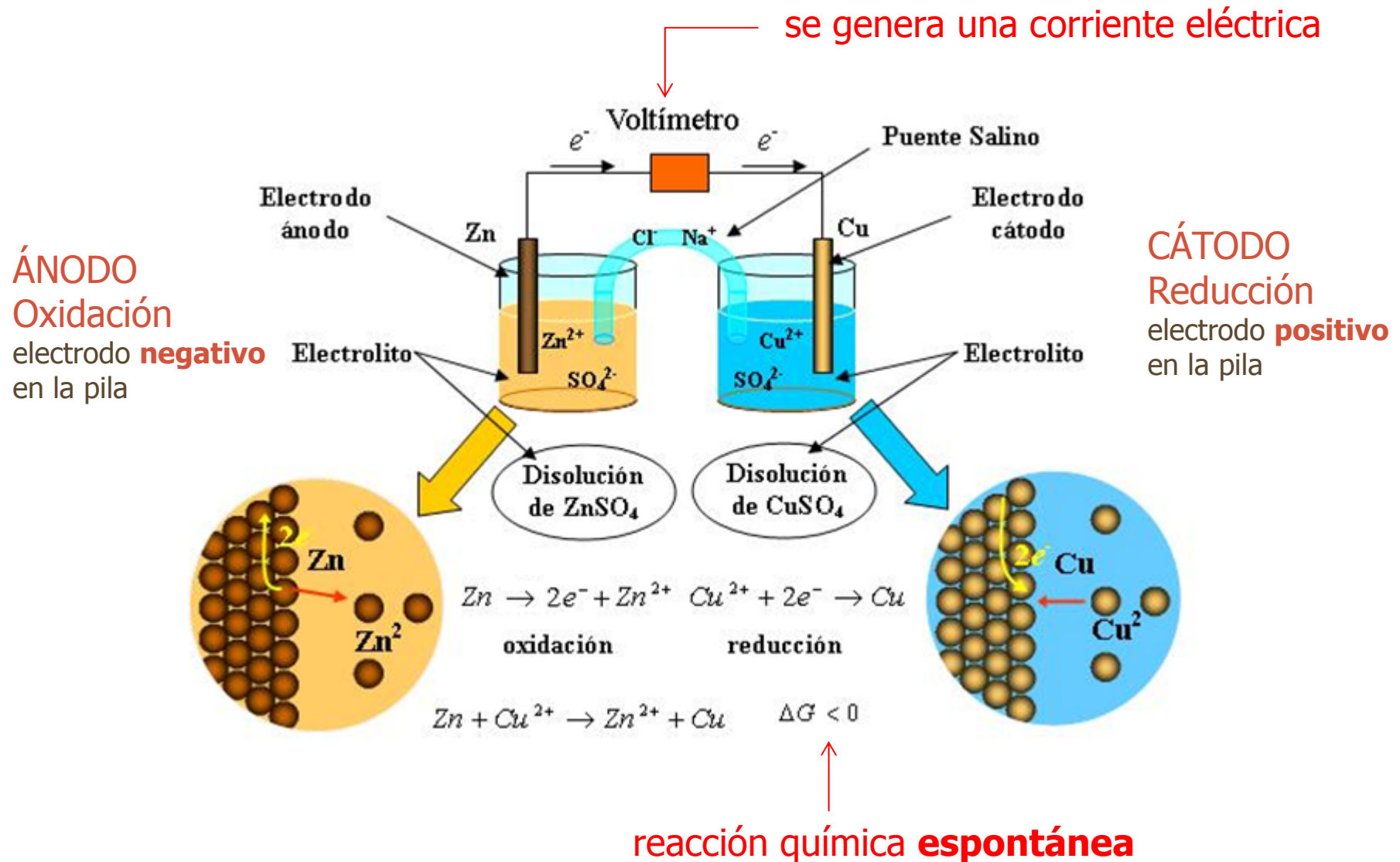
Cada una de las reacciones que tienen lugar sobre los electrodos, y que suponen una **transferencia neta de electrones**, se denomina **reacción electroquímica**, o **proceso de electrodo**.



(a) Estudio de cambios químicos originados por una corriente eléctrica (**electrolisis**).

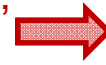


(b) Estudio de la producción de energía eléctrica por medio de reacciones químicas (pilas o celdas galvánicas).



Algunos conceptos termodinámicos:

En condiciones reversibles, y a T y P constantes, tanto celdas electrolíticas como galvánicas



$$\Delta G_{T,P} = -nFE$$

$$E_{CELULA} = E_{CATODO} - E_{ANODO}$$

En condiciones estándar

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G_{T,P}^{\circ} = -nFE^{\circ} \\ E_{CEL}^{\circ} = E_{CAT}^{\circ} - E_{AN}^{\circ} \end{array} \right.$$

- **E** es $\Delta\phi$ entre los dos terminales de la celda.
- **n** es el número de moles de electrones intercambiados por mol de reacción.
- **F** es la carga de un mol de electrones, pero con signo + \equiv carga de un mol de protones.

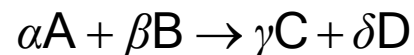
Potencial Estándar de un electrodo, E° , es una medida de su **tendencia a comportarse como cátodo** (a la reducción), en condiciones estándar, frente al SHE.

- Para medirlo se diseña una célula en que el ánodo sea un SHE y el cátodo el electrodo problema (todo en condiciones estándar y reversibles)
- El valor de **E°** de dicha célula se asigna como Potencial Estándar, **E°** , del electrodo problema.

Si no estamos en condiciones estándar



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^{\gamma} a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} a_B^{\beta}}$$



REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

ELECTROQUÍMICA: Estudio de la interconversión entre la **energía química** y la **energía eléctrica**.

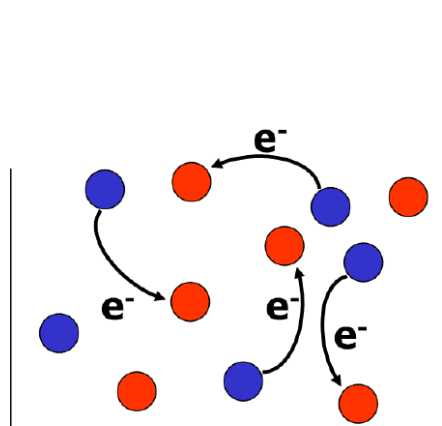
Estudio de cambios químicos originados por una corriente eléctrica. Y estudio de la producción de energía eléctrica por medio de reacciones químicas.

Como parte de este objetivo, se estudian los **procesos heterogéneos de transferencia de carga**.

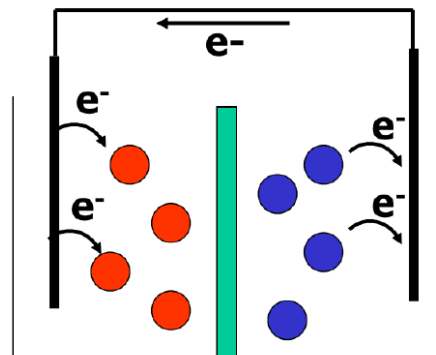
Caso particular de un solo electrón



Reacción en solución



Reacción en una celda o pila



La transferencia de carga solo es posible cuando la especie electroactiva se encuentre a **distancia molecular** de la superficie del electrodo (a veces, incluso se necesita que esté adsorbida)

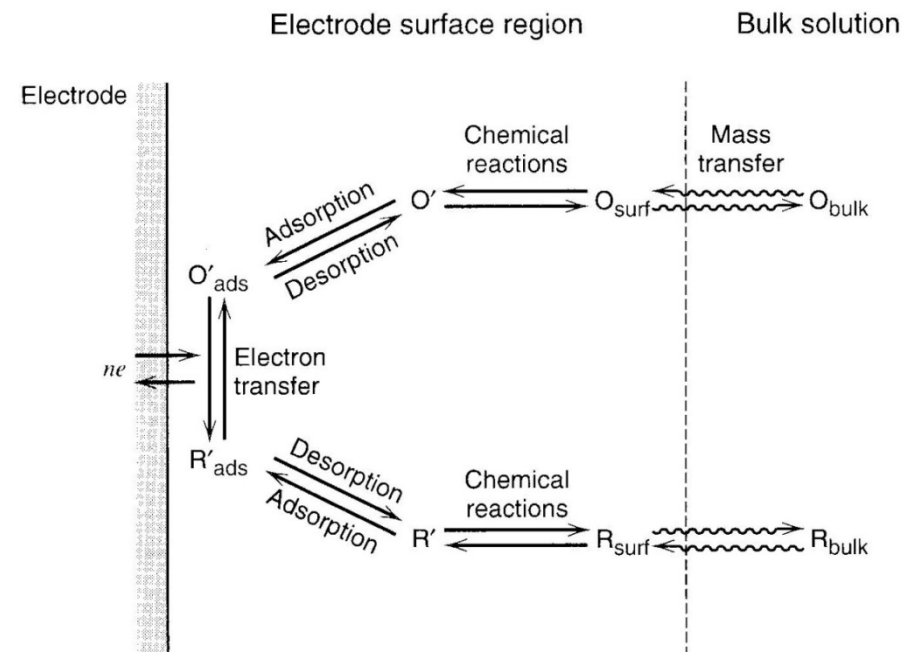
La conversión continua de reactivo en producto requiere que haya un aporte de reactivo al punto de reacción (la superficie electródica) y que al mismo tiempo se “retire” producto.

Un proceso electroquímico simple tiene al menos tres etapas:

1. **Transporte** de especie electroactiva hacia el electrodo.
2. **Transferencia de carga.**
3. **Transporte** de los productos hacia el seno de la disolución.

Otro tipo de etapas:

- Formación de nuevas fases
- Reacciones químicas secundarias.
- Adsorción/desorción.



I es una medida de la **velocidad** de un proceso de electrodo.

Está gobernada por las velocidades de las etapas que componen el proceso global.

Las **k** de algunas de estas etapas dependen del potencial.

INTERFASE ELECTRIFICADA

Interfase entre el electrodo y la disolución

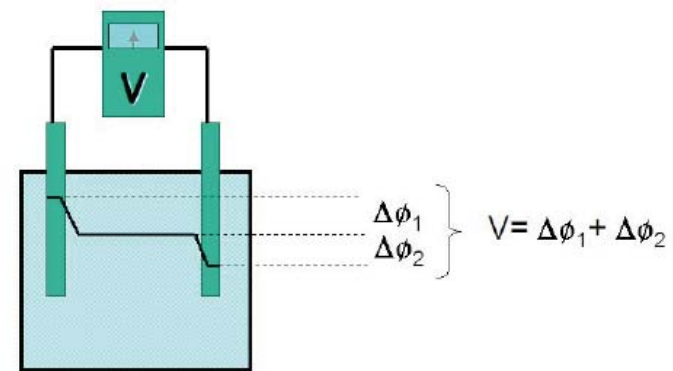
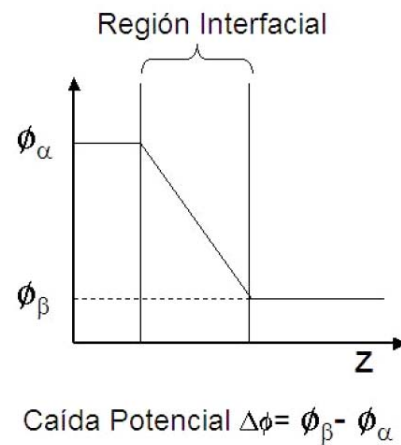
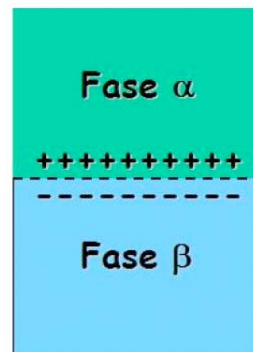
Superficie cargada (el electrodo) en contacto con una disolución electrolítica:

- Atrae iones de carga opuesta, repele a los de carga similar.
- Se forman **DOS capas paralelas de carga**:

La de la propia superficie del electrodo.

Los iones cargados de manera opuesta cerca de la superficie.

DOBLE CAPA ELECTRICA



INTERFASE ELECTRIFICADA

Interfase entre el electrodo y la disolución

Superficie cargada (el electrodo) en contacto con una disolución electrolítica:

- Atrae iones de carga opuesta, repele a los de carga similar.
- Se forman **DOS capas paralelas de carga:**

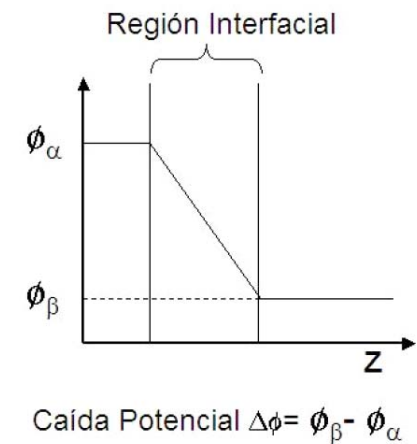
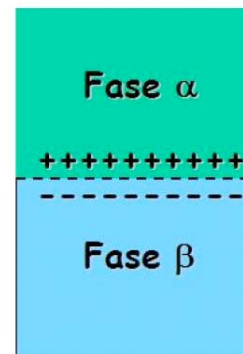
La de la propia superficie del electrodo.

Los iones cargados de manera opuesta cerca de la superficie.

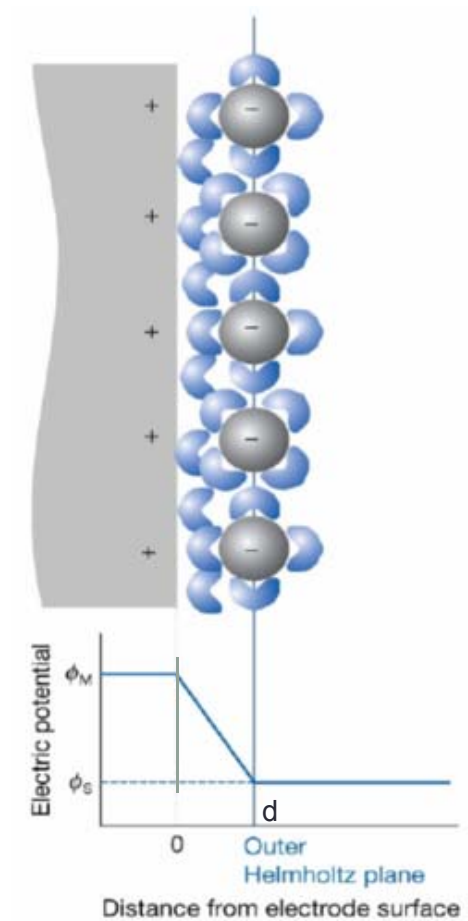
DOBLE CAPA ELECTRICA

Modelos

- Helmholtz
- Gouy-Chapman
- Stern
- Grahame
- Bockris, Devanathan y Muller



Helmholtz

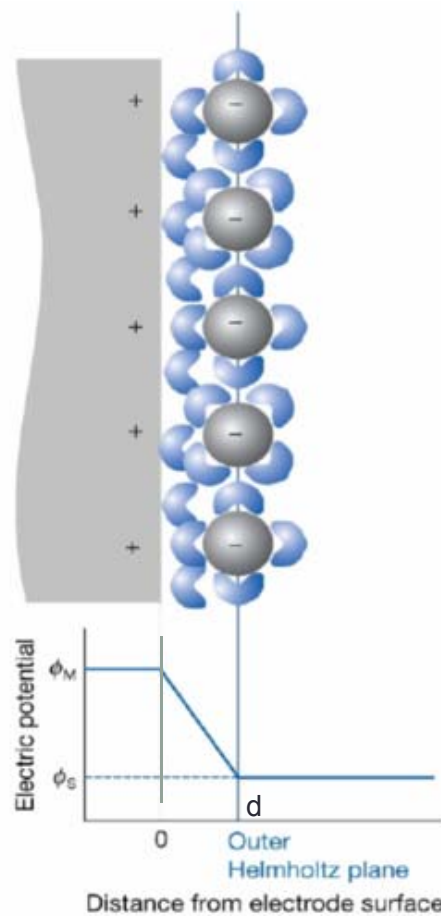


- El electrodo es un plano perfecto (YZ), y el ϕ sólo cambia en X
- El disolvente se trata como un continuo caracterizado por su ϵ
- Sólo se tiene en cuenta la contribución de las cargas libres al potencial eléctrico

$$\phi(x) = \phi_e \left(1 - \frac{x}{d} \right) \quad \leftarrow \quad \begin{cases} \phi_M = \phi_e \\ \phi_d = 0 \end{cases}$$

Capa compacta de contraiones inmovilizada sobre la superficie, que neutraliza exactamente la carga superficial.

Helmholtz



Capa compacta de moléculas de agua inmovilizada sobre la superficie, que neutraliza exactamente la carga superficial.

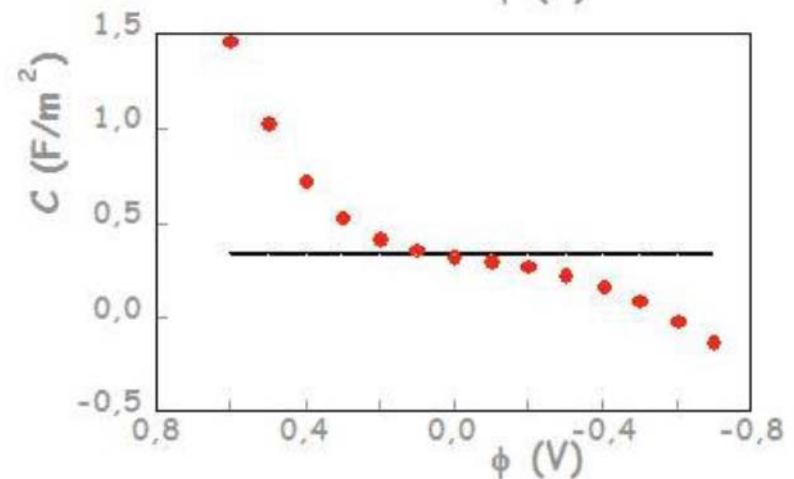
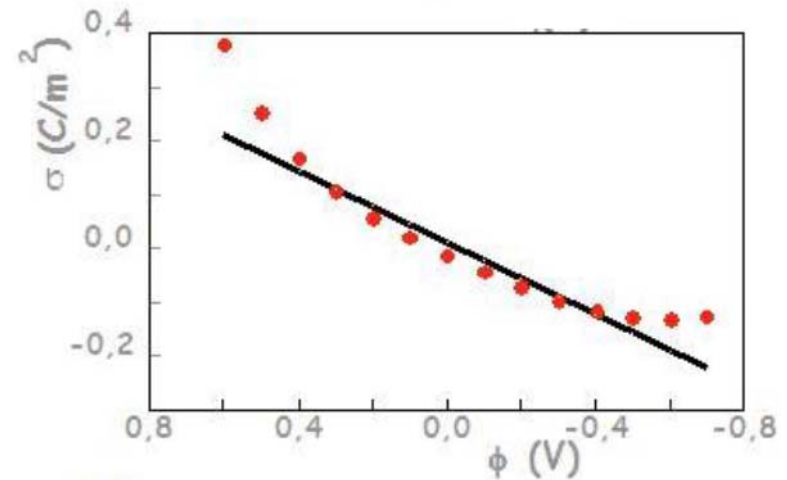
$$\sigma = \frac{\epsilon}{d} \phi_e$$

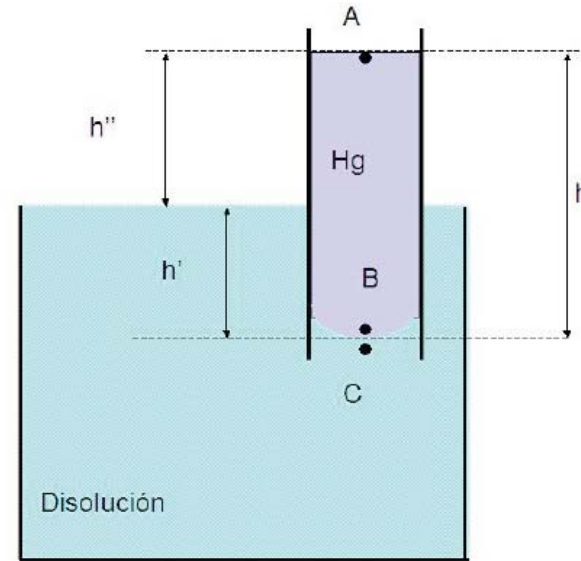
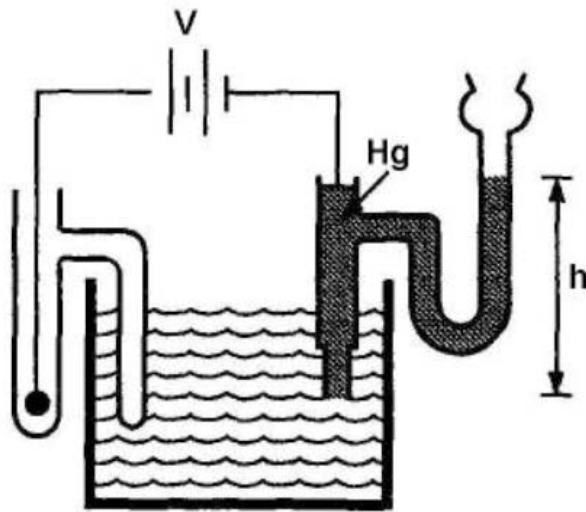
$$\sigma = \frac{\epsilon}{d} \phi_e$$

Según el modelo la capacidad C del “condensador” es constante, y sólo depende de la cte dieléctrica del disolvente y de la distancia del plano de Helmholtz

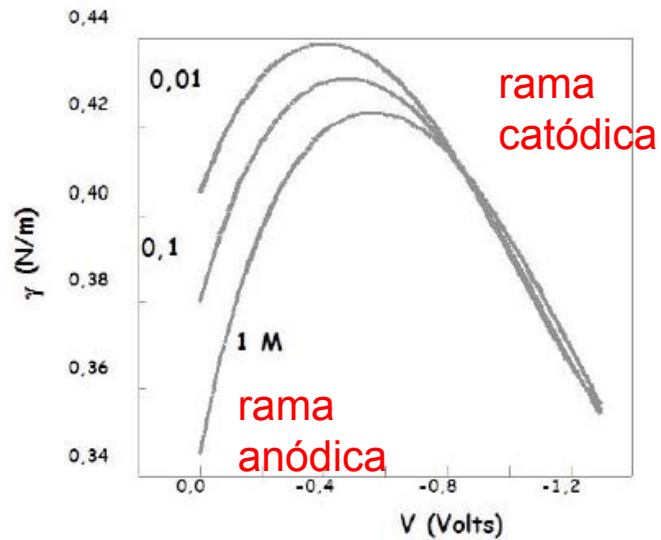
$$C = \frac{\sigma}{\phi_e}$$

$$C = \frac{\epsilon}{d}$$





Curvas electrocapilares

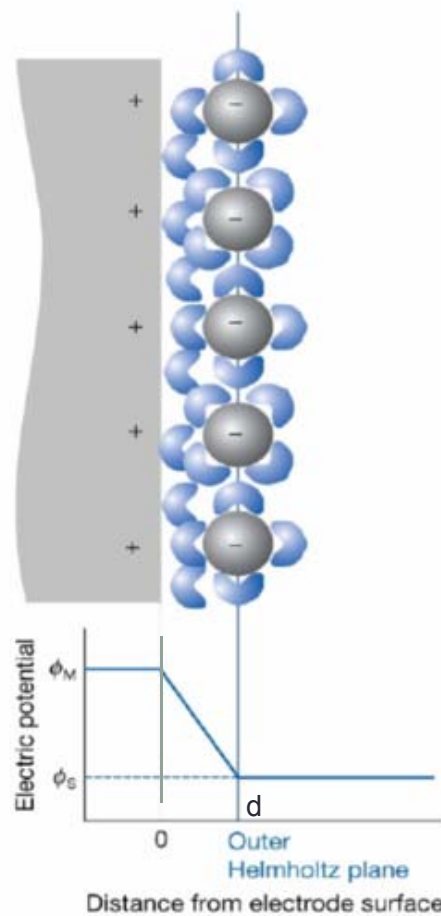


$$\gamma = \frac{h\rho_{\text{Hg}}gR}{2}$$

Tensión superficial

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -\sigma$$

Helmholtz



Capa compacta de moléculas inmovilizadas sobre la superficie, que neutraliza exactamente la carga superficial.

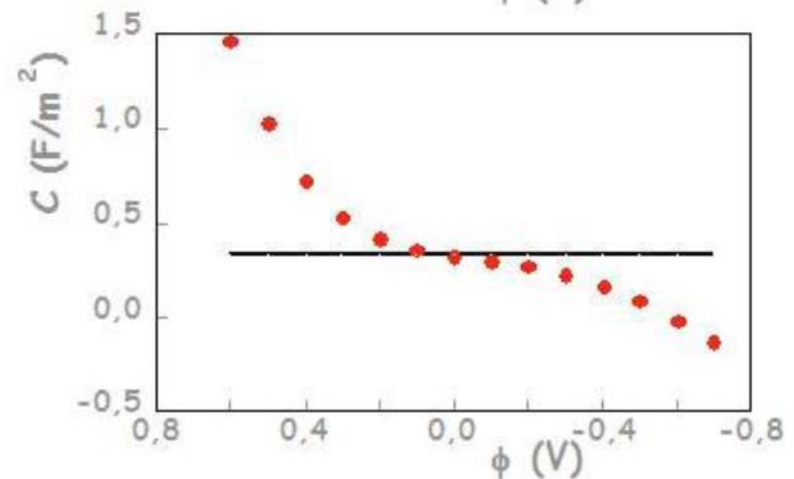
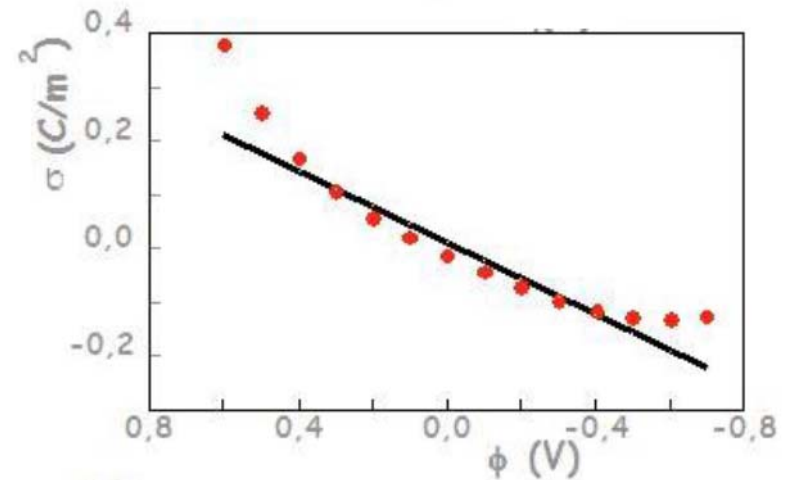
$$\sigma = \frac{\epsilon}{d} \phi_e$$

$$\sigma = \frac{\epsilon}{d} \phi_e$$

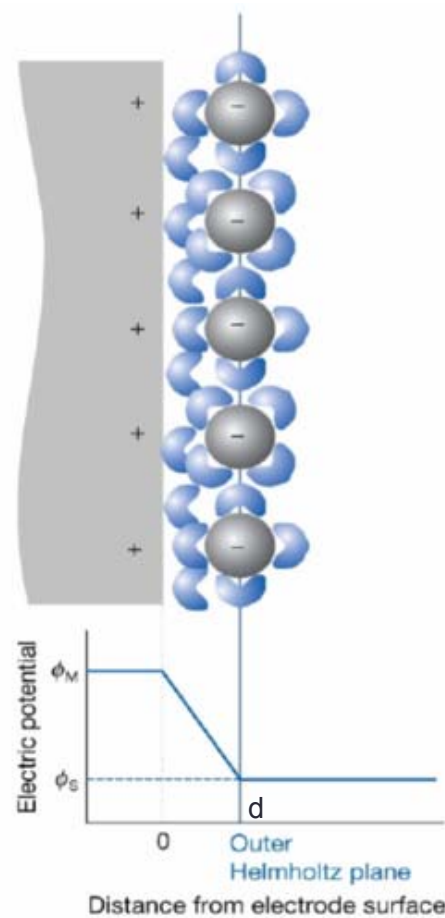
Según el modelo la capacidad C del “condensador” es constante, y sólo depende de la cte dieléctrica del disolvente y de la distancia del plano de Helmholtz

$$C = \frac{\sigma}{\phi_e}$$

$$C = \frac{\epsilon}{d}$$

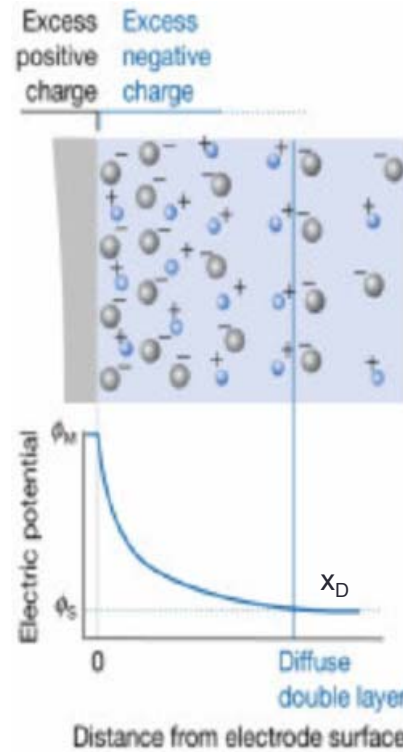


Helmholtz



Capa compacta de contraiones inmovilizada sobre la superficie, que neutraliza exactamente la carga superficial.

Gouy-Chapman



Iones están en movimiento térmico al azar: no inmovilizados. Los iones que neutralizan la carga superficial se extienden hacia la disolución formando una **doble capa difusa**.

$$\phi(x) = \phi_e \exp\left(-\frac{x}{x_D}\right)$$

$$x_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2F^2 I}\right)^{1/2}$$

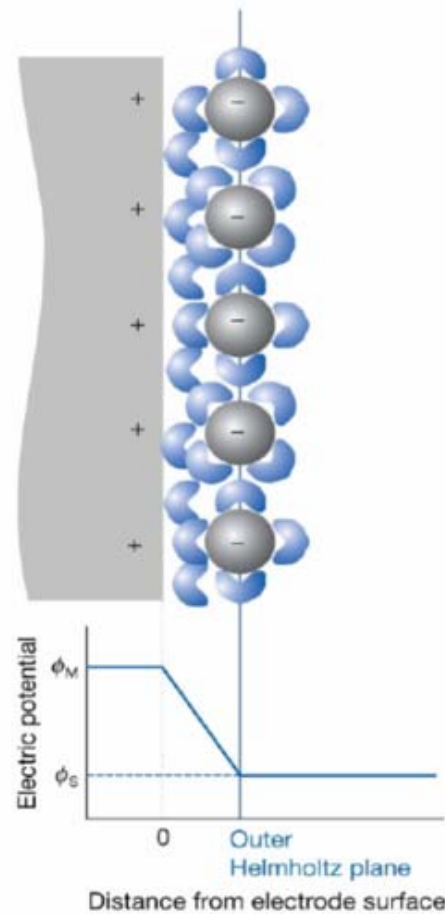
$$I = 1/2 \sum z_i^2 C_i^0$$

valor en el seno de la disolución C^0

$$C = \frac{d\sigma}{d\phi_e} = \frac{\epsilon}{x_D} \quad \text{a } \phi \text{ bajo}$$

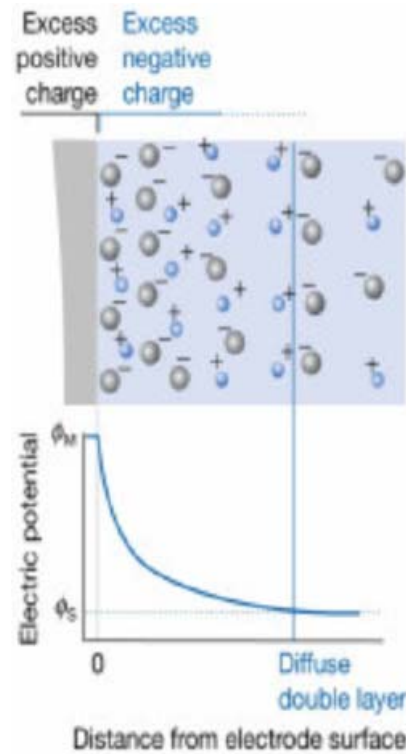
$$C \equiv f(\phi) \quad \text{a } \phi \text{ alto}$$

Helmholtz



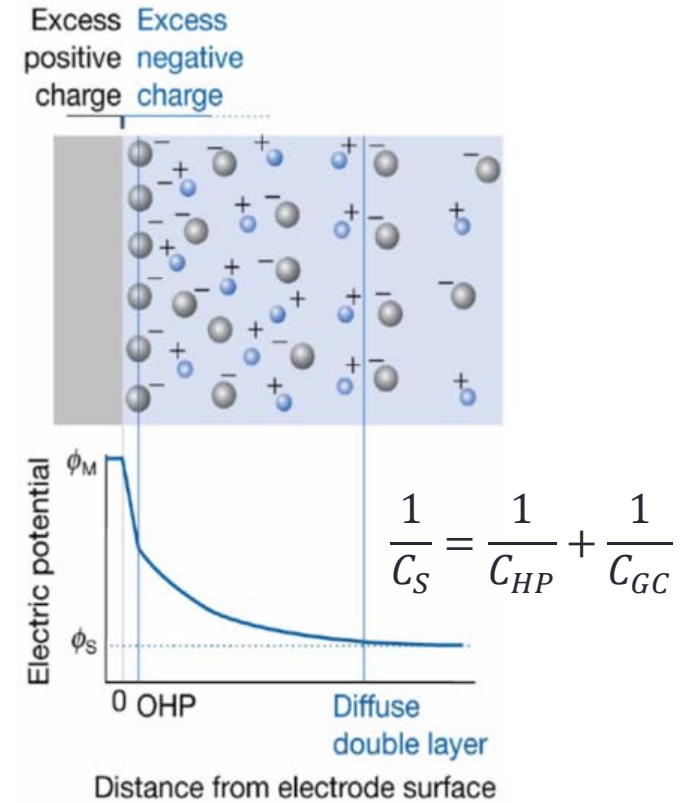
Capa compacta de contraiones inmovilizada sobre la superficie, que neutraliza exactamente la carga superficial.

Gouy-Chapman



Iones están en movimiento térmico al azar: no inmovilizados. Los iones que neutralizan la carga superficial se extienden hacia la disolución formando una **doble capa difusa**.

Stern



Combinación de los dos anteriores. Algunos iones inmovilizados en la superficie, pero no suficientes para neutralizar completamente la carga; resto en capa difusa.

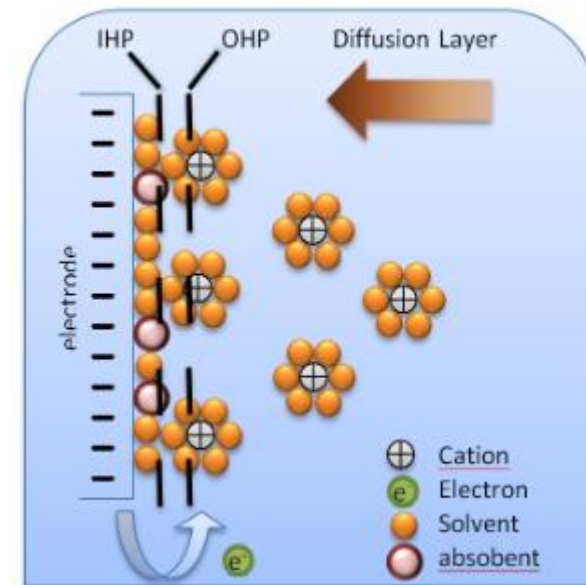
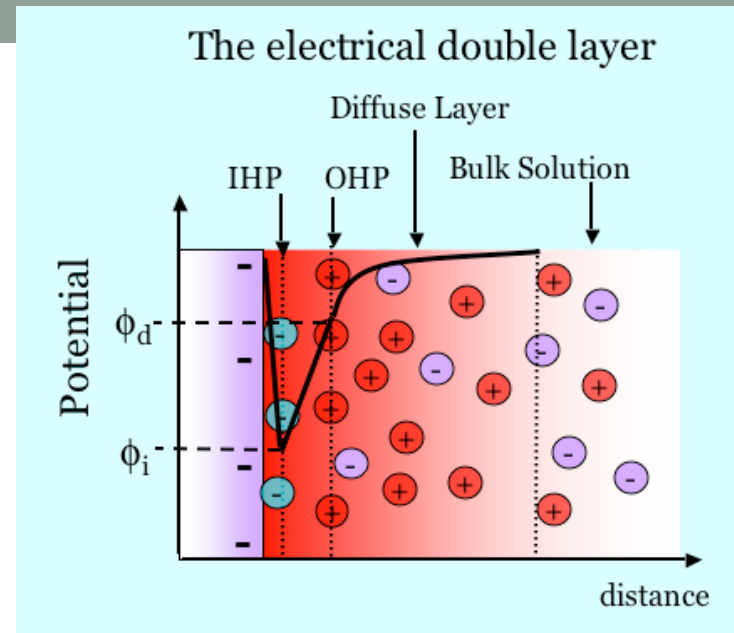
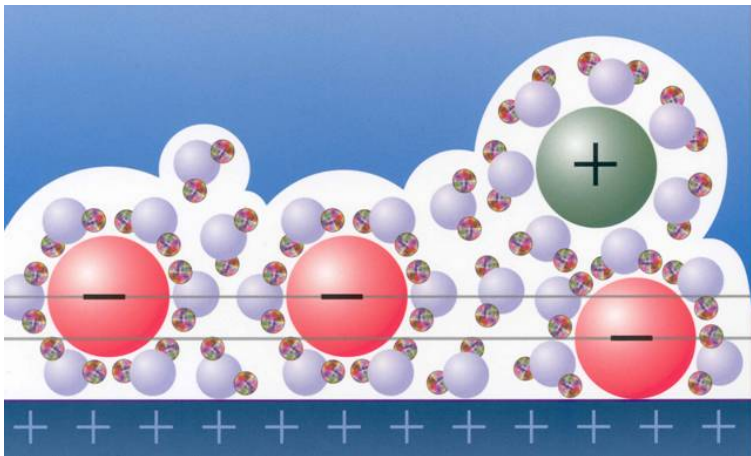
Grahame: puede haber iones específicamente adsorbidos; OHP, IHP

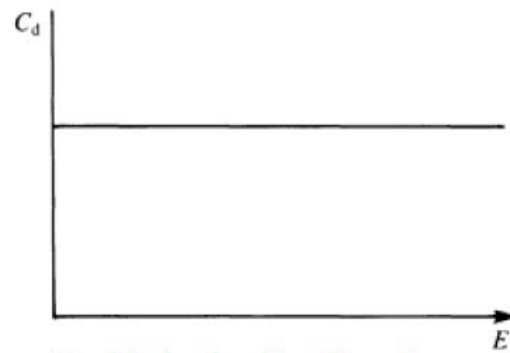
Modelos más avanzados: consideran el papel del disolvente

IHP: plano interno de Helmholtz: lugar geométrico de los centros de los iones específicamente adsorbidos

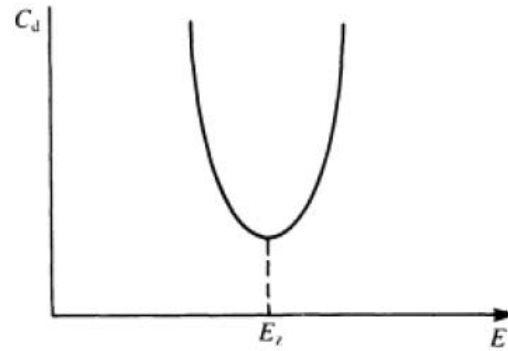
OHP: plano externo de Helmholtz: lugar geométrico de los centros de los iones solvatados más próximos al electrodo.

El OHP separa la capa compacta de Helmholtz de la difusa

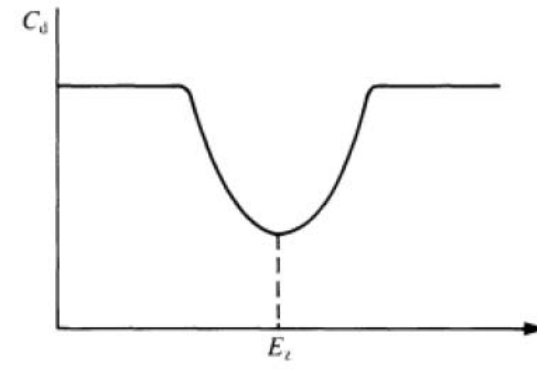




Helmholtz-Perrin

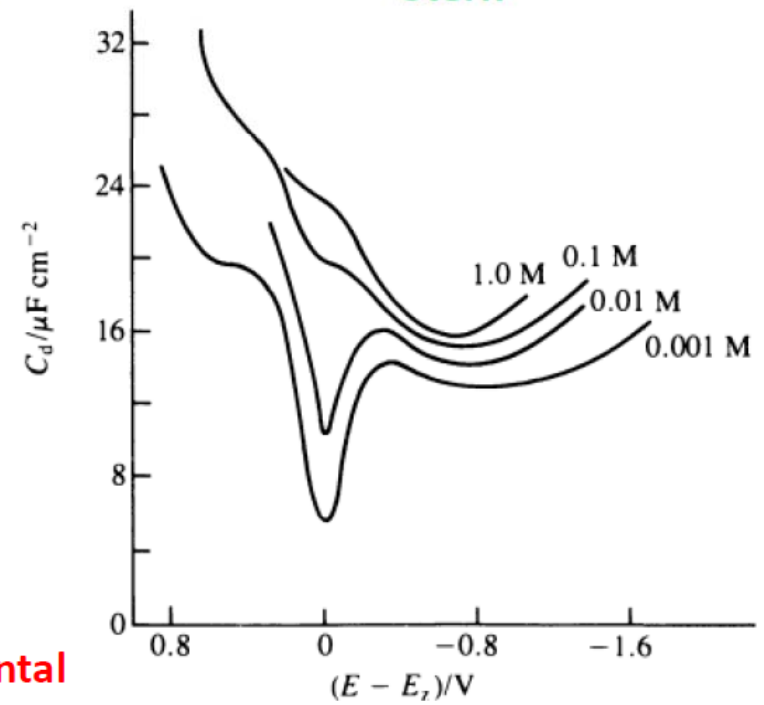


Gouy-Chapman



Stern

Curvas Capacidad vs Potencial



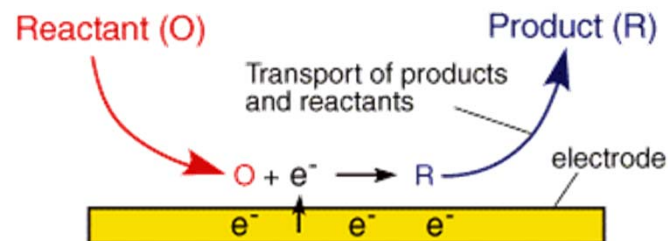
Experimental

VELOCIDAD DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Proceso de electrodo: todo el conjunto de cambios que acompañan a la transferencia de carga a través de la interfase metal/disolución.

Una sucesión de etapas donde al menos una, la **etapa clave**, es de **transferencia de carga**.

- Aunque sea la etapa clave, no necesariamente es la más lenta (frecuentemente es la difusión de especie electroactiva a la superficie del electrodo)
- Todos los conceptos de cinética química son aplicables (las etapas son las que se observan en catálisis heterogénea).
 - Hay que tener en cuenta la **naturaleza heterogénea** del proceso.
 - Hay que incluir el **efecto del potencial**.



Relación entre velocidad e intensidad de corriente

Ley de Faraday: la cantidad de materia transformada en un electrodo es proporcional a la carga transferida a través de la interfase.



La transformación electroquímica de **cada mol** de especie electroactiva requiere el paso de **nF** culombios.



Proceso heterogéneo
Sobre una superficie
 v = número de moles transformados por unidad de superficie
y por unidad de tiempo
mol m⁻² s⁻¹

$$dn = \frac{I}{nF} dt$$

$$v = \frac{dn}{A dt} = \frac{I}{AnF}$$

$i = nFv$
densidad de corriente

$$v = \frac{i}{nF}$$

$$i = \frac{I}{A}$$



i* neta, *i, es la resultante de dos procesos que están ocurriendo:

La reacción directa, que es una **REDUCCIÓN**, y que dará lugar a una **densidad de corriente parcial catódica**:

$$|i_c| = nFv_c$$

La reacción inversa, que es una **OXIDACIÓN**, y que dará lugar a una **densidad de corriente parcial anódica**:

$$|i_a| = nFv_a$$

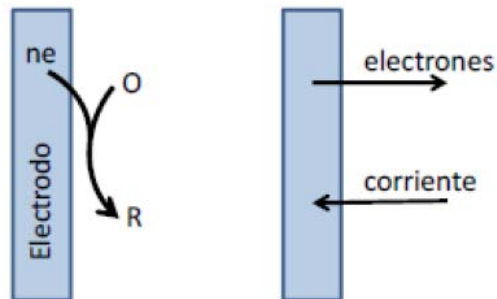
Por convenio IUPAC, las corriente anódicas son positivas y las catódicas son negativas:

$$\left. \begin{array}{l} i_c = -nFv_c \\ i_a = nFv_a \end{array} \right\} i_{\text{neta}} = i = i_a + i_c$$

Criterio de signos para la intensidad de corriente

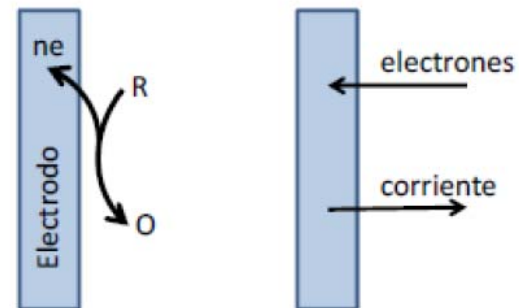
El criterio de signos puede diferir y encontrarse la ecuación de B-V con el signo cambiado. La inclusión del signo en la carga nos permite seguir las recomendaciones de la IUPAC, que define la **corriente catódica (de reducción) como negativa** y la **anódica (de oxidación) como positiva**. La ecuación B-V se escribe en forma de densidad de corriente que circula por unidad de área ($j = i/A$).

Proceso catódico $O + ne \rightarrow R$



$$i < 0$$

Proceso anódico $R \rightarrow O + ne$



$$i > 0$$

INFLUENCIA DEL POTENCIAL SOBRE LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD

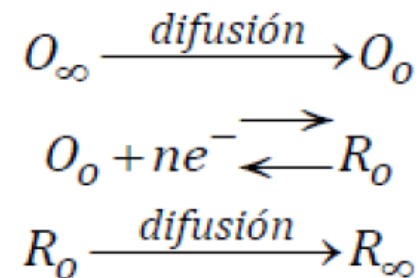
Mecanismo General



El mecanismo general de un proceso faradaico es similar al mecanismo general de la catálisis heterogénea e incluye las siguientes etapas:

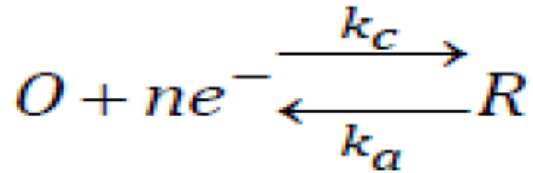
1. Movimiento de los reactivos desde el seno de la disolución al electrodo de trabajo. El proceso se describe normalmente mediante una constante de difusión k_d
2. Reorganización del reactante y su esfera de solvatación
3. Transferencia electrónica se incluye en las constantes de velocidad de transferencia de carga: k_a (constante anódica, oxidación) o k_c (constante catódica, reducción) y la adsorción de los reactivos sobre la superficie del electrodo
4. Relajación en el sentido inverso

El mecanismo de un proceso electroquímico será:



el subíndice o indica el plano de Hemholtz

Consideraremos procesos donde la edv es la transferencia de carga (i.e. todas las demás etapas, incluido el transporte, son suficientemente rápidas)



v en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
 k_a, k_c en m s^{-1} ; k heterogéneas de primer orden

Velocidad de reducción o catódica: $v_c = k_c [O]_o$ $i_c = -nFv_c = -nFk_c [O]_o$

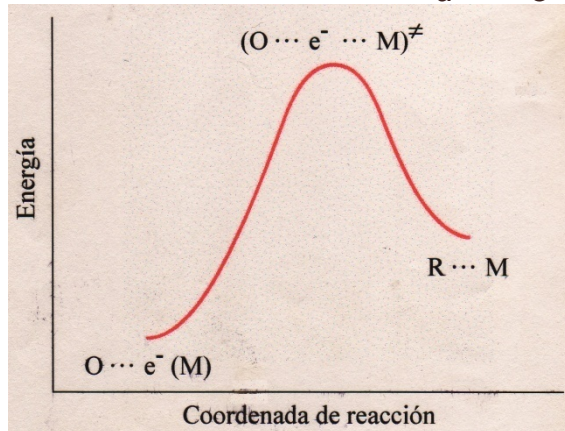
Velocidad de oxidación o anódica: $v_a = k_a [R]_o$ $i_a = nFv_a = nFk_a [R]_o$

$$v_{total} = v_c - v_a = k_c [O]_o - k_a [R]_o$$

$$i_{neta} = i_a + i_c = nF(k_a [R]_o - k_c [O]_o)$$

Si el transporte es rápido, son iguales a las del seno de la disolución,
 $[O]_o = [O]_\infty$ y $[R]_o = [R]_\infty$

¿de qué dependen k_a y k_c ?



TCA

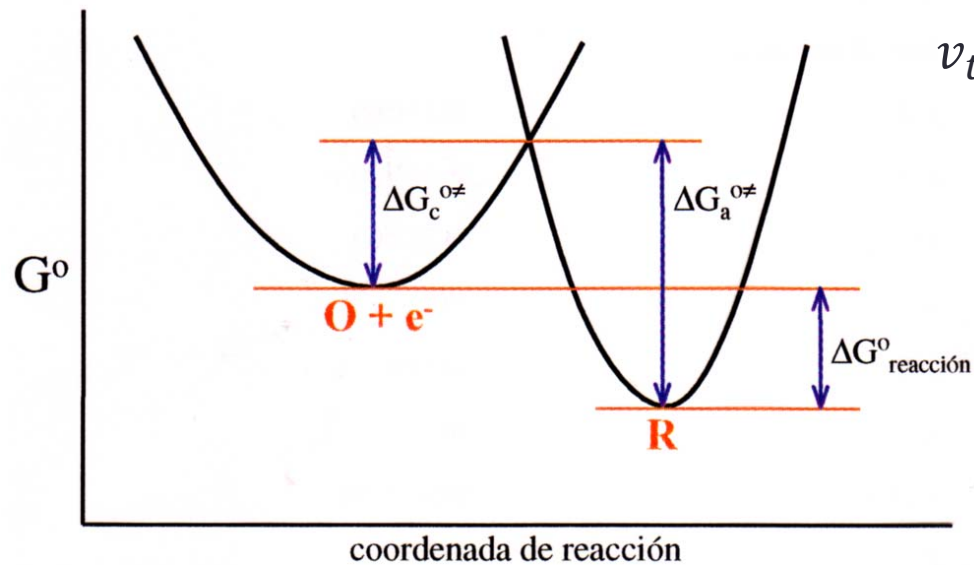
$$k = Z e^{-\Delta G^{o\ddagger}/RT}$$

$$i_{neta} = nF(Z_a e^{-\Delta G_a^{\#0}/RT} [R]_o - Z_c e^{-\Delta G_c^{\#0}/RT} [O]_o)$$

$$k = Ze^{-\Delta G^{0\ddagger}/RT} \begin{cases} k_c = Ze^{-\Delta G_c^{0\ddagger}/RT} \\ k_a = Ze^{-\Delta G_a^{0\ddagger}/RT} \end{cases}$$



Cualquier cambio en la energía de Gibbs de activación afectará a la velocidad de reacción.



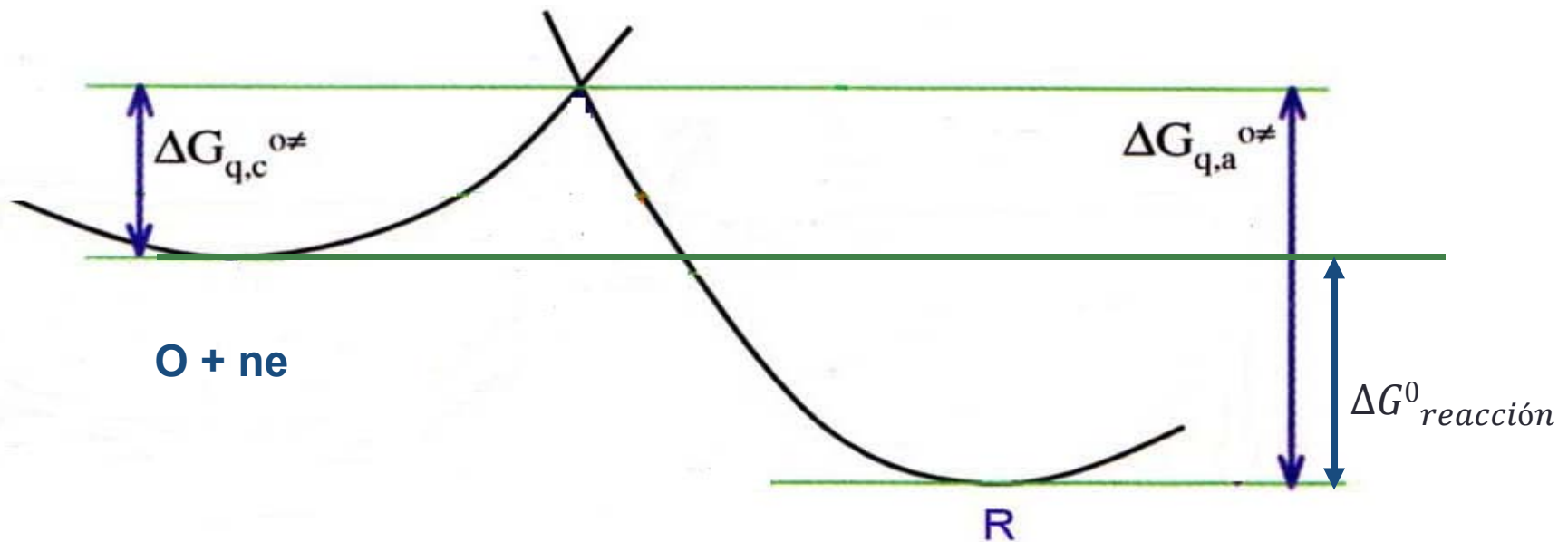
$$v_{total} = v_c - v_a = k_c [O]_o - k_a [R]_o$$

$\Delta G_c^{0\ddagger}$ y $\Delta G_a^{0\ddagger}$ dependen de la diferencia de potencial a través de la interfase $\Delta\phi$

Partimos de una situación hipotética (pero muy útil) que supone considerar $\Delta\phi = 0$.

No hay contribución eléctrica a la energía de activación:

$$\Delta G_{q,c}^{0\neq}, \Delta G_{q,a}^{0\neq} \text{ y } \Delta G_q^0 = \Delta G^0_{\text{reacción}}$$



Energía de Gibbs de la especie oxidada
MÁS el electrón en el metal

Energía de Gibbs de la especie reducida

Partimos de una situación hipotética (pero muy útil) que supone considerar $\Delta\phi = 0$.

No hay contribución eléctrica a la energía de activación:

$$\Delta G_{q,c}^{0\neq}, \Delta G_{q,a}^{0\neq} \text{ y } \Delta G_q^0$$

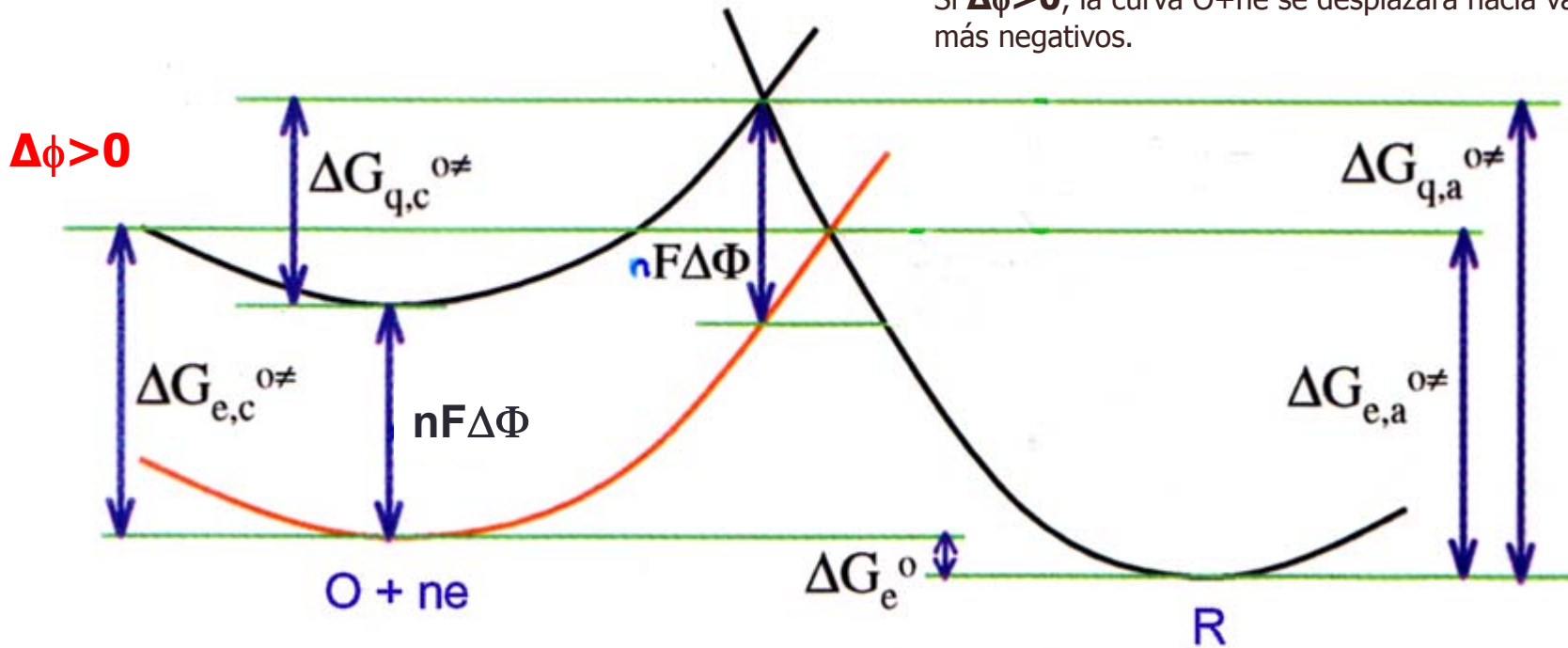


Ahora se impone una $\Delta\phi \neq 0$, por la imposición de un determinado potencial al electrodo
Contribución eléctrica a la energía de activación:

- $\Delta G_{e,c}^{0\neq}, \Delta G_{e,a}^{0\neq} \text{ y } \Delta G_e^0 = \Delta G^0_{\text{reacción}}$

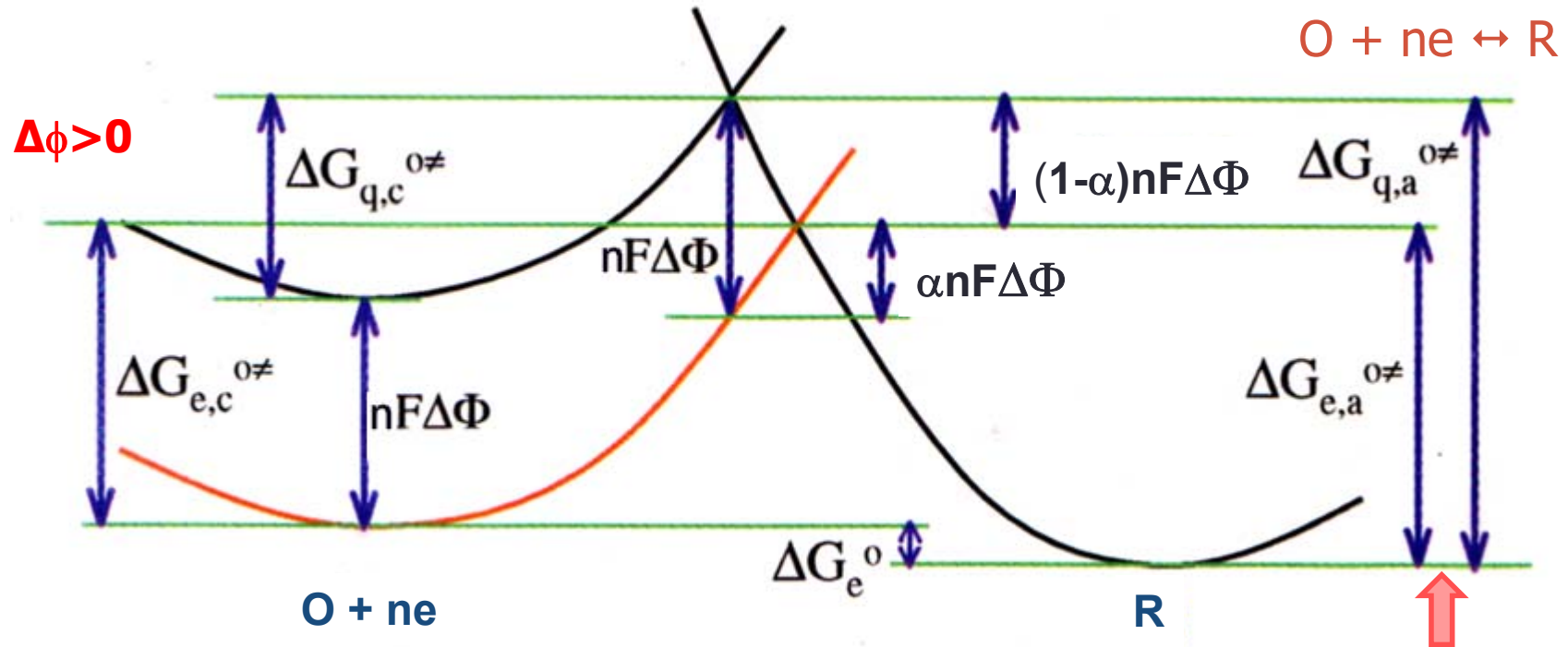
Ni O ni R entran en la zona donde cambia ϕ . Sólo se altera la energía de los electrones en el metal : $-F\Delta\phi$ por cada mol de electrones

Si $\Delta\phi > 0$, la curva O+ne se desplazará hacia valores más negativos.



Energía de Gibbs de la especie oxidada
MÁS el electrón en el metal

Energía de Gibbs de la especie reducida



En la situación $\Delta\phi > 0$, la nueva barrera de activación para la reacción **anódica** es MENOR, pero SOLO en una fracción del cambio global de ΔG^0 (que es $-nF\Delta\phi$).

Llamamos **(1- α)** a esa fracción, donde **α es el coeficiente de transferencia de carga.**

$$\Delta G_{e,a}^{0\neq} = \Delta G_{q,a}^{0\neq} - (1-\alpha)nF\Delta\phi$$

$$\Delta G_{e,c}^{0\neq} = \Delta G_{q,c}^{0\neq} + nF\Delta\phi - (1-\alpha)nF\Delta\phi = \Delta G_{q,c}^{0\neq} + \alpha nF\Delta\phi$$

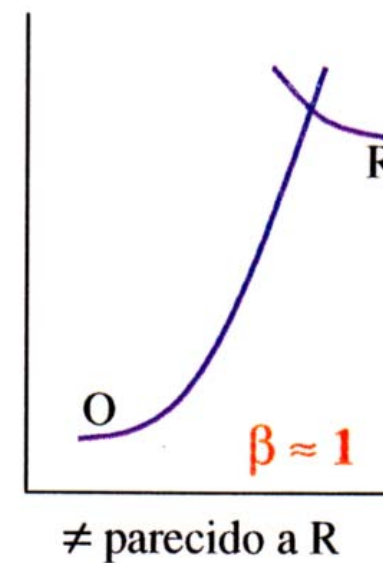
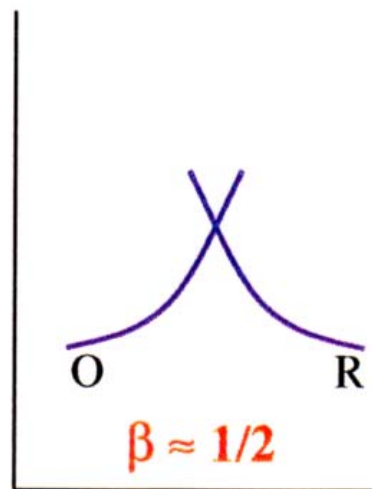
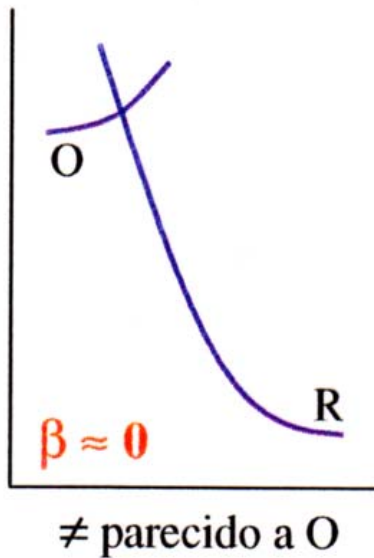
Si $\Delta\phi < 0$, las ecuaciones son exactamente las mismas, pero con ello resultará que la barrera para la oxidación es mayor, y la barrera para la reducción menor

Si la reacción es elemental $\alpha \equiv \beta$



β es el **FACTOR DE SIMETRIA**

- Representa la fracción en que el potencial aplicado contribuye a variar la energía de Gibbs de activación para la **reducción**.
- Típicamente $\beta \approx 0.5$ (experimentalmente 0.3 - 0.7).



Relación entre las constantes cinéticas de una transferencia electródica y el potencial aplicado

$$\left[\begin{array}{l} k_c = Z e^{-\Delta G_c^{o\neq}/RT} \\ k_a = Z e^{-\Delta G_a^{o\neq}/RT} \end{array} \right. \quad \left[\begin{array}{l} \Delta G_{e,c}^{o\neq} = \Delta G_{q,c}^{o\neq} + \beta n F \Delta \phi \\ \Delta G_{e,a}^{o\neq} = \Delta G_{q,a}^{o\neq} - (1 - \beta) n F \Delta \phi \end{array} \right.$$

$$\left[\begin{array}{l} k_c = Z e^{-\Delta G_{q,c}^{o\neq}/RT} e^{-\beta n F \Delta \phi / RT} = k_{q,c} e^{-\beta n F \Delta \phi / RT} \\ k_a = Z e^{-\Delta G_{q,a}^{o\neq}/RT} e^{(1-\beta) n F \Delta \phi / RT} = k_{q,a} e^{(1-\beta) n F \Delta \phi / RT} \end{array} \right.$$

k en función de la diferencia de potencial en la interfase

$$\left[\begin{array}{l} i_c = -n F k_c [O]_o = -n F k_{q,c} e^{-\beta n F \Delta \phi / RT} [O]_o \\ i_a = n F k_a [R]_o = n F k_{q,a} e^{(1-\beta) n F \Delta \phi / RT} [R]_o \end{array} \right.$$

$$i_{neta} = n F (k_{q,a} e^{(1-\beta) n F \Delta \phi / RT} [R]_o - k_{q,c} e^{-\beta n F \Delta \phi / RT} [O]_o)$$

Densidad de corriente neta en función de la diferencia de potencial en la interfase

Expresión poco operativa

$$i_{neta} = nF(k_{q,a}e^{(1-\beta)nF\Delta\phi/RT} [R]_o - k_{q,c}e^{-\beta nF\Delta\phi/RT} [O]_o)$$

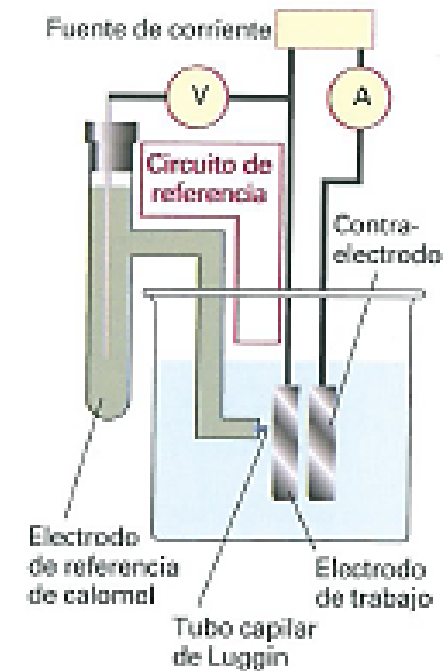
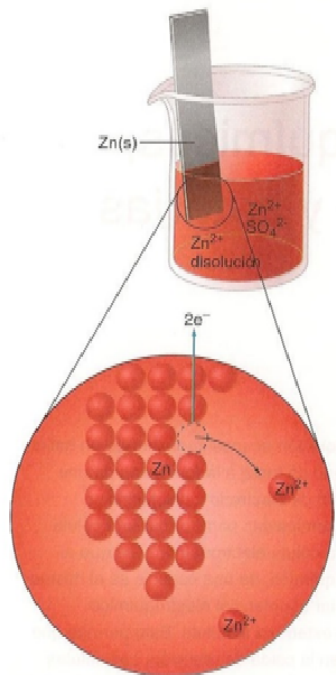
¿Qué ocurre si la celda está en equilibrio?

$\Delta\phi = \Delta\phi_{eq}$ *Potencial de electrodo o potencial a circuito abierto (E_{CA})*

$[x]_{eq} = [x]_{\infty}$

densidad de corriente de intercambio

$$(i_{neta})_{eq} = (i_a)_{eq} + (i_c)_{eq} = 0 \Rightarrow (i_a)_{eq} = -(i_c)_{eq} = i_o$$



$$i_{neta} = nF(k_{q,a}e^{(1-\beta)nF\Delta\phi/RT} [R]_o - k_{q,c}e^{-\beta nF\Delta\phi/RT} [O]_o)$$

¿Qué ocurre si la celda está en equilibrio?

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{eq} \quad \text{Potencial de electrodo o potencial a circuito abierto (E}_{CA})$$

$$[x]_{eq} = [x]_{\infty}$$

densidad de corriente de intercambio

$$(i_{neta})_{eq} = (i_a)_{eq} + (i_c)_{eq} = 0 \Rightarrow (i_a)_{eq} = -(i_c)_{eq} = i_o$$

$$\begin{cases} i_o = -(i_c)_{eq} = nFk_{q,c}e^{-\beta nF\Delta\phi_{eq}/RT} [O]_{\infty} \\ i_o = (i_a)_{eq} = nFk_{q,a}e^{(1-\beta)nF\Delta\phi_{eq}/RT} [R]_{\infty} \end{cases}$$

Resultado anterior

$$\begin{cases} i_c = -nFk_{q,c}e^{-\beta nF\Delta\phi/RT} [O]_o \\ i_a = nFk_{q,a}e^{(1-\beta)nF\Delta\phi/RT} [R]_o \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{i_c}{i_o} = -\frac{[O]_o}{[O]_{\infty}} e^{-\beta nF(\Delta\phi - \Delta\phi_{eq})/RT} \\ \frac{i_a}{i_o} = \frac{[R]_o}{[R]_{\infty}} e^{(1-\beta)nF(\Delta\phi - \Delta\phi_{eq})/RT} \end{cases}$$

**Sobretensión o
sobrepotencial**

$$\Delta\phi - \Delta\phi_{eq} = E - E_{eq} \equiv \eta$$

$$i_c = -i_0 \frac{[O]_o}{[O]_\infty} e^{-\beta nF\eta/RT}$$

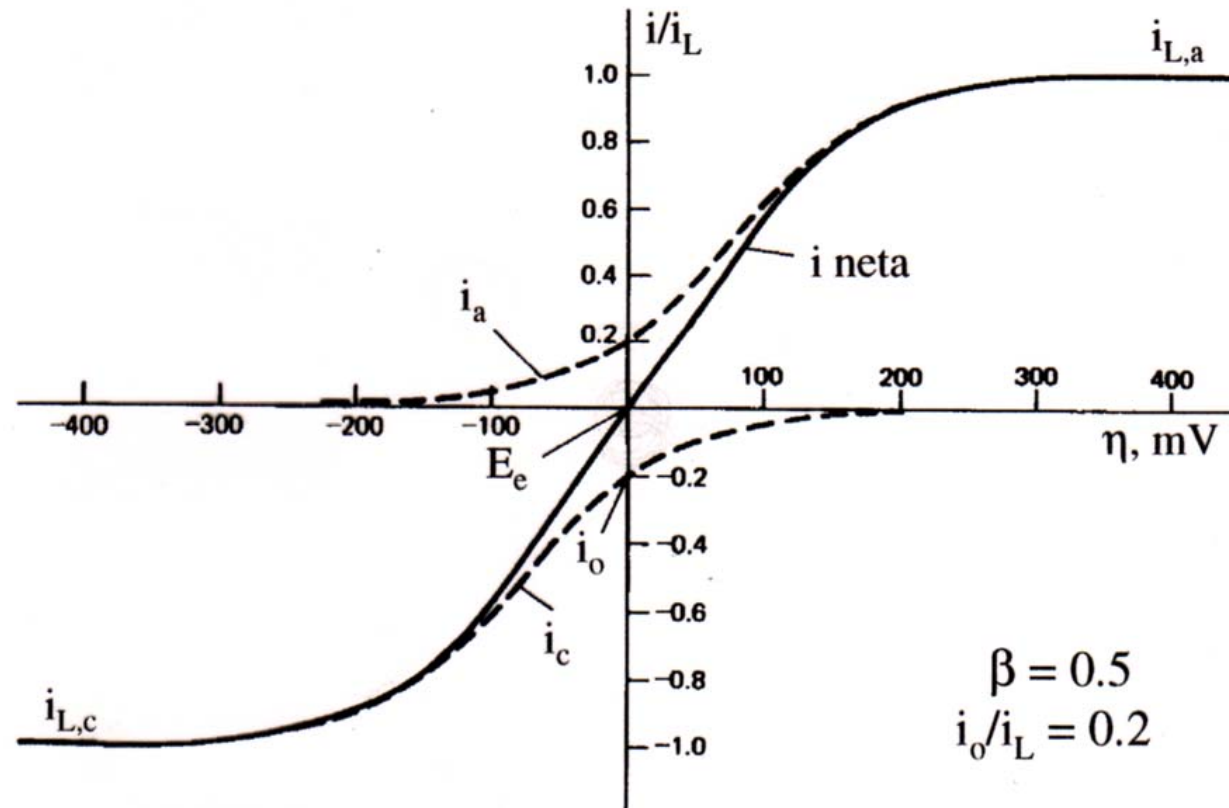
$$i_a = i_0 \frac{[R]_o}{[R]_\infty} e^{(1-\beta)nF\eta/RT}$$

Contribución anódica

Contribución catódica

$$i_{neta} = i_0 \left(\frac{[R]_o}{[R]_\infty} e^{(1-\beta)nF\eta/RT} - \frac{[O]_o}{[O]_\infty} e^{-\beta nF\eta/RT} \right)$$

Quando η es muy grande (positivo o negativo), la densidad de corriente alcanza un valor límite, ya que el transporte de masa se convierte en edv



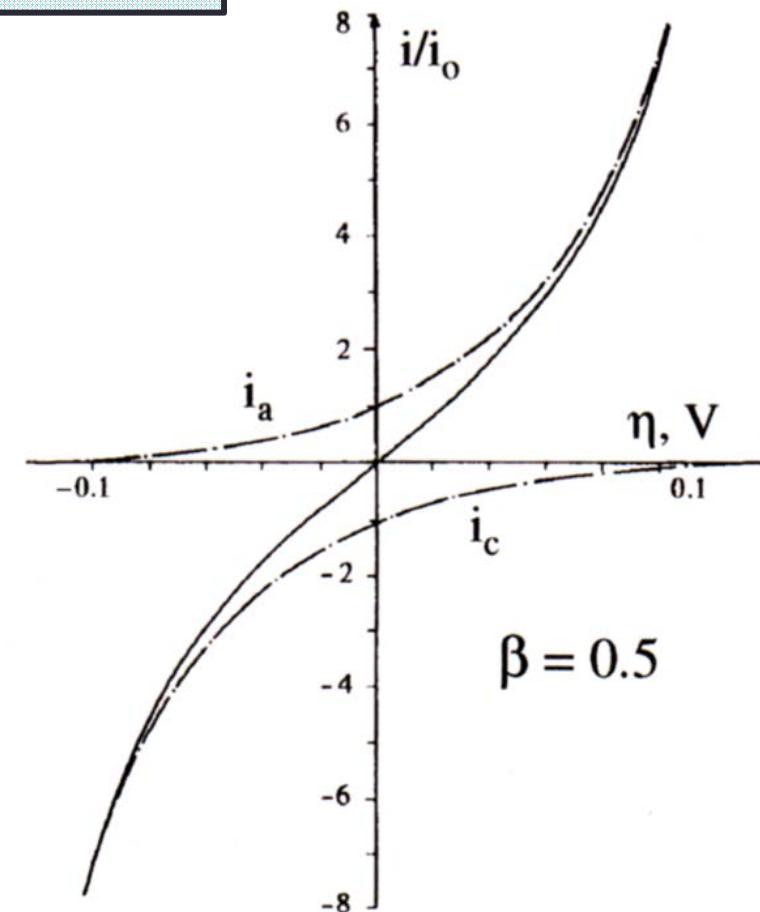
$$i_{neta} = i_0 \left(\frac{[R]_o}{[R]_\infty} e^{(1-\beta)nF\eta/RT} - \frac{[O]_o}{[O]_\infty} e^{-\beta nF\eta/RT} \right)$$

Si el transporte de masa es lo bastante rápido, **las concentraciones junto a la superficie del electrodo no diferirán apreciablemente de sus valores en el seno de la disolución.**

$$i_{neta} = i_0 \left(e^{(1-\beta)nF\eta/RT} - e^{-\beta nF\eta/RT} \right)$$

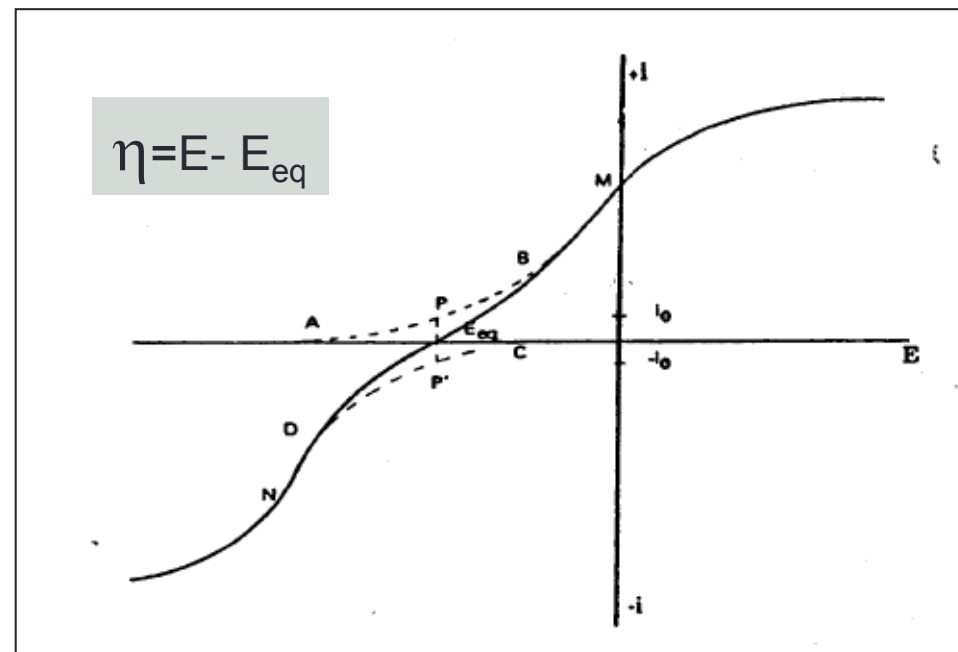
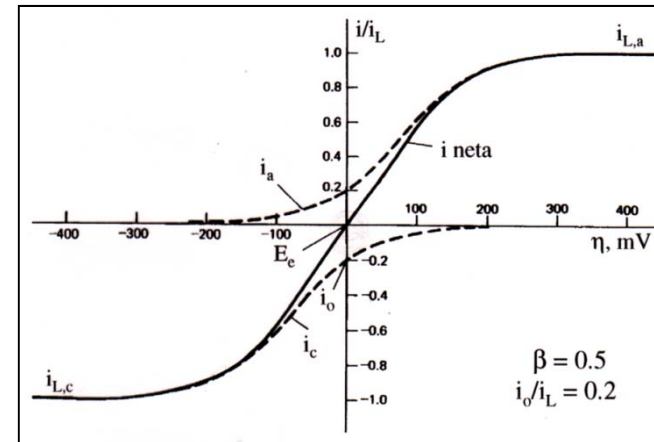
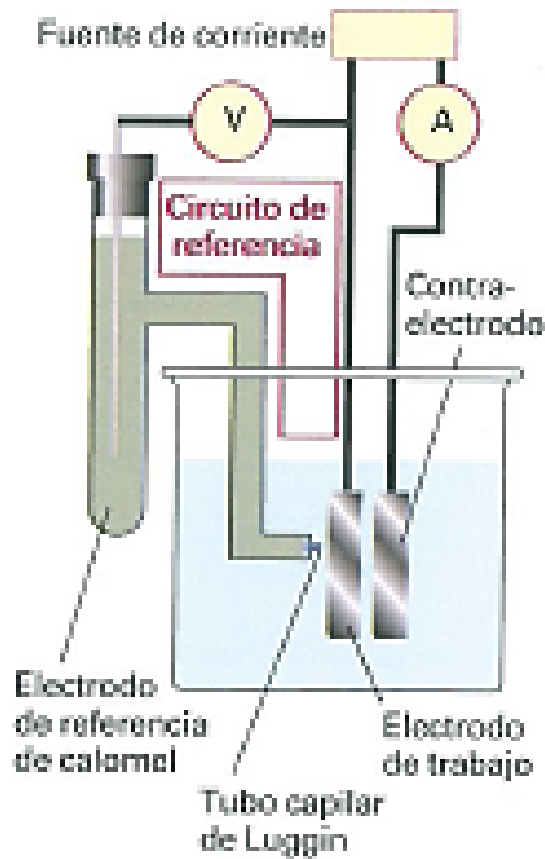
Ecuación de BUTLER-VOLMER

- Variación de i con η y con dos características de la reacción en estudio (i_0 y β).
- Para $|\eta|$ altos, $|i| \rightarrow \infty$: se debe a que se ha despreciado el efecto del transporte de masa.
- No refleja la situación real. Aunque sí indica que, a medida que aumenta $|\eta|$, la transferencia electrónica se hace cada vez más rápida. Tanto, que en cierto momento deja de ser edv.
- Para $\eta = 0$, $i_{neta} = 0 \rightarrow$ equilibrio.
- Para $|\eta|$ pequeño, hay una zona de relación lineal entre η e i .
- Para $|\eta|$ grande, una de las dos ramas toma valores despreciables frente a la otra.



$$i_{neta} = i_o \left(e^{(1-\beta)nF\eta/RT} - e^{-\beta nF\eta/RT} \right)$$

Ecuación de BUTLER-VOLMER



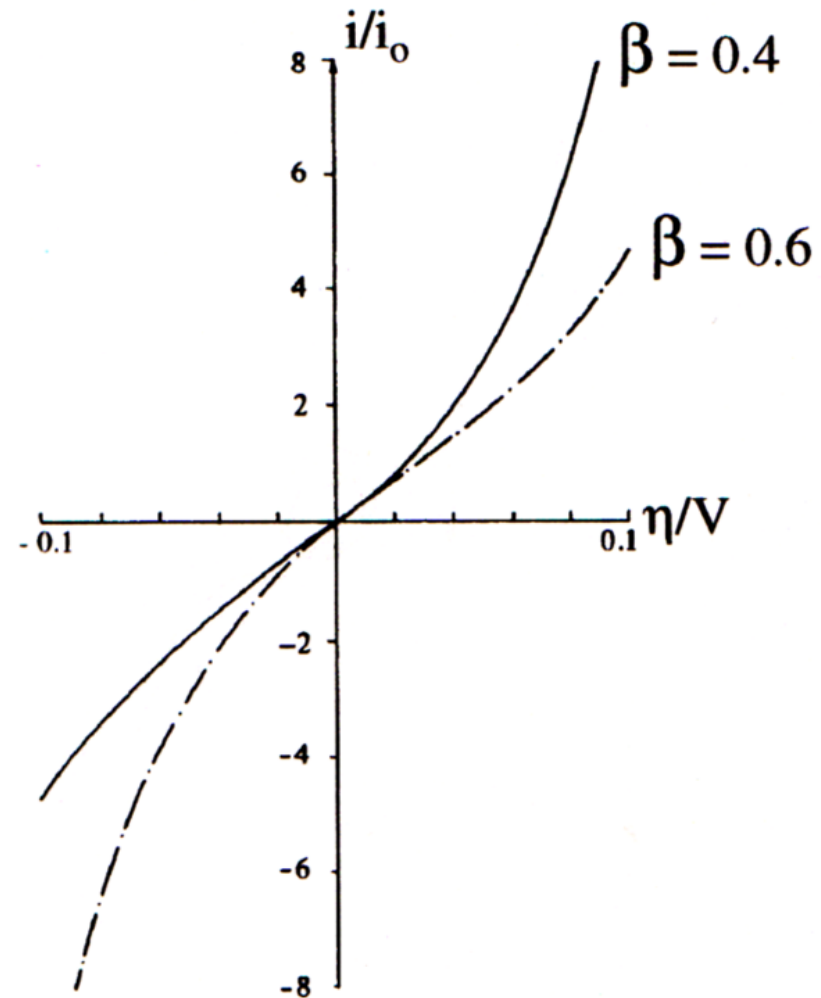
$$i_{neta} = i_o \left(e^{(1-\beta)nF\eta / RT} - e^{-\beta nF\eta / RT} \right)$$

Ecuación de BUTLER-VOLMER:

Influencia de β en las curvas $i - \eta$

- Cuando $\beta = 0.5$, las dos curvas (anódica y catódica) son simétricas; pero si $\beta \neq 0.5$ se rompe la simetría.

- Como β asiste a la reducción, si $\beta < 0.5$, la oxidación es más rápida, y si $\beta > 0.5$, la reducción es más rápida.

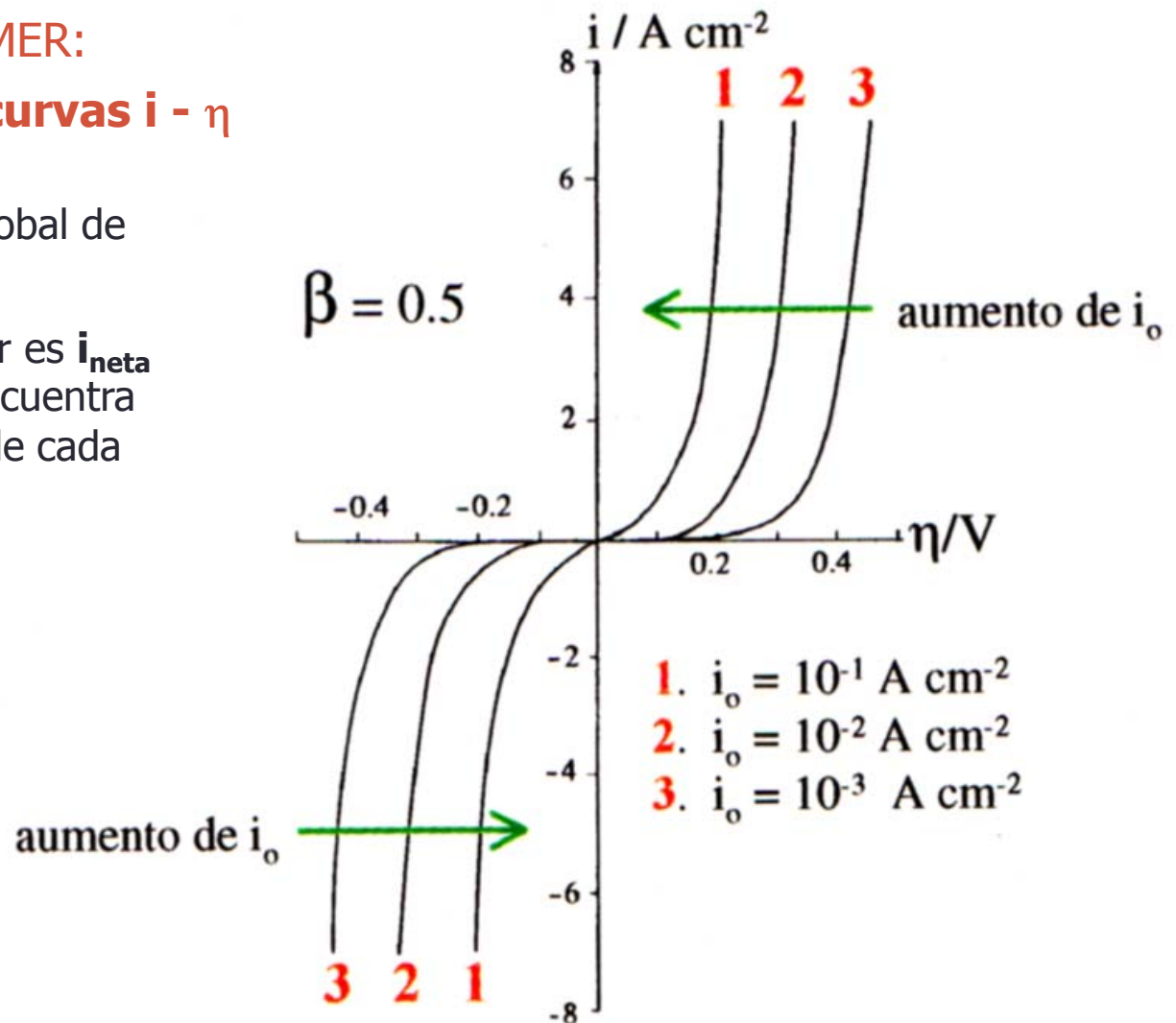


$$i_{neta} = i_o \left(e^{(1-\beta)nF\eta/RT} - e^{-\beta nF\eta/RT} \right)$$

Ecuación de BUTLER-VOLMER:

Influencia de i_o en las curvas $i - \eta$

- i_o influye en la magnitud global de la corriente.
- Cuanto mayor sea i_o , mayor es i_{neta} a un $|\eta|$ dado, y antes se encuentra un crecimiento exponencial de cada una de las ramas.
- Esto también implica que antes encontraremos la región en la que la difusión tiene importancia y que, en general, la forma simplificada de la ecuación de Butler-Volmer tendrá un menor intervalo de validez.



$$i_{neta} = i_o \left(e^{(1-\beta)nF\eta/RT} - e^{-\beta nF\eta/RT} \right)$$

Ecuación de BUTLER-VOLMER:

Aproximación a bajos valores del sobrepotencial

$|\eta|$ muy pequeño (<10 mV) $\left| \frac{nF\eta}{RT} \right| \ll 1$

$$e^x \cong 1 + x$$

↓ B-V

$$i_{neta} = i_o \left(1 + \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} - \left(1 + \frac{-\beta nF\eta}{RT} \right) \right)$$

$$i_{neta} = i_o \frac{nF}{RT} \eta$$

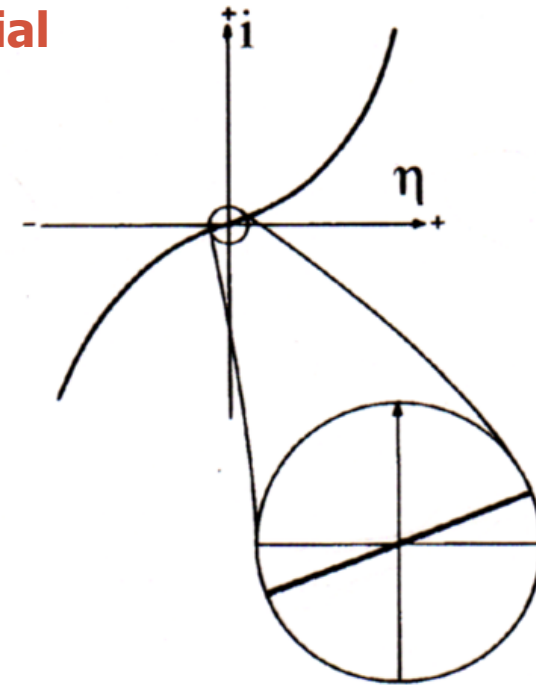
Aproximación a campo bajo o lineal

Forma similar a la ley de Ohm : $I = V/R$

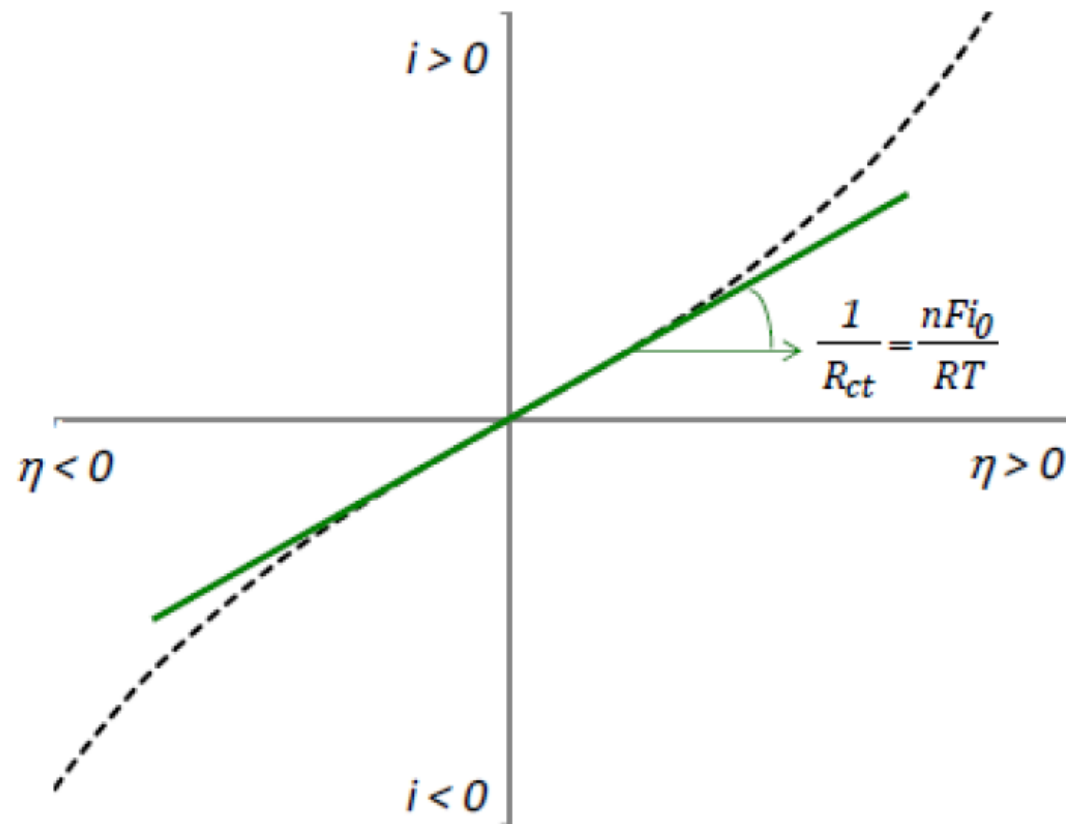
$$R_{tc} = \frac{RT}{nFi_o}$$

Resistencia de transferencia de carga en Ωm^2

Si utilizamos I_o , el valor es en Ω



R_{ct} se evalúa directamente a partir de la pendiente de la representación $i-\eta$, mide la facilidad con la que tiene lugar la reacción electródica. Es importante para seleccionar un buen electrodo de referencia y depende de la corriente de intercambio.



Ecuación de Butler-Volmer a sobrepotenciales pequeños

i_0 y su relación con la polarizabilidad de la interfase

Interfase idealmente no polarizable: El potencial no cambia, aunque la atraviese corriente eléctrica y se usan como electrodos de referencia.

Si el valor de i_0 **es elevado** entonces la resistencia tiende a cero y por ello las cargas atravesarán la interfase del electrodo sin aumentar la separación de cargas y por tanto el potencial. **La interfase no se polariza** (no cambia el potencial) y por eso se califica como **idealmente no polarizable**. Este tipo de interfases son las que caracterizan un **buen electrodo de referencia**, aquel en el que el potencial permanece constante (el sobrepotencial es cercano a cero).

Interfase idealmente polarizable: El potencial puede cambiar, muy fácilmente al pasar la corriente eléctrica.

Si el valor de i_0 **es pequeño**, entonces la interfase presenta una elevada resistencia al paso de la corriente y por tanto **la carga se acumula a los lados de la interfase** aumentando el potencial. A través de estas interfases no circula corriente y se denominan **idealmente polarizables**. Las interfases reales se sitúan entre ambos extremos

$$i_{neta} = i_o \left(e^{(1-\beta)nF\eta/RT} - e^{-\beta nF\eta/RT} \right)$$

Ecuación de BUTLER-VOLMER:

Aproximación a altos valores del sobrepotencial

$\eta > 0$ y grande

$$e^{-\beta nF\eta/RT} \rightarrow 0$$

$$i \cong i_o e^{(1-\beta)nF\eta/RT}$$

rama anódica

$$\log i = \log i_o + \frac{(1-\beta)nF}{2.3RT} \eta$$

$$\eta = -\frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \log i_o + \frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \log i$$

$\eta < 0$ y grande

$$e^{(1-\beta)nF\eta/RT} \rightarrow 0$$

$$i \cong -i_o e^{-\beta nF\eta/RT}$$

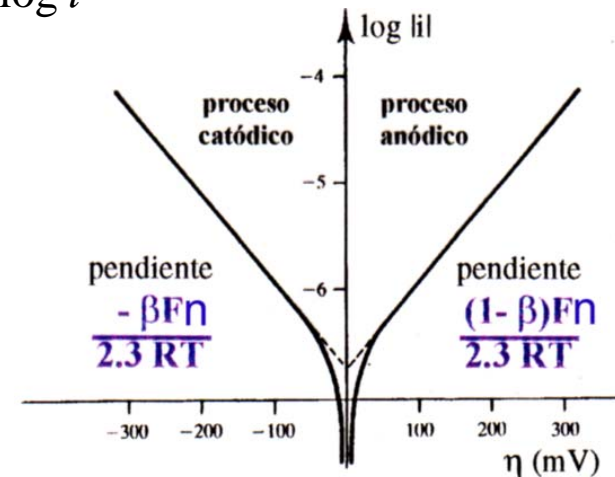
rama catódica

$$\log(-i) = \log i_o - \frac{\beta nF}{2.3RT} \eta$$

$$\eta = \frac{2.3RT}{\beta nF} \log i_o - \frac{2.3RT}{\beta nF} \log(-i)$$

$|\eta|$ grande (>120 mV), pero sin entrar en la región de control por transporte de masa.

Aproximación a campo alto o de Tafel



Tafel, 1905:

$$\eta = a + b \cdot \log |i|$$

$$\frac{2.3RT}{(1-\beta)nF}$$

Es la pendiente de Tafel anódica en V/década

$$\frac{2.3RT}{\beta nF}$$

Es la pendiente de Tafel catódica en V/década

Dependencia de i_0 con la concentración: Constante de velocidad estándar

i_0 depende de las concentraciones de las sustancias implicadas en la transferencia de carga:

$$\left\{ \begin{array}{l} i_0 = nFk_{q,c} e^{-\beta nF\Delta\phi_{eq}/RT} [O]_{\infty} \\ i_0 = nFk_{q,a} e^{(1-\beta)nF\Delta\phi_{eq}/RT} [R]_{\infty} \end{array} \right.$$

¿parámetro independiente de C?

$\Delta\phi^{0'}$ = potencial formal $O + ne \leftrightarrow R$

$$\Delta\phi_{eq} = \Delta\phi^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]_{\infty}}{[O]_{\infty}}$$

Potencial FORMAL; el que corresponde a cuando la relación de concentraciones tal como aparece en la ec. de Nernst es 1, teniendo en cuenta las concentraciones de todas las especies presentes.

$$i_0 = nFk_{q,c} e^{-\beta nF\Delta\phi^{0'}/RT} ([O]_{\infty})^{1-\beta} ([R]_{\infty})^{\beta} = nFk_{q,a} e^{(1-\beta)nF\Delta\phi^{0'}/RT} ([O]_{\infty})^{1-\beta} ([R]_{\infty})^{\beta}$$

Deben ser iguales

$$k^0 = k_{q,c} e^{-\beta nF\Delta\phi^{0'}/RT} = k_{q,a} e^{(1-\beta)nF\Delta\phi^{0'}/RT}$$

Constante de velocidad estándar k^0

Es la constante de velocidad tanto del proceso anódico como del catódico, cuando el potencial es el potencial formal.

$$i_0 = nFk^0 [O]^{1-\beta} [R]^{\beta}$$

Expresión alternativa para i_{neta} en función de k^o

$$\left\{ \begin{array}{l} i_c = -nFk_{q,c}e^{-\beta nF\Delta\phi/RT} [O]_o \\ i_a = nFk_{q,a}e^{(1-\beta)nF\Delta\phi/RT} [R]_o \end{array} \right.$$

$$k^o = k_{q,c}e^{-\beta nF\Delta\phi^o'/RT} = k_{q,a}e^{(1-\beta)nF\Delta\phi^o'/RT}$$

$$\Delta\phi - \Delta\phi^o' = E - E^o'$$

$$\left\{ \begin{array}{l} i_c = -nFk^o [O]_o e^{-\beta nF(E-E^o')/RT} \\ i_a = nFk^o [R]_o e^{(1-\beta)nF(E-E^o')/RT} \end{array} \right.$$

$$i_{neta} = nFk^o ([R]_o e^{(1-\beta)nF(E-E^o')/RT} - [O]_o e^{-\beta nF(E-E^o')/RT})$$

$$i_o = nFk^o [O]^{1-\beta} [R]^\beta$$

Forma alternativa para calcular β :

$$\beta = \left(\frac{d \ln i_o}{d \ln [R]} \right)_{[O]}$$

$$1 - \beta = \left(\frac{d \ln i_o}{d \ln [O]} \right)_{[R]}$$

Significado de i_0

$$i_0 = nFk^0 [O]^{1-\beta} [R]^\beta$$

 i_0 :

Densidad de corriente que atraviesa la interfase en ambas direcciones en el equilibrio.

 i_0, k^0 :

- Medida de la *facilidad cinética* de la interfase.
- k^0 entre 10^{-1} ms^{-1} y 10^{-11} ms^{-1}

Sistema	Electrolito	Electrodo	$i_0 \text{ (Am}^{-2}\text{)}$
$\text{Ag}^+ 10^{-3} \text{ M / Ag}$	$\text{HClO}_4 \text{ 1 M}$	Ag	1.5×10^3
$\text{Fe(CN)}_6^{3-} / \text{Fe(CN)}_6^{4-} \text{ (0.02 M)}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.5 M}$	Pt	5×10^2
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \text{ (0.005 M)}$	$\text{HClO}_4 \text{ 1 M}$	Pt	20
$\text{Cd}^{2+} 10^{-2} \text{ M / Cd}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ 0.4 M}$	Cd	15
O_2 / OH^-	KOH 1 M	Pt	10^{-2}
H^+ / H_2	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}$	Pt	5
H^+ / H_2	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}$	Au	2×10^{-2}
H^+ / H_2	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}$	Cu	4×10^{-4}
H^+ / H_2	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}$	Hg	1.3×10^{-8}
H^+ / H_2	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}$	Pb	2.5×10^{-9}

i_o se relaciona con la **POLARIZABILIDAD** de la interfase

Interfase idealmente no polarizable

- Su potencial no cambia, aunque la atraviese corriente.
- Son buenas para electrodos de referencia.

Interfase idealmente polarizable

- Su potencial puede cambiar, al valor deseado, muy fácilmente, con muy poco paso de corriente.

Ap. bajos sobrepotenciales:

$$i = i_o \frac{nF}{RT} \eta$$

$$\eta = \frac{RT}{nFi_o} i \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{C,T} = \frac{RT}{nFi_o}$$

(a) i_o muy grande $\rightarrow \infty$ $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{C,T} \rightarrow 0$

Idealmente no polarizable

(b) i_o muy pequeño $\rightarrow 0$ $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{C,T} \rightarrow \infty$

Idealmente polarizable