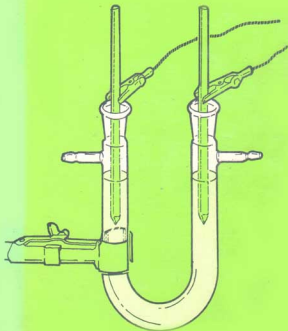




09.13
094135

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE EDUCACION A DISTANCIA



ELECTROQUIMICA

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE
EDUCACION A DISTANCIA**

ELECTROQUIMICA

UNIDAD DIDACTICA/1

Autor:

Dr. D. ANTONIO ALDAZ RIERA

© UNIVERSIDAD NACIONAL
DE EDUCACIÓN A DISTANCIA - Madrid

*Reservados todos los derechos y
prohibida su reproducción total o parcial*

Depósito legal: M. 10.247-1987

ISBN: 84-362-2214-0

Primera edición, septiembre 1987

Impreso:

Encuadernación Elva, S. A.

Agrupación de Empresas, Ley 18/82

Avenida Pedro Díez, 3 - 28019 Madrid

PROGRAMA

INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LA INTERFASE ELECTRIFICADA

Referencias bibliográficas. Planteamiento inicial. Desarrollo histórico. Conceptos iniciales. Descripción cualitativa de la interfase. Electrodo idealmente polarizables. Electrodo no polarizables idealmente. Medida de la diferencia de potencial a través de una interfase.

TRATAMIENTO TERMODINAMICO DE UNA INTERFASE ELECTRIFICADA

Referencias bibliográficas. Introducción. Ecuación de adsorción de Gibbs. Ecuación electrocapilar para electrodos polarizados idealmente. Significados físicos de la ecuación electrocapilar. Ejemplo de aplicación de la ecuación electrocapilar.

ESTRUCTURA DE LA INTERFASE

Referencias bibliográficas. Introducción. Teorías estructurales de la interfase. Teoría de Helmholtz-Perrin. Teoría de Gouy-Chapman. Capacidad diferencial y capacidad integral. Zona difusa y capacidad diferencial. Teoría de Stern. Apéndice.

ESTRUCTURA DE LA INTERFASE (continuación)

Referencias bibliográficas. Introducción. Potencial ϕ_2 y su variación con E. Variación del potencial ϕ_1 con la distancia al electrodo. Espesor efectivo de la zona difusa. Cálculo de los componentes de carga de la interfase. Validez de la teoría de Gouy-Chapman-Stern. Cálculo de la adsorción iónica específica.

TEORIA DEL SOBREVOLTAJE: CONCEPTOS INICIALES

Referencia bibliográfica. Introducción. Planteamiento histórico. Conceptos básicos iniciales. Sobrevoltaje y polarización. Tipos de sobrevoltaje. Términos y definiciones. Potencial, voltaje y tensión.

SOBREVOLTAJE DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Referencias bibliográficas. Introducción. Influencias del campo eléctrico en la velocidad de reacción. Ecuación de Butler-Volmer. Diagramas corriente-potencial. Modificación de la ecuación de Butler-Volmer para sobrepotenciales elevados. Ley de Tafel. Aproximación lineal de la ecuación de Butler-Volmer.

Para la mejor comprensión de esta Unidad Didáctica recomendamos la realización de algunas de las Prácticas siguientes:

LECCIONES 1, 2, 3 Y 4

1. Trazado de una curva electrocapilar utilizando un electrómetro de Lippmann.
2. Estudio de la adsorción específica de la sal BrK mediante el trazado de curvas electrocapilares. Determinación de excesos superficiales y de isothermas de adsorción.
3. Cálculo de la capacidad diferencial de una interfase a partir de la integración de una curva electrocapilar.
4. Cálculo de la capacidad diferencial de una interfase utilizando un puente de impedancias. Influencia de la adsorción de diversos tipos de aniones sobre la capacidad diferencial.
5. Cálculo de una curva electrocapilar a partir de la curva de capacidad diferencial.

LECCIONES 5 Y 6

1. Medida del sobrevoltaje de un electrodo en presencia de electrólito soporte.
2. Estudio de la polarizabilidad de diferentes tipos de electrodos de referencia. Construcción y diseño de los mismos.
3. Electrodos reversiblemente polarizables. Ejemplo: Cu/Cu^{2+} .
4. Electrodos irreversiblemente polarizables. Descarga del H^+ sobre diferentes metales.
5. Trazado de la curva corriente-voltaje para un sistema regido por transferencia de carga. Aplicación de la Ley de Tafel.

TEMA I

INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LA INTERFASE ELECTRIFICADA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

IUPAC, J. Am. Chem. Soc. 9, 82 (1960) 5517.

R. Parsons, *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 1. J.O'M Bockris Ed. Butterworths, London (1954) pp. 103-179.

J.O'M Bockris y A.K. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Vol. 2. Plenum Press (1970) pp. 640-679.

P. Delahay. *Double Layer and Electrode Kinetics*. Wiley (1966)

D.M. Mohilner. *Electroanalytical Chemistry*. Vol. 1 cap. 5. Ed. A. Bard Marcel Dekker (1966).

PLANTEAMIENTO INICIAL

En esencia, la Electroquímica tiene como hecho fundamental el transporte de carga desde una fase a otra. Evidentemente al poseer cada fase propiedades diferentes, el tránsito de la carga a través de una zona en la que las propiedades varían desde las correspondientes al seno de una fase a las del seno de la otra (esta región es la zona interfacial o interfase), se verá afectada por la estructura de esta zona. Es por ello fundamental en el estudio electroquímico, poseer unos conocimientos básicos sobre la naturaleza de esta extraña región en la que transcurre prácticamente toda la fenomenología electroquímica.

Este conocimiento lo intentamos lograr a través de un estudio termodinámico y otro estructural de la interfase si bien, como es lógico, las conclusiones estructurales deducidas de las experiencias, deberán estar de acuerdo con los datos termodinámicos calculados de esas experiencias, puesto que, en otro caso, la teoría estructural deberá ser rechazada.

El estudio de la interfase y su comprensión son materias difíciles en las que se mezclan conceptos de física (electrostática) y química con gran profusión pero sin embargo, un estudio detallado y amplio de ella permitirá la comprensión de todas las lecciones posteriores.

Hemos intentado simplificar y aclarar al máximo conceptos y desarrollos, de forma que, sin rebajar el nivel científico, sean comprensibles con relativa facilidad. Aquellos razonamientos matemáticos o termodinámicos no considerados esenciales, se desarrollan en apéndices al final de cada lección o bien se proporciona la referencia bibliográfica adecuada.

Una lectura de los capítulos de electrostática de un texto de Electricidad sería muy conveniente para la mejor comprensión de los temas.

DESARROLLO HISTORICO

La evolución de las ideas concernientes al tratamiento estructural de la doble capa han progresado lentamente desde los primeros planteamiento de Helmholtz (1853) y Quincke (1861), sin duda debido a la enorme complejidad tanto del tratamiento teórico como de su comprobación experimental.

Igualmente, si como es lógico, el desarrollo termodinámico de la interfase electrificada, basado en la isoterma de adsorción de Gibbs, no constituye por sí una nueva materia, la adecuada comprensión de las implicaciones físicas que de él se derivan sólo se ha iniciado (e incluso se está logrando) hace unas décadas.

El primer desarrollo estructural detallado fue realizado independientemente por Gouy (1913) y Chapman, cuyos análisis parten de las mismas premisas que posteriormente se utilizaron en la teoría de Debye-Hückel.

Es curioso indicar, que mientras esta última teoría es y ha sido ampliamente divulgada y conocida, el tratamiento de Gouy-Chapman, que como ya hemos indicado es esencialmente idéntico al de Debye-Hückel, solo ha empezado a ser ampliamente conocido hace algunas décadas. Ello es una clara demostración de que el interés de los investigadores en el campo electroquímico, estaba focalizado únicamente en el estudio de los sistemas homogéneos en disolución, es decir, en el estudio de lo que se viene llamando Electroquímica Iónica.

La primera extensión de los trabajos de Gouy-Chapman fue realizada por Frumkin (creador de la escuela electroquímica rusa) en 1920. Sin embargo, la concordancia entre resultados teóricos y experimentales no se logró hasta que Stern (1924) introdujo un nuevo modelo en el que existía junto a la zona difusa de Gouy otra compacta y rígida.

Quizá fuese curioso señalar como, a veces, la casualidad ayuda al desarrollo de la ciencia (no debemos olvidar que, sin embargo, casualidad y trabajo van siempre, científicamente, unidos). Así, si Gouy no hubiera utilizado en sus trabajos un electrómetro capilar en el cual, la adsorción de impurezas orgánicas sobre el mercurio transcurre por difusión y muy lentamente, todos los trabajos iniciales efectuados por él sobre las curvas electrocapilares habrían producido resultados equívocos por la contaminación.

A partir de las teorías iniciales de Gouy, Chapman y de Stern, Grahame, (1947) y (1954), modifica el tratamiento admitiendo la dependencia de la capacidad de la doble capa de la carga y no sólo de la concentración del electrólito. A parte de ello, Grahame clarificó los conceptos termodinámicos de la doble capa y, demostró la posibilidad de obtener datos termodinámicos más precisos a partir de las medidas de capacidad diferencial de la interfase.

Los conceptos estructurales de Grahame han sido utilizados en los trabajos de Barlow y MacDonal (1962) sobre estructura de la zona compacta interfacial, y en los de Mohilner (1965-actual) sobre estructura de la doble capa en general.

Todos estos trabajos revelan que la adsorción de iones y de sustancias no cargadas juega un papel fundamental en la comprensión del fenómeno interfacial. Es por ello que a partir del trabajo inicial de Frumkin (1926), la adsorción comienza a ser tenida en cuenta en los planteamientos iniciales. A este respecto cabe destacar los trabajos de Parsons (1955-actual), Frumkin (1932-actual), Esin y Shikov (1943), Bockris (1963-actual), Gileadi (1963-actual), etc. quienes han constituido el núcleo de las actuales escuelas de investigación electroquímica que se sitúan en cabeza del desarrollo actual.

CONCEPTOS INICIALES

En este apartado intentaremos resumir brevemente los distintos conceptos y descripciones que permitan un mayor y más fácil progreso en el estudio de la interfase. Algunos de ellos tendrán un tratamiento particular en lecciones posteriores pero creemos que, al menos, su definición, ahora, puede ser de gran utilidad.

Como regla general los potenciales serán expresados de acuerdo con las recomendaciones hechas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) en su reunión de Estocolmo¹⁾.

Potencial electroquímico = Trabajo necesario para traer una partícula material cargada desde el infinito al seno de una fase

Sea A un punto infinitamente distante y B un punto situado dentro de la fase α (Figura 1), el

potencial electroquímico de la partícula i en la fase α se indica por $\bar{\mu}_i^\alpha$, y, en general, dependerá del trabajo eléctrico (es decir del potencial eléctrico en el punto B) y de la naturaleza química de la partícula i , ya que, en B, esta partícula estará situada a pocos angstroms de otras partículas y por tanto, sujeta a interacciones de corto rango de acción (interacciones químicas).

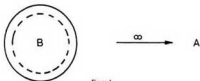


Figura 1

Supongamos que la esfera puede considerarse como una esfera de material homogéneo rodeada por una zona estrecha que contiene las moléculas orientadas de la superficie y el exceso de carga de la fase. Consecuentemente para calcular $\bar{\mu}_i^\alpha$ puede emplearse una combinación de estos dos modelos:

- Una esfera B' igual en tamaño a la real y que es completamente homogénea sin doble capa en la superficie.
- Una esfera vacía B'' del mismo diámetro que la anterior sobre la que se localizan las cargas y dipolos equivalentes a los de la esfera real.

La suma de todo el trabajo efectuado al transferir la partícula i de A' a B' (w') y de A'' a B'' (w'') (Figura 2) será igual $\bar{\mu}_i^\alpha$.

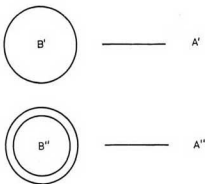


Figura 2

w' está originado enteramente por las interacciones de la partícula i con el seno de la fase α ; consecuentemente dependerá de la partícula y se conoce como potencial químico, aunque este hecho no implica que w' sea puramente químico en su naturaleza ya que puede incluir términos de naturaleza electrostática. Así, μ_i^{α} para una fase real, contiene atracciones electrostáticas simples, interacciones de polarización y dispersión, etc. y puede ser calculado a partir del conocimiento de estas interacciones y de la estructura de la fase.

w'' , por otra parte, puede calcularse enteramente a partir de la teoría electrostática ya que el punto B'' está suficientemente lejano de la zona interfacial, por lo que, las interacciones específicas de corto rango entre esta zona y la partícula i puede ser despreciadas. Por ello w'' se define como:

$$w'' = z_i e_0 \phi^{\alpha}$$

$z_i \cdot e_0$, carga de la partícula i ; ϕ^{α} , diferencia de potencial entre B'' y A'' conocido como potencial interno de la fase α , al que algunos autores denominan potencial de Galvani y no es mensurable.

Por conveniencia de cálculo, el potencial interno ϕ puede ser dividido en una parte Ψ (Potencial externo o de Volta) originada por la carga de la zona interfacial, y que es mensurable, y χ o potencial superficial debido a la presencia en la interfase de los dipolos orientados (no mensurable). Es decir

$$\phi^{\alpha} = \Psi^{\alpha} + \chi^{\alpha}$$

El potencial electroquímico de la partícula i en la fase α estará expresado por tanto por:

$$\bar{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + z_i e_0 \phi^{\alpha}$$

o lo que es igual:

$$\bar{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + z_i e_0 (\Psi^{\alpha} + \chi^{\alpha})$$

puesto que Ψ^{α} es experimentalmente calculable, es conveniente definir otro potencial, o potencial real α^{α} , dado por:

$$\alpha^{\alpha}_i = \mu_i^{\alpha} + z_i e_0 \chi^{\alpha}$$

y por tanto

$$\bar{\mu}_i^{\alpha} = \alpha^{\alpha}_i + z_i e_0 \Psi^{\alpha}$$

Cuando la materia α no posee carga (la estructura dipolar existe siempre) $\Psi^{\alpha} = 0$ y por tanto α^{α}_i es el trabajo efectuado para transferir la partícula i de A a B cuando la fase α no está cargada.

Si se desea ampliar más estos conceptos se recomienda la lectura de la excelente monografía de Parsons⁽²⁾.

INTERFASE

Es la región del espacio comprendida entre el seno de dos fases, y en la que las propiedades fisi-

cas y químicas varían, desde las correspondientes al seno de una fase, a las características de las de la otra fase.

Doble capa eléctrica es un término utilizado para indicar la existencia de un ordenamiento estructural de partículas cargadas y/o dipolos orientados en una interfase material.

Estrictamente hablando, el empleo del término doble capa para definir la interfase electrificada es erróneo y equivoco, ya que, en el caso más simple, la "doble capa" consta de tres capas o zonas totalmente diferenciadas (aunque no sus límites).

A pesar de ello, el término doble capa es tan corriente entre los electroquímicos que un intento brusco de cambio podría originar gran confusión por un tiempo. En nuestro tratamiento empleamos los términos interfase (omitiendo el calificativo de electrificada en algunos casos) y doble capa indistintamente y, lo restringimos a sistemas en los que una fase sea metálica y la otra un electrolito.

Así, resumiendo, el término doble capa define la región interfacial electrificada existente en el seno de una fase metálica y el seno de una disolución electrolítica.

DESCRIPCION CUALITATIVA DE LA INTERFASE

En la actualidad se admite que una doble capa es una fase interfacial, homogénea solamente en dos direcciones y formada por la interacción entre la carga del metal e iones del electrolito. Su estructura consiste en tres zonas principales (figura 3).

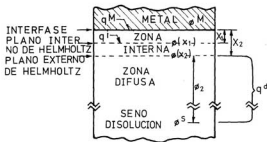


Figura 3.—Magnitudes interfaciales.

a) Una fase metálica, b) una zona interna de diámetro molecular localizada cerca de la superficie metálica y que se considera bidimensional y c) una zona exterior, o zona difusa, que es una región tridimensional y que se extiende hacia el seno de la disolución.

a) Fase metálica.—En general, la fase metálica posee una carga neta que, debido a la elevada movilidad electrónica, reside en la superficie por lo que podrá ser considerada una carga superficial y

medida por la densidad de carga q^M o carga/superficie. Como veremos después, la diferencia entre una fase metálica y otra semiconductoras reside precisamente en esa movilidad electrónica que, al ser muy inferior en un semiconductor, dará origen a una interfase que se extiende dentro del semiconductor y por tanto a una distribución espacial de carga, es decir, a una densidad de carga en volumen.

La unidad normal de q^M será $\mu\text{coul}/\text{cm}^2$, y un valor mayor que cero indicará defecto electrónico y menor que cero exceso electrónico. Es una cantidad mensurable de forma absoluta y posee un significado termodinámico preciso.

El potencial eléctrico interno de la fase metálica será definido por ϕ_M y no puede ser medido en forma absoluta aunque sí lo podrán ser diferencias en su valor.

b) Zon interna.— Como hemos indicado, es una zona de diámetro molecular que contiene siempre moléculas del disolvente y, algunas veces, moléculas o iones adsorbidos específicamente sobre la superficie. El término adsorción específica indica la existencia de un tipo de interacción diferente a la puramente electrostática entre adsorbente y adsorbato.

Cuando la especie adsorbida posee carga (iones), se puede definir el plano interno de Helmholtz (inner Helmholtz plane, abreviadamente I.H.P., término que empleamos en nuestro desarrollo) como el lugar geométrico de estos iones, o plano que pasa por el centro de estos iones.

La densidad de carga existente en esta zona, que evidentemente será densidad de carga superficial, será definida por q^I y sus unidades serán idénticas a las de q^M .

Puesto que la adsorción específica (algunos autores la denominan también adsorción de contacto, superequivalente etc.) requiere la existencia de fuerzas de corto rango de acción, todas las especies cargadas situadas en la zona I.H.P., o no poseen esfera de solvatación, o ésta está muy deformada con relación a la que posee el ión en el seno de la disolución. La condición de desolvatación total o parcial es requisito indispensable para las especies que pueblan la I.H.P., por lo que es lógico, que la posibilidad de adsorción específica esté en orden inverso a la estabilidad de la esfera de solvatación (normalmente esfera de solvatación primaria).

El potencial del plano I.H.P. se definirá por $\phi(x_1)$, en donde x_1 simboliza la distancia existente entre la superficie metálica ($x=0$) y el plano.

c) Zona difusa.— Es la zona formada por los iones que experimentan con el electrodo únicamente interacciones electrostáticas y, que por tanto, poseen completa y prácticamente no deformada su esfera de solvatación.

El origen del carácter difuso, es decir, de la estructura no bien definida de esta zona, es la tendencia al desorden que posee la agitación térmica en contraste con el orden presentado por la interacción electrostática.

El plano imaginario que pasa a través de los centros de los iones solvatados más próximos a la superficie metálica, se denomina plano externo de Helmholtz (outer Helmholtz plane, abreviadamente O.H.P.), y su distancia a la superficie metálica se denota por X_2 .

Aún en el caso de que no exista adsorción específica, se admite que los iones solvatados colocados en la O.H.P. se encuentran separados de la superficie metálica por, al menos, una capa de moléculas de disolvente colocadas sobre la superficie del metal.

Aunque, si la concentración de iones que pueblan la O.H.P. es superior a la del seno de la disolución existe adsorción positiva de este ión en la interfase, esta adsorción no específica es debida esencialmente a fuerzas coulombianas. La adsorción negativa, o desorción de la interfase, se debe igualmente a interacciones coulombianas repulsivas.

Claramente se comprende que los iones no adsorbidos están contenidos en una zona tridimensional, zona difusa, que se extiende desde la zona O.H.P. hasta el seno de la disolución (matemáticamente hasta $x = \infty$). Por tanto, la densidad de carga por volumen a que darán origen será q^v . Sin embargo, puesto que la electroneutralidad de la interfase exige que $q^M + q^s = q^M + q^i + q^d = 0$; siendo q^s igual a densidad de carga disolución, y tanto q^M como q^i son densidades de carga superficial, q^d también se expresa en coul/cm^2 y, por tanto, simbolizará la carga total encerrada en un paralelepípedo de unidad de sección que se extiende desde la O.H.P. hasta el seno de la disolución.

El valor del potencial para el plano O.H.P. será $\phi(x_2)$ y a la diferencia $\phi(x_2) - \phi^s$, siendo ϕ^s igual al potencial interno del seno de la disolución, se le denominará simplemente ϕ , o potencial zeta o electrocinético.

Debemos indicar que la diferencia de potencial en la interfase metal/electrolito se mide siempre en el orden ${}^M\Delta\phi = \phi^M - \phi^s$ de acuerdo con los convenios en vigor.

Resumiendo pues, la estructura interfacial puede esquematizarse por la Figura 4, en la que las esferas punteadas indican el agua de solvatación. Las diferentes constantes dieléctricas K_D indican la existencia de una saturación dieléctrica, fenómeno que abordaremos más adelante.

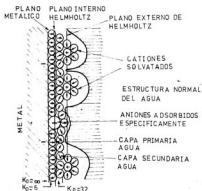


Figura 4.— Estructura interfacial.

ELECTRODOS IDEALMENTE POLARIZABLES

En general, y como Vd. ya conoce, un electrodo es un sistema constituido por al menos dos fases diferentes entre las que se establece una diferencia de potencial de Galvani, irrelevantemente de

que exista o no una transferencia de carga en esa interfase, es decir un proceso de reducción o de oxidación. Quizá deberíamos añadir que esa diferencia de potencial se origina por la existencia de niveles de Fermi diferentes entre las dos fases.

Plantado así el sistema electrodo, se define una interfase polarizable idealmente, como aquella en la que no existe transferencia de carga a través de la interfase Me/disolución, cualquiera que sea el valor de la diferencia de potencial impuesta al sistema. (En Electroquímica no se suele hablar de la diferencia de potencial de un sistema sino únicamente del potencial del sistema por lo que el término diferencia queda implícito tácitamente).

Evidentemente, no existen sistemas que cumplan idealmente esta definición ya que un potencial suficientemente elevado y positivo (anódico), o negativo (catódico), producirá indefectiblemente la oxidación o reducción del disolvente o bien la oxidación del electrodo, con el consiguiente transporte de carga a través de la interfase. Sin embargo, ciertos sistemas pueden aproximarse a esta definición si el rango de potenciales que se le impone no es muy amplio.

De entre todos los electrodos idealmente polarizados, destaca el de mercurio en contacto con una disolución de electrólito en la que se ha eliminado el oxígeno disuelto y no existe ninguna especie oxidable o reducible. Este electrodo, por su elevado sobrepotencial de hidrógeno (en lecciones posteriores se explicará este término adecuadamente), posee un amplio margen de potenciales (aproximadamente 2 voltios) en el que no se produce ningún tipo de proceso redox sobre él. Una forma muy típica de este electrodo es el electrodo de gotas de mercurio constituido por un capilar por el que gotea el mercurio. Al ser un líquido, no presenta los problemas inherentes a la estructura cristalina, su superficie es fácilmente reproducible y el goteo evita la contaminación por adsorción.

Quizá la explicación de un simil hiciera más fácil la aprehensión del concepto. El comportamiento de un electrodo idealmente polarizado puede compararse al de un condensador sin fugas: cualquier intento de cambio del potencial entre placas es aceptado por el condensador en forma íntegra sin pérdida de carga a su través; o lo que es lo mismo, si se inyecta una carga entre las placas del condensador, únicamente se produce una variación del voltaje entre placas, ya que no existe paso de corriente entre ellas. Evidentemente, la variación potencial de una interfase polarizable idealmente origina una corriente de carga de tipo puramente capacitivo, es decir, sin paso de cargas a través de ella.

De todo lo dicho se deduce que en una disolución y a un potencial localizado dentro del rango permisible, un electrodo idealmente polarizado alcanza un verdadero estado de equilibrio que puede ser descrito en forma termodinámica, aunque, evidentemente, este equilibrio no es del tipo nernstiano familiar al no existir posibilidad de transferencia de carga. Es decir, el potencial de equilibrio de este tipo de electrodos no está determinado por una cierta relación de concentraciones de formas oxidada y reducida (potencial de Nernst), sino por condicionamientos puramente electrostáticos.

Así, es obligado, que para definir un estado de equilibrio de un electrodo idealmente polarizado, sea necesario no sólo fijar la temperatura, presión y composición de cada fase, sino también la diferencia de potencial entre ellas u otra variable eléctrica relacionada. Por tanto, estos sistemas poseen un grado más de libertad (el potencial) que los nernstianos.

ELECTRODOS IDEALMENTE NO POLARIZABLES

Este tipo de electrodos son también conocidos como electrodos de transferencia de carga reversible y, en ellos, tiene lugar siempre un proceso redox en el que partículas cargadas son transferidas a través de la interfase metal-disolución. Es decir, en estos electrodos existe un verdadero paso de corriente eléctrica a su través sin que el sistema presente ninguna tendencia a variar su potencial. Estos electrodos se comportan frente al paso de la corriente como si poseyeran una resistencia cero. Lógicamente existirán sistemas cuyo comportamiento se sitúe entre las interfaces polarizables idealmente y las no polarizables idealmente; es decir, sistemas que permitan el paso de corriente pero cuyo potencial varíe por ello. Un esquema eléctrico de los diferentes sistemas aclarará la cuestión (Figura 5).

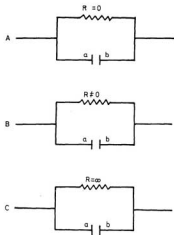


Figura 5.—Circuito equivalente de A) interfase no polarizable idealmente, B) interfase no polarizable parcialmente y C) interfase idealmente polarizable.

En general un sistema interfacial posee un esquema eléctrico equivalente constituido por un acoplamiento RC en paralelo (este hecho quedará aclarado en lecciones posteriores).

Un electrodo, o interfase idealmente no polarizable, permite el paso de corriente a su través sin variar la diferencia de potencial entre a y b; es decir, las placas del condensador no varían ni de carga ni de diferencia de potencial; evidentemente para que esto sea así R debe ser cero.

El segundo caso describe una interfase idealmente polarizable; la corriente no puede atravesar la interfase y sólo puede cargar las placas del condensador (corriente capacitativa) y por tanto alterar la diferencia de potencial entre a y b; la resistencia debe tener un valor infinito. El tercer caso representa una interfase normal a través de la cual circula corriente y se produce una alteración de la diferencia de potencial entre a y b.

Al contrario de los electrodos idealmente polarizados, las interfaces idealmente no polarizables poseen un sólo valor del potencial (potencial de Nernst) para el que, fijada la presión, composición y temperatura, el sistema se encuentra en equilibrio.

Puesto que este tipo de electrodos no alteran su potencial aunque exista una corriente que los atraviese, son los empleados como potenciales de referencia.

MEDIDA DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL A TRAVÉS DE UNA INTERFASE

Resulta obvio que cualquier intento de medir la diferencia de potencial en una interfase se salde con un fracaso. Lógicamente, para medir esta diferencia de potencial, cada fase deberá estar unida a los extremos de un voltímetro. Este hecho no presenta problemas para la fase metálica (despreciando los potenciales de contacto), pero, evidentemente, la introducción de la sonda de medida en la disolución, sonda metálica, creará otra interfase por lo que el resultado obtenido será la diferencia de potencial existente entre dos interfaces, pero no la diferencia de potencial de una interfase.

Es decir, el valor de la diferencia de potencial será (despreciando los potenciales de contacto):

$$V = \frac{M_1 \text{ dis}}{\Delta \phi} + \frac{\text{dis } M_2}{\Delta \phi}$$

interfase original interfase creada en la medida

Rápidamente se sugiere que la medida absoluta de la diferencia de potencial de una interfase, (diferencia de potenciales de Galvani de cada fase), es una operación irrealizable.

Sin embargo, si la diferencia de potencial de la interfase creada en la medida poseyera siempre el mismo valor, sea cual fuera el valor medido de V , si bien no podríamos conocer el valor $M^1 \Delta^{dis} \phi$ en forma absoluta, si podríamos medir, en forma absoluta, cualquier cambio en esa diferencia de potencial.

Evidentemente, si la interfase creada en la medida poseyera las características de la interfase no polarizable, su diferencia de potencial sería constante ya que, como hemos visto, su estructura no le permite cambiar de potencial. De esta forma un cambio en $M^1 \Delta^{dis} \phi$ podría ser medido por el voltímetro puesto que:

$$\delta V = \delta M_1 \Delta^{dis} \phi + \delta \text{dis } \Delta M_2 \phi = \delta M_1 \Delta^{dis} \phi$$

Es decir, la utilización de sistemas no polarizables idealmente como sistemas de referencia de medida de potenciales, permite la medida absoluta de los cambios que se produzcan en la diferencia de potencial de la interfase y, la medida relativa (con respecto a la referencia elegida) de la diferencia de potencial de una interfase, conocida (despreciando los potenciales de contacto metal-metal) como potencial de electrodo.

La interfase idealmente no polarizable más conveniente es la de un electrodo de Pt negro de platino sumergido en una disolución de H_2O^+ de actividad unidad, con H_2 disuelto a la fugacidad unidad. Esta interfase, como Vd. ya sabe, constituye el electrodo de hidrógeno, cuyo potencial es admitido arbitrariamente como cero. Otros sistemas de referencia también empleados son el electrodo de Hg/Cl_2H_2 , $Ag/ClAg$, y el cambio de un sistema de referencia a otro es claramente una cuestión trivial.

(Podrá ampliar estos conceptos por medio de la cita bibliográfica¹).

CURVAS ELECTROCAPILARES. DESCRIPCION CUALITATIVA

Una gráfica de la tensión interfacial de la interfase metal/disolución frente al potencial, se conoce como una curva electrocapilar (figura 6) y, aproximadamente, presenta una forma parabólica. En estas curvas se aprecian claramente tres zonas. A potenciales más positivos que aproximadamente -0,5 voltios, la tensión interfacial disminuye al aumentar el potencial (menos negativo o más anódico). En el entorno de -0,5 voltios, las curvas presentan un máximo, máximo electrocapilar, y a potenciales más negativos (más catódicos) que este valor, vuelve a disminuir la tensión interfacial conforme disminuye el potencial.

El m.e.c. es un punto singular en la curva electrocapilar y corresponde a una situación en que la carga localizada en el metal es cero ($q^M=0$); para potenciales más catódicos que el del m.e.c., la carga metálica es negativa y para valores más anódicos la carga es positiva.

Una curva electrocapilar estará descrita por una ecuación electrocapilar que será una ecuación diferencial que relaciona la tensión interfacial a la presión, la temperatura, el potencial del electrodo y el potencial químico de los componentes.

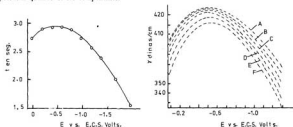


Figura 6.—Curvas electrocapilares para la interfase Hg/BrK: a) $10^{-3}M$, b) $3 \cdot 10^{-3}M$, c) $10^{-2}M$, d) $3 \cdot 10^{-2}M$, e) $1M$ y f) $3M$.

CUADRO SINOPTICO

Potenciales eléctricos de fases reales

↓
Potencial interno de Galvani ϕ no medible

↙ ↘
 ψ potencial externo o de Volta. Medible + χ potencial superficial No medible

Potencial electroquímico = potencial químico + carga $\times \phi$ No medible

DESCRIPCION DE LAS INTERFASES Y PARAMETROS

Fase metálica. $-q^M =$ carga superficial $\mu\text{coul}/\text{cm}^2$
 $q^M > 0$ defecto electrónico $\phi^M =$ potencial interno metal
 $q^M < 0$ exceso electrónico

Fase disolución.—Zona interna; q^i = carga zona interna $\mu\text{coul}/\text{cm}^2$. ϕ^i = potencial interno zona interna.

Zona difusa; q^d = carga zona difusa $\mu\text{coul}/\text{cm}^2$ (en realidad es una densidad de carga en volumen) ϕ_{s_2} = potencial interno plano O.H.P.

DIFERENCIA DE POTENCIAL DE UNA INTERFASE

$\phi^M - \phi^S$ = potencial interno seno fase metálica — potencial interno seno fase disolución.

Magnitud no mensurable en forma absoluta pero sí relativa empleando un sistema de referencia. Variaciones en esa diferencia de potencial son mensurables en forma absoluta.

INTERFASE IDEALMENTE POLARIZABLE

Interfase cuyo potencial varía al aplicarle una corriente (corriente capacitativa). Acepta totalmente variaciones de potencial. No existe paso de cargas a su través.

INTERFASE IDEALMENTE NO POLARIZABLE

Interfase cuyo potencial no varía al hacerle pasar una corriente. No acepta ninguna variación de potencial. Esta en equilibrio termodinámico con paso reversible de cargas a su través.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 1.º Definir interfase polarizable idealmente y no polarizable idealmente.

Respuesta: Interfase polarizable idealmente: sistema que acepta totalmente variaciones de potencial. Interfase cuyo potencial varía por aplicación de una corriente. No puede ser empleada como sistema de referencia. No existen paso de cargas a su través.

Interfase no polarizable idealmente: Sistema que no acepta variaciones de potencial. Interfase cuyo potencial no varía al hacerle pasar una corriente. Existen paso de cargas a su través. Está en equilibrio termodinámico. Puede ser empleada como electrodo de referencia.

- 2.º Los potenciales de dos electrodos son $-0,7$ y $1,8$ voltios con respecto al E.N.H. (electrodo normal de hidrógeno). Expresar estos potenciales con respecto al E.C.S. (electrodo de calomelanos saturado) cuyo potencial es $0,2$ voltios contra E.N.H.).

Respuesta: $-0,9$ y $1,6$ voltios.

- 3.º Expresar los potenciales de los electrodos Li/Li^+ -3 voltios (contra E.N.H.) y Cd/Cd^{2+} $-0,41$ voltios (contra E.N.H.) con relación al potencial Ag/Ag^+ $0,6$ voltios (contra E.C.S.).

Respuesta: $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,6 + 0,2 = 0,8$ voltios (contra E.N.H.) por tanto $E_{\text{Li}/\text{Li}^+} = -3,8$ voltios contra Ag/Ag^+ y $E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -1,21$ voltios (contra Ag/Ag^+).

- 4.º Definir para una fase: potencial de Galvani, de Volta y superficial.

Respuesta: Según se deduce de las preguntas estudiadas y ampliadas en la referencia bibliográfica 2:

ϕ = potencial de Galvani: trabajo necesario para transportar una carga unidad positiva desde el infinito hasta el seno de una fase, venciendo las interacciones eléctricas de la carga de la fase y de la estructura dipolar superficial.

ψ = potencial de Volta; trabajo necesario para transportar una carga unidad positiva desde el infinito hasta un punto colocado justamente donde empiezan las interacciones imagen entre carga y fase.

χ = potencial superficial: trabajo para transportar la unidad de carga positiva desde el infinito hasta el seno de la fase no cargada atravesando la estructura dipolar superficial.

5.º ¿Qué diferencias existen entre la carga q^a y la q^i ?

Respuesta: q^i = densidad de carga adsorbida en la zona interna y colocada sobre la superficie metálica; es una densidad superficial expresada en $\mu\text{coul}/\text{cm}^2$.

q^D = densidad de carga existente en la zona difusa o espacio comprendido entre la O.H.P. y el seno de la disolución; es una densidad en volumen; al expresarla en $\mu\text{coul}/\text{cm}^3$ se indica en realidad la carga comprendida en un paralelepípedo de sección unidad que se extiende desde el plano O.H.P. hasta el seno de la disolución.

6.º Puesto que $q^M=0$ para el mec ¿no podría utilizarse este mec como cero absoluto de potenciales (carga cero)?

Respuesta: No, porque si $q^M=0$ lo que será 0 será el potencial de Volta pero al existir siempre moléculas de disolvente en su superficie, es decir, al existir estructura dipolar, χ no es cero y por tanto el potencial de Galvani tampoco.

EXAMEN

TEMA: DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DE LA INTERFASE

- 1.º Definir con precisión los conceptos: potencial electroquímico, interfase idealmente polarizable y potencial de Volta.

Respuesta: Potencial electroquímico de la especie i en la fase α es el trabajo necesario para traer un mol de una especie cargada desde el infinito al seno de la fase α .

$$\mu_i^\alpha = \mu_i + Z_i F \phi$$

Interfase idealmente polarizable: interfase cuyo potencial varía al aplicarle una corriente que, evidentemente, no pasará a su través. También se puede definir como aquella interfase que acepta totalmente variaciones de potencial. Está en equilibrio electrostático.

Potencial de Volta: trabajo necesario para transportar una carga unidad positiva desde el infinito hasta un punto colocado justamente donde empiezan las interacciones imagen entre cargas.

- 2.º Definir con precisión los conceptos: Interfase idealmente no polarizable, Potencial de Galvani y Diferencia de potencial de una interfase.

Respuesta: Interfase idealmente no polarizable: interfase cuyo potencial no varía al pasar una corriente (corriente farádica). No acepta ninguna variación de potencial. Está en equilibrio termodinámico con paso de cargas a su través.

Potencial de Galvani: trabajo necesario para transportar una carga unidad positiva desde el infinito hasta el seno de una fase venciendo las interacciones eléctricas de la carga de la fase y de la estructura dipolar superficial.

Diferencia de potencial de una interfase: Diferencia existente entre los potenciales de Galvani de la fase metálica y de la fase disolución.

- 3.º Admitiendo que no existe adsorción específica ($q^s=0$) ¿Cómo es posible que $q^M=q^d$ siendo q^d la carga existente en la disolución que evidentemente será densidad en volumen? q^M es una densidad de carga superficial.

Respuesta: Porque en la definición se acepta que q^d representa en realidad la carga total encerrada en un paralelepípedo de 1 cm^2 de sección que se extiende desde la OHP hasta el seno de la disolución.

- 4.* ¿Cuáles, y por qué, son los circuitos equivalentes de una interfase idealmente polarizable, idealmente no polarizable, e interfase parcialmente polarizable?

Respuesta: Idealmente polarizable: un condensador sin fugas o si se prefiere un circuito formado por un condensador y una resistencia en paralelo, esta última de valor infinito.

Idealmente no polarizable: un condensador cortocircuitado o si se prefiere un circuito RC en paralelo con $R=0$.

Interfase parcialmente polarizable: circuito RC en paralelo con $0 < R < \infty$.

- 5.* Defina: Plano externo de Helmholtz, plano interno de Helmholtz y potencial ϕ_2 .

Respuesta: IHP: Plano que pasa por el centro de los iones adsorbidos específicamente sobre el electrodo.

OHP: Plano que pasa por los centros de los iones solvatados más próximos a la superficie metálica.

ϕ_2 : Diferencia entre el potencial del plano OHP $\phi(x_2)$ y el potencial interno del seno de la disolución.

- 6.* Calcular el potencial del sistema $M/M^+ = -1$ voltios vs. ENH tomando como referencia el del sistema $Li/Li^+ = -3$ voltios vs. ENH y el del $Ag/Ag^+ = 0,6$ voltios vs. ECS (ECS = 0,2 voltios vs. ENH).

Respuesta: Con referencia a Li/Li^+ potencial $M/M^+ = 2$ voltios.

Con referencia a Ag/Ag^+ potencial $M/M^+ = -1,8$ voltios.

- 7.* ¿Qué condición fundamental se debe exigir a un electrodo de referencia? ¿Qué tipo de interfase debe poseer?

Respuesta: Que su potencial sea constante, independientemente de la corriente que circule por él, para lo cual su interfase debe ser idealmente no polarizable.

TEMA II

TRATAMIENTO TERMODINAMICO DE UNA INTERFASE ELECTRIFICADA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

IUPAC, *J. Am. Chem. Soc.* 9, 82 (1960) 5517.

R. Parsons, *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 1, J.O'M. Bockris. Ed. Butterworths, London (1954) pp. 103-179.

J.O'M. Bockris y A.K. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Vol. 2, Plenum Press (1970) pp. 640-679.

P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*. Wiley (1966).

D.M. Mohilner, *Electroanalytical Chemistry*. Vol.1. cap. 5. Ed. A. Bard. Marcel Dekker (1966).

INTRODUCCION

En esta lección iniciaremos el tratamiento termodinámico de una interfase idealmente polarizable para plantear la relación existente entre la tensión interfacial, la carga del metal y la composición del electrolito.

Una vez hallada esta ecuación electrocapilar estudiamos las implicaciones físicas que de ella se derivan y los diferentes parámetros que puedan dar idea de la naturaleza de esta interfase.

Puesto que este tratamiento termodinámico será la base de la comprobación de los resultados deducidos por las diferentes teorías estructurales, intentamos hacer un estudio a fondo del mismo a pesar de que algunas veces pueda parecer farragoso. Sin embargo, si Vd. estudia con tranquilidad esta lección, comprobará que la dificultad no es tanta como parece y que con los conceptos que de ella puede obtener podrá criticar científicamente las diferentes teorías estructurales y los parámetros que de ella se derivan.

Una lectura de las referencias, algunas de las cuales abordan el estudio bajo enfoques distintos, les será de gran utilidad. Además como Vd. comprenderá de la lectura de las cuestiones, lo fundamental no es saberse todo el farragoso tratamiento termodinámico sino entenderlo conceptualmente y conocer el significado físico del razonamiento.

ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS

Dos son los tratamientos termodinámicos clásicos que conducen a la misma ecuación electrocapilar: el de Guggenheim y el que utiliza la isoterma de adsorción de Gibbs. Si bien el primero posee un mayor sentido físico que el segundo, más conceptual y abstracto, su complejidad matemática es mayor, por lo que hemos preferido obtener la ecuación electrocapilar a partir de la isoterma de Gibbs.

Sin embargo, para simplificar el tratamiento únicamente estudiaremos la interfase formada por la interacción de un metal puro con una disolución de un solo electrolito simétrico $z-z$ (un tratamiento exhaustivo se puede encontrar en la cita¹).

Consideremos la figura 1 en la que se representa un sistema eléctrico real (a) y de él seleccionamos un subsistema, cuya traza en el plano del papel es el área WXYZ, y que encierra a la interfase Me/disolución, de área A. Las superficies WX y YZ están colocadas suficientemente lejos de la interfase como para poder considerarse como seno de las fases. De esta forma, la doble capa está comprendida esencialmente dentro de la zona de trazos y para nuestro razonamiento admitiremos que el electrodo está en equilibrio térmico, mecánico, electrostático y químico-físico. Por tanto esta concepción permitirá (razonamiento de Gibbs) centrar nuestra atención sobre las propiedades de la interfase Me/dis sin necesidad de considerar la presencia de otras interfases que existan en todo el sistema global.

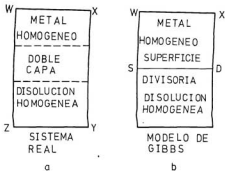


Figura 1

El diagrama b representa un modelo de Gibbs que posee la misma forma y volumen total que el sistema real, pero que no posee interfase. Es decir, el cambio de propiedades desde las correspondientes al seno de la fase metálica y a las del seno de la fase disolución es abrupto, no existiendo separación de cargas en la superficie divisoria, SD.

La localización de la SD es arbitraria, por lo que los volúmenes, V_{SG} , de la fase metálica de Gibbs y V_{SD} de la fase disolución, dependerán de esta localización aunque su suma será idéntica al volumen total del sistema real (a).

La variación de energía interna para el sistema real en el que existe variación de área estará dada por (ver apuntes de Termodinámica):

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \bar{\mu}_e d n_e + \bar{\mu}_i d n_i + \bar{\mu}_j d n_j + \bar{\mu}_k d n_k + \mu_h d n_h \quad (1)$$

en donde:

$\bar{\mu}_e$ = potencial electroquímico de los electrones en la fase metálica

$\bar{\mu}_i$ = potencial electroquímico de los iones metálicos en la fase metálica de acuerdo con el equilibrio formal M_i (metal) \rightleftharpoons M_i^{z+} (metal) + z_e (metal)

$\bar{\mu}_j$ = potencial electroquímico de los cationes j en la fase disolución

$\bar{\mu}_k$ = potencial electroquímico de los aniones k en la fase disolución

μ_h = potencial químico de las moléculas del disolvente h

n_e = número de moles de electrones en la fase metálica

n_j = número de moles de cationes j en la fase disolución

n_i = número de moles de iones metálicos i en la fase metálica

n_k = número de moles de aniones k en la fase disolución

n_h = número de moles de disolvente neutro h

Los demás símbolos tienen el significado habitual.

La variación de energía interna para el sistema de Gibbs será evidentemente la suma de las variaciones de energía interna para las fases metálica y disolución. Es decir:

$$dU_{MG} = \text{variación energía interna metal sistema Gibbs} = TdS_{MG} - pdV_{MG} + \bar{\mu}_e dn_{eG} + \bar{\mu}_1 dn_{1G} \quad (2)$$

n_{eG} = número de moles de electrones en la fase metálica del sistema de Gibbs.

n_{1G} = número de moles de iones metálicos en la fase metálica del sistema de Gibbs.

Igualmente:

$$dU_{DG} = \text{variación energía interna disolución sistema Gibbs} = TdS_{DG} - pdV_{DG} + \bar{\mu}_1 dn_{1DG} + \bar{\mu}_2 dn_{2DG} + \bar{\mu}_k dn_{kDG} + \bar{\mu}_h dn_{hDG}$$

n_{1DG} = número de moles de cationes en la fase disolución del sistema de Gibbs

n_{2DG} = número de moles de aniones en la fase disolución del sistema de Gibbs

n_{hDG} = número de moles de agua en la fase disolución del sistema de Gibbs

Evidentemente, la variación de energía interna para el sistema de Gibbs no posee el término γdA ya que en él no existe la interfase.

La diferencia de energía interna entre el sistema real (dU) y el sistema de Gibbs ($dU_{MG} + dU_{DG}$) definirá la energía interna en exceso (dU_e) dada por:

$$dU_e = dU - (dU_{MG} + dU_{DG}) = TdS_e + \gamma dA + \bar{\mu}_e dn_{eR} + \bar{\mu}_1 dn_{1R} + \bar{\mu}_2 dn_{2R} + \bar{\mu}_j dn_{jR} + \bar{\mu}_k dn_{kR} + \bar{\mu}_h dn_{hR} \quad (4)$$

puesto que: $pdV = -pdV_{MG} + pdV_{DG}$ y en la que:

n_{eR} = exceso en el número de electrones = $n_e - n_{eG}$

n_{1R} = exceso en el número de iones metálicos = $n_1 - n_{1G}$

n_{jR} = exceso en el número de moles del catión j

n_{kR} = exceso en el número de moles de anión k

n_{hR} = exceso en el número de moles del disolvente h

Ya que U_x es una función homogénea de grado uno de todas las variables independientes (por el momento no hemos aplicado ninguna condición restrictiva con respecto a la dependencia de algunas variables, tales como electroneutralidad y relación de Gibbs-Duhem), podremos aplicar el teorema de Euler que conduce a:

$$U_x = TS_x + \gamma A + \bar{\mu}_e n_{ex} + \bar{\mu}_i n_{ix} + \mu_j n_{jx} + \mu_k n_{kx} + \mu_b n_{bx} \quad (5)$$

diferenciando esta expresión:

$$dU_x = TdS_x + S_x dT + \gamma dA + A d\gamma + \bar{\mu}_e dn_{ex} + n_{ex} d\bar{\mu}_e + \bar{\mu}_i dn_{ix} + n_{ix} d\bar{\mu}_i + \mu_j dn_{jx} + n_{jx} d\mu_j + \mu_k dn_{kx} + n_{kx} d\mu_k + \mu_b dn_{bx} + n_{bx} d\mu_b \quad (6)$$

lo que conduce a:

$$A d\gamma = -S_x dT - n_{ex} d\bar{\mu}_e - n_{ix} d\bar{\mu}_i - n_{jx} d\mu_j - n_{kx} d\mu_k - n_{bx} d\mu_b$$

es decir (a $T = \text{cte}$):

$$d\gamma = -\Gamma_e d\bar{\mu}_e - \Gamma_i d\bar{\mu}_i - \Gamma_j d\mu_j - \Gamma_k d\mu_k - \Gamma_b d\mu_b \quad (7)$$

En donde Γ representa el exceso superficial del número de moles, o adsorción del componente en la interfase, y que evidentemente dependerá de la localización de la SD de Gibbs. Es decir:

$$\Gamma_e = \frac{n_e - n_{eG}}{A} = \frac{n_{ex}}{A} \quad (8)$$

y así para los demás componentes.

Teniendo en cuenta la electroneutralidad de la región interfacial, es decir que la carga sobre la superficie metálica q^M debe ser igual y de signo contrario a la carga en la disolución q^d , se cumplirá:

$$q^M = -q^d \quad (9)$$

Obviamente, el exceso total de carga positiva sobre la fase metálica del sistema real, será:

$$(n_x z_1 - n_x) F \quad (F = \text{Faraday}) \quad (10)$$

y sobre la fase disolución del sistema real (para nuestro electrólito $z_+ = |z_-| = z$):

$$(n_+ - n_-) zF$$

Por tanto:

$$n_x z_1 - n_x = - (n_+ - n_-) z \quad (11)$$

La condición para que las fases M y S del modelo de Gibbs sean independientemente neutras será:

$$n_{\text{M}}z_1 - n_{\text{M}} = (n_{\text{S}} - n_{\text{S}})z = 0 \quad (12)$$

Restando (11) y (12):

$$(n_{\text{M}}z_1 - n_{\text{M}}) = - (n_{\text{S}} - n_{\text{S}})z$$

dividiendo por A:

$$(z_1\Gamma_1 - \Gamma_1) = - (\Gamma_2 - \Gamma_2)z \quad (13)$$

por lo que la densidad de carga será (en electroquímica, carga y densidad de carga se utilizan indistintamente ya que en general, siempre se habla de densidad de carga):

$$\frac{q^{\text{M}}}{F} = z_1\Gamma_1 - \Gamma_1 = - (\Gamma_2 - \Gamma_2)z = - \frac{q^{\text{S}}}{F} \quad (14)$$

En donde, por la forma de la obtención, es fácil demostrar que q^{M} o q^{S} son independientes de la localización de la superficie divisoria de Gibbs.

Hasta aquí hemos realizado el desarrollo necesario para obtener la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 7), y hemos presentado la primera relación que demuestra que algunas variables que hemos supuesto independientes no lo son. Lógicamente la relación termodinámica final, que constituye la curva electrocapilar, no puede poseer variables dependientes unas de otras. Por ello en la pregunta siguiente, en la que obtendremos esta ecuación electrocapilar, debemos eliminar estas variables.

ECUACION ELECTROCAPILAR PARA ELECTRODOS POLARIZABLES IDEALMENTE

Como hemos indicado, la relación anterior (7) no nos es útil a menos que eliminemos las variables dependientes, 3, que posee, una de las cuales ya ha sido expresada por la relación (13) y por tanto puede ser eliminada a través de ella, y las otras pueden serlo a través de la relación de Gibbs-Duhem aplicada a cada fase.

Sin embargo, antes de realizar estas sustituciones, sería conveniente proceder a un estudio de la ecuación de adsorción de Gibbs.

En un laboratorio, las variables que pueden ser medidas son del tipo T, p, potencial y actividad de los componentes neutros y de las sales de una disolución. Claramente la ecuación (7) posee variables (potenciales electroquímicos) que no son accesibles a medida directa, por lo que, para poder transformar a (7) en una ecuación en términos mensurables, debemos estudiar con detalle el experimento a realizar.

Así, el trazado de una curva electrocapilar (tensión interfacial frente a potencial de la interfase medido frente a un electrodo de referencia), requiere el empleo de dos electrodos: uno, el polarizado idealmente y el otro, no polarizable idealmente. Es importante hacer notar que este segundo electrodo no es un electrodo ordinario de potencial cte. (como, por ejemplo, el de calomelanos saturado), sino más bien un electrodo sumergido en la disolución en estudio que es reversible a uno de los iones del electrólito; a este tipo de electrodos se les conoce como electrodos indicadores y cuando la concentración del ión, para el que es reversible, cambia, también lo hace su potencial.

El caso del electrodo de referencia es distinto ya que, aunque es también un electrodo reversible a un ion, la concentración de este ion permanece constante por el dispositivo experimental. Así por ejemplo, el de calomelanos está sumergido en una disolución de ClK de composición constante, separada de la disolución en estudio por el puente salino, por lo que su potencial permanecerá constante.

A veces es imposible el empleo de electrodos indicadores por no existir sistemas que sean reversibles a un ion particular (por ejemplo los electrodos reversibles al anión perclorato son muy difíciles de obtener), por lo que las medidas electrocapilares deben ser hechas empleando electrodos de referencia comunes. Sin embargo antes de ser tratadas analíticamente las curvas electrocapilares, los potenciales deben ser convertidos a la escala de potenciales indicados (simbolizados por E^i , +, electrodo indicador reversible a catión; - electrodo indicador reversible a anión).

Así, la célula completa en la que se realiza la experiencia está representada por el sistema:



en donde Cu y Cu' representan los conductores metálicos unidos a las fases metálicas del metal en estudio y del electrodo indicador (E.L.N.) y que son considerados partes de la célula. La diferencia de potencial medida por un voltímetro de alta impedancia, y al que están conectados los terminales Cu y Cu', será (despreciando la diferencia de potencial de contacto):

$$E^i = \phi^{Cu} - \phi^{Cu'} = (\bar{\mu}_e^{Cu} - \bar{\mu}_e^{Cu'})/F \quad (15)$$

El valor E^i es, por tanto, el potencial del electrodo polarizado idealmente con respecto al potencial del electrodo indicador, que, volvemos a repetir, está colocado directamente en la disolución y debe ser reversible a uno de los iones de la disolución.

Puesto que, como hemos dicho en párrafos anteriores, la medida directa del potencial electroquímico es imposible, debemos expresar estos potenciales incluidos en la ecuación de adsorción (7), en forma abordable experimentalmente.

Así, para la fase metálica, si los metales M y Cu están en equilibrio, su potencial electroquímico debe ser igual, es decir:

$$\bar{\mu}_e^{Cu} = \bar{\mu}_e^M$$

por lo que, el primer término del segundo miembro de (7), puede ser sustituido por $\Gamma_e d\bar{\mu}_e^{Cu}$.

Como habíamos supuesto un equilibrio formal entre el metal M y sus iones en fase sólida según:



la condición de equilibrio exige:

$$\mu_s = \bar{\mu}_s + z_i \bar{\mu}_e^M$$

es decir:

$$d\bar{\mu}_s = d\mu_s - z_i d\bar{\mu}_e^M = d\mu_s - z_i d\bar{\mu}_e^{Cu}$$

De este modo la ecuación (7) se transforma en:

$$\delta\gamma = (\Gamma_s z_i - \Gamma_e) d\bar{\mu}_e^{Cu} - \Gamma_s d\mu_s - \Gamma_e d\bar{\mu}_s - \Gamma_e d\mu_s - \Gamma_e d\mu_s \quad (16)$$

Teniendo en cuenta (14)

$$d\gamma = \frac{q^M}{F} d\mu_i^{c,v} - F_1 d\mu_1 - F_2 d\mu_2 - F_3 d\mu_3 - F_4 d\mu_4 \quad (17)$$

La ecuación de absorción de Gibbs así expresada, ya no posee el potencial electroquímico del ion metálico, sino el potencial químico de la fase metálica que es mensurable, y que, como en este caso tratamos con un metal puro, cumplirá que $d\mu_1 = 0$, por lo que (17) queda:

$$d\gamma = \frac{q^M}{F} d\mu_i^{c,v} - F_2 d\mu_2 - F_3 d\mu_3 - F_4 d\mu_4$$

La eliminación de $\bar{\mu}_1$ y $\bar{\mu}_2$ se consigue del siguiente modo.

Supongamos que el electrodo indicador es reversible al catión; en este caso existirá la reacción:



por ejemplo: $Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$ y la reversibilidad exige:

$$\bar{\mu}_j + z\bar{\mu}_e = \mu_j$$

y puesto que el metal del electrodo indicador está en equilibrio con la fase Cu'

$$\bar{\mu}_j + z\bar{\mu}_e^{c,v} = \mu_j$$

Lógicamente se cumple:

$$d\bar{\mu}_j + zd\bar{\mu}_e^{c,v} = 0$$

para el electrólito z-z existe igualmente la relación:

$$\mu_{j_1} + z\mu_{j_2} = \mu_j$$

$$d\bar{\mu}_j = d\mu_{j_1} + zd\bar{\mu}_e^{c,v}$$

quedando la ecuación (17) en la forma:

$$d\gamma = \frac{q^M}{F} d\mu_i^{c,v} + F_2 zd\bar{\mu}_e^{c,v} - F_3 d\mu_{j_1} - F_4 zd\bar{\mu}_e^{c,v} - F_4 d\mu_4$$

y recordando (14):

$$d\gamma = \frac{q^M}{F} d\mu_i^{c,v} - \frac{q^M}{F} d\mu_i^{c,v} - F_3 d\mu_{j_1} - F_4 d\mu_4$$

que teniendo en cuenta (15), se transforma en:

$$d\gamma = -q^M dE - F_3 d\mu_{j_1} - F_4 d\mu_4 \quad (18)$$

Si el electrodo indicador hubiera sido reversible al anión hubiéramos obtenido:

$$d\gamma = -q^M dE - \Gamma_k d\mu_k - \Gamma_h d\mu_h$$

Sin embargo, la ecuación anterior posee una variable dependiente (recordemos que antes había tres, de las cuales, una eliminamos con la condición de electroneutralidad, y la otra desapareció automáticamente al trabajar con un metal puro) que podremos hacer desaparecer aplicando la relación de Gibbs-Duhem, $\sum_i d\mu_i = 0$, para el seno de la fase disolución ($X_i =$ fracción molar especie i seno disolución).

Así:

$$X_k d\mu_k + X_h d\mu_h = 0$$

por lo que sustituyendo en (18) el valor de μ_h

$$d\gamma = -q^M dE - \Gamma_k d\mu_k + \Gamma_k \frac{X_h}{X_k} d\mu_k$$

es decir:

$$d\gamma = -q^M dE + (\Gamma_k - \Gamma_k \frac{X_h}{X_k}) d\mu_k = -q^M dE - \Gamma_{k,h} d\mu_k$$

en donde:

$$\Gamma_{k,h} = \Gamma_k - \Gamma_k \frac{X_h}{X_k} \quad (19)$$

se conoce como exceso superficial relativo de la especie k con relación al disolvente h , y cuyo significado físico se comprende fácilmente mediante el siguiente razonamiento:

$$\text{Si } \Gamma_{k,h} = 0$$

$$\frac{\Gamma_k}{\Gamma_h} = \frac{X_k}{X_h}$$

lo que significa que la relación de concentraciones en la interfase (Γ_k/Γ_h) es idéntica a la existente en el seno de la disolución, es decir, que si ha habido adsorción de la especie k también la ha habido en igual magnitud de la especie h .

Un exceso superficial positivo de k implica que:

$$\frac{\Gamma_k}{\Gamma_h} > \frac{X_k}{X_h}$$

y uno negativo que:

$$\frac{\Gamma_k}{\Gamma_h} < \frac{X_k}{X_h}$$

Es decir, el exceso superficial relativo, $\Gamma_{k,h}$ no es una medida directa de la cantidad del componente k adsorbido, sino más bien una medida de la cantidad en la que la adsorción de k excede de la del componente de referencia h (disolvente en este caso).

Por tanto, repitiendo el concepto, $\Gamma_{k,h} = 0$ no implica la ausencia de adsorción de k sino que k y h son adsorbidas en la misma proporción. Un valor positivo de $\Gamma_{k,h}$ indica que la doble capa es relativamente más rica en el componente k que en el h , que lo que era el seno de la disolución, mientras uno negativo significa un empobrecimiento de k con relación a h en la interfase relacionada al seno de la disolución.

Debemos insistir, este concepto es fundamental, que si $\Gamma_{k,h}$ es positivo ello no implica necesariamente que la interfase se haya hecho más rica en k que el seno de la disolución, ya que ha podido haber una disminución de Γ_h (desorción de agua) que origine que, aunque Γ_k sea negativo, $\Gamma_{k,h}$ sea positivo.

Así, obtenemos como ecuaciones electrocapilares finales (a p y T constantes) para un electrodo indicador reversible al catión

$$d\gamma = -q^M dE^+ - \Gamma_{k,h} d\mu_k \quad (20)$$

y para un electrodo indicador reversible al anión

$$d\gamma = -q^M dE^- - \Gamma_{j,h} d\mu_j \quad (21)$$

SIGNIFICADOS FISICOS DE LA ECUACION ELECTROCAPILAR

Manteniendo constantes T , p y composición (μ), es fácil deducir que

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E^{\pm}}\right)_{T,p,\mu} = -q^M \quad (22)$$

relación que es conocida como ecuación de Lippmann y que expresa el hecho de que la pendiente de la curva electrocapilar, para un cierto valor de E_{\pm} , es igual a la densidad de carga de la fase metálica cambiada de signo o, lo que es idéntico, a la densidad de carga de la disolución.

Dadas las dificultades que presenta a veces la construcción de un electrodo indicador reversible a un ion, las curvas electrocapilares trazadas para una sola concentración pueden construirse con ayuda de un electrodo de referencia, ya que para estas disoluciones se cumple:

$$E^{\pm} = E_{ref} + \text{cte.}$$

y por tanto:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E^{\pm}}\right)_{T,p,\mu} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E_{ref}}\right)_{T,p,\mu} = -q^M$$

La Figura 2 muestra una curva electrocapilar típica para una interfase polarizada idealmente y constituida por un electrodo de Hg en contacto con un electrólito. Posee, aproximadamente, la forma de una parábola que varía marcadamente con la naturaleza del electrólito, siendo muy sensible a la naturaleza del anión y mucho menos a la del catión. El máximo, conocido como máximo electrocapilar, corresponde evidentemente a un estado con $q^M=0$; para potenciales más anódicos (más positivos) del correspondiente a $q^M=0$, aproximadamente $-0,5$ V vs. E.C.S., la superficie metálica está cargada positivamente y para valores más catódicos que $-0,5$ negativamente. Recuérdese que en la construcción habitual de estas curvas, los potenciales catódicos se colocan en sentido creciente (más negativo) hacia

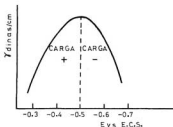


Figura 2

la izquierda y que por tanto la Figura 2 se halla dibujada en el segundo cuadrante. Puesto que $q \leq 0$ para $E \leq E_{mec}$, existirá atracción electrostática de aniones por el electrodo para $q > 0$ y de cationes para $q < 0$; es decir, la interfase estará más poblada de aniones (en ausencia de adsorción específica) que de cationes, para potenciales más anódicos que el del máximo electrocapilar (mec), mientras que para potenciales más catódicos sucederá el fenómeno inverso.

La presencia del mec puede explicarse por el hecho de que los iones que son atraídos hacia el electrodo sufren repulsión entre ellos, por lo que el trabajo necesario para expandir la interfase es más pequeño que en ausencia de interacciones electrostáticas con el electrodo ($q^M = 0$); por tanto γ aumentará cuando $|q^M|$ disminuya, presentando un máximo.

El potencial de este máximo, medido con respecto a un electrodo de referencia, es esencialmente el mismo para algunos electrolitos, mientras que, para otros, varía fuertemente. Veremos después que este salto está causado por la adsorción específica de iones, y que un desplazamiento del mec hacia potenciales catódicos indicará adsorción específica de aniones; una adsorción de cationes desplazará el mec hacia potenciales anódicos, mientras que la adsorción de especies neutras originará un aplazamiento en la zona del máximo.

Aunque quizás pareciera lógico que el potencial del máximo electrocapilar pudiera ser empleado como cero absoluto de potenciales (carga metálica cero), esta impresión es errónea pues aunque el metal no posea carga, y por tanto el potencial de Volta sea cero, existe siempre una capa de moléculas del disolvente (que poseen momento dipolar) colocada sobre la superficie metálica, lo que origina la aparición de un potencial superficial y, por tanto, un potencial de Galvani diferente de cero.

La escala de potenciales que toma como referencia el potencial del mec recibe el nombre de escala de potenciales racionales.

Aparte de la carga, la ecuación electrocapilar permite deducir el valor de los excesos superficiales relativos de aniones y cationes de electrolito.

Así de la ecuación (18) se deduce:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{\pm}}\right)_{T, p, z^+} = -\Gamma_{\pm, \pm}$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{\pm}}\right)_{T, p, z^-} = -\Gamma_{\pm, \mp}$$

Es decir, la derivada de la tensión superficial con respecto al potencial químico de la sal, permite el cálculo de exceso superficial relativo a T y p constantes, y permite el cálculo del exceso superficial del anión o del catión según se realice con la ayuda de un electrodo indicador reversible a catión o a anión.

Para el cálculo de estos excesos, es necesario construir curvas electrocapilares a diferente concentraciones de electrólito, para posteriormente, manteniendo E^2 constante representar γ vs. μ o γ vs. $RT \ln a_2^{\pm}$ (a_2^{\pm} = actividad iónica media) de cuya pendiente se obtiene el exceso superficial relativo del anión (E^-) o del catión (E^+).

Debemos aquí volver a señalar que el exceso superficial medido con relación a una superficie divisoria particular, es decir, definido según vimos por:

$$\Gamma_j = \frac{n_j - n_{j0}}{A}$$

no es accesible a una medida termodinámica ya que ésta, sólo produce el exceso superficial relativo Γ_{jA} .

EJEMPLO DE APLICACION DE LA ECUACION ELECTROCAPILAR

Ilustraremos la aplicación de las relaciones halladas en el párrafo anterior, estudiando el conjunto de curvas electrocapilares que se indican en la Figura 5 de la lección anterior, y que, experimentalmente, se obtienen midiendo γ con el electrómetro capilar y utilizando como electrodo indicador uno de $Hg/Br_2/Hg_2$ introducido en la disolución. En este caso el electrodo es reversible al anión Br^- .

La célula empleada en la medida sería:



y la diferencia de potencial medida $E = \phi^{Cu} - \phi^{Cu^+}$. La experiencia se realizará a T y p constantes.

La ecuación electrocapilar será:

$$d\gamma = -q^M dE - \Gamma_{K^+,h} d\mu_{K^+,h} \quad h = \text{agua}$$

lo cual demuestra que a un valor cte. de E^- una adsorción positiva del ion K^+ , es decir, un valor $\Gamma_{K^+,h} > 0$, originaría una disminución de γ al aumentar $\mu_{K^+,h}$ o sea, al aumentar la actividad de la sal.

Las curvas electrocapilares de la Figura 5 de la lección anterior indican una disminución de γ al aumentar la concentración de BrK para todos los valores de E^- , por lo que, evidentemente, del simple estudio de la curva se concluye que el ion potasio es adsorbido positivamente, con relación al agua, a todos los potenciales. Este hecho es algo sorprendente ya que sería natural suponer que, en la zona de potenciales anódicos con relación al del mec, es decir, en la zona en la $q^M > 0$, los iones K^+ serían repelidos de la interfase y su exceso superficial relativo sería menor que cero.

El valor de $\Gamma_{K^+,h}$ a cada E^- , puede calcularse fácilmente de la Figura 5 de la lección anterior, representando γ vs. $RT \ln a_2^{\pm}$ (a_2^{\pm} = actividad iónica media) a E^- constante y diferenciando gráficamente la curva obtenida.

una vez hallado el Γ_{K^+} el cálculo de Γ_{Br^-} es inmediato a partir del conocimiento de q^M , valor calculable de acuerdo con la expresión:

$$q^M = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T, \mu_{Br^-}}$$

mediante el empleo de la relación:

$$\Gamma_{K^+} - \Gamma_{Br^-} = - \frac{q^M}{F}$$

Los resultados experimentales obtenidos para una disolución de BrK 0,1 F se indican en la Figura 3, en la que ordenadas son $+F \cdot \Gamma_{K^+}$ y $-F \cdot \Gamma_{Br^-}$; esto es, las ordenadas indican los componentes de carga, incluyendo signo, del lado de la disolución de la doble capa, lo que es equivalente a la adsorción relativa de cada ion.

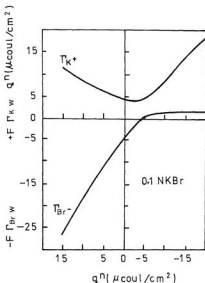


Figura 3

Si la interacción entre los iones y el mercurio fuera de naturaleza puramente coulombica, podría esperarse que en el mec, el exceso superficial de ambos iones debiera ser cero. Sin embargo, la Figura 3 demuestra que ambos iones están positivamente adsorbidos en el mec (naturalmente en cantidad igual).

Para valores positivos de q^M sería lógico suponer que los iones K^+ fueran repelidos de la superficie electródica, mientras que cabría esperar una atracción para los iones Br^- . La Figura 3 indica claramente la existencia de esa atracción para los iones Br^- pero también para los iones K^+ .

La única explicación que puede darse a este fenómeno es la adsorción específica de iones Br^- ; es decir, debe haber algún tipo de interacción entre Br^- y Hg que origine que el número de iones Br^- existentes en la doble capa sea superior al expresado mediante la sola intervención de fuerzas coulombicas. Esta cantidad superoequivalente (con respecto a q^M) de iones Br^- atrae una cantidad adicional de iones K^+ para mantener la electroneutralidad de la interfase, esto es, para lograr que $q^s = -q^M$.

Cuando q^M empieza a ser más positivo, la cantidad de Br^- adsorbido específicamente aumenta, y este aumento se refleja en un incremento de la adsorción positiva del ion K^+ .

Cuando q^M empieza a ser negativo, la adsorción específica del ion Br^- disminuye y, para un cierto valor de q^M , alcanza un valor cero y a partir de él (hacia $q^M < 0$) el exceso superficial relativo del ion Br^- es negativo, por lo que su correspondiente equivalente de carga empieza a ser positivo. No existe evidencia de la adsorción específica del ion K^+ excepto, posiblemente, a potenciales muy catódicos.

Contra todo lo dicho existe una objeción que debemos señalar. En realidad todo lo que podemos calcular experimentalmente es el exceso superficial relativo de un ion, por lo que cabe preguntarse si los valores observados de $\Gamma_{K^+,b}$ no son debidos a una adsorción positiva del K^+ sino más bien a una desorción del agua de la interfase.

Admitiendo como caso extremo que $\Gamma_{K^+,b} = 0$

$$\Gamma_{K^+,b} = - \left(\frac{C_{BrK}}{C_{agua}} \right) \Gamma_b$$

En el caso en estudio:

$$\frac{C_{BrK}}{C_{agua}} = \frac{0,1}{55,5}$$

por lo que

$$\Gamma_b = -555 \cdot \Gamma_{K^+,b}$$

De la figura 3, $F\Gamma_{K^+,b} = 4 \mu\text{coul/cm}^2$ por lo que:

$$\Gamma_b = \frac{-555 \cdot 4 \cdot 10^{-6}}{96500} = -2,3 \cdot 10^{-8} \text{ moles/cm}^2 = -1,4 \cdot 10^{16} \text{ moléculas/cm}^2$$

Un paquete compacto de moléculas de agua contiene $1,6 \cdot 10^{15}$ moléculas/cm², por lo que, para explicar la adsorción relativa observada del ion K^+ , deberíamos admitir la eliminación completa de las moléculas de agua de nueve capas de agua en la interfase, lo cual es imposible.

Por ello estamos obligados a admitir que la adsorción específica de iones Br^- no es un fenómeno aparente. Naturalmente es verdad que la desorción de agua pueda, y probablemente lo hace, tener lugar, pero no es capaz de explicar la adsorción superoequivalente de los iones.

CUADRO SINOPTICO

Ecuación de adsorción de Gibbs



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º Defina exceso superficial electrónico en una interfase de área A.

Respuesta: Está expresado por la relación:

$$\Gamma_e = \frac{n_e - n_{eG}}{A}$$

Es decir, es la diferencia entre el número de moles de electrones en la fase metálica real y el número de moles de electrones en la fase metálica de Gibbs.

2.º ¿Cuál será el trabajo de expansión de área en el sistema de Gibbs?

Respuesta: Cero, ya que en el sistema de Gibbs, por definición, no existe interfase.

3.º ¿Qué indica el que el exceso superficial relativo $\Gamma_{h,h'}$ sea mayor que cero?

Respuesta: Puesto que el exceso superficial relativo de la especie h frente al componente de referencia h' está expresado por la relación:

$$\Gamma_{h,h'} = \Gamma_h - \Gamma_h \frac{X_h}{X_{h'}}$$

un valor positivo de $\Gamma_{h,h'}$ indicará que h está adsorbido en la interfase en mayor proporción que h'; es decir, la relación de concentraciones en la interfase $\Gamma_h / \Gamma_{h'}$ es superior a la existente en el seno de la disolución.

EXAMEN

TEMA: ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS

1.º ¿Qué significa que el exceso superficial relativo $\Gamma_{v,k}$ sea igual a cero?

Respuesta: Que la relación de concentraciones en la interfase es idéntica a la existente en el seno de la disolución, ya que:

$$\Gamma_{k,k} - \Gamma_v - \Gamma_k \frac{x_k}{x_s} = 0 ; \frac{\Gamma_v}{\Gamma_k} = -\frac{x_k}{x_s}$$

Este resultado no indica que no exista adsorción positiva o negativa de h' sino que si la ha habido para este componente también ha existido para el otro.

2.º Si el exceso superficial relativo de la especie k , $\Gamma_{k,k}$, es negativo ¿cómo variará la tensión interfacial con un aumento de la concentración de la sal que contiene el anión k ? Admitir que el potencial permanece constante.

Respuesta: Teniendo en cuenta que:

$$d\gamma = -q^M dE^* - \Gamma_{k,k} d\mu_{jk}$$

a potencial constante

$$d\gamma = - \Gamma_{k,k} d\mu_{jk}$$

puesto que el potencial químico de la sal aumenta con la concentración y $\Gamma_{k,k}$ es negativo a un aumento de la concentración de la sal jk corresponderá a un aumento de la tensión interfacial.

3.º Puesto que en el máximo electrocapilar $q^M=0$, el potencial correspondiente a este punto ¿puede ser tomado como origen absoluto de potencial? ¿Es ello cierto?

Respuesta: No, es erróneo, pues aunque el metal no posea carga (por tanto el potencial de Volta será cero) existe siempre una capa de moléculas de disolvente (que poseen momento dipolar) colocadas sobre la superficie metálica que originan el nacimiento de un potencial superficial y por tanto el potencial de Galvani será diferente de cero.

TEMA III

ESTRUCTURA DE LA INTERFASE

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

IUPAC, *J. Am. Chem. Soc.* 9, 82 (1960) 5517.

R. Parsons, *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 1, J. O'M. Bockris Ed. Butterworths, London (1954) pp. 103-179

J. O'M. Bockris y A. K. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Vol. 2, Plenum Press (1970) pp. 640-679.

P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*. Wiley (1966)

D. M. Mohilner, *Electroanalytical Chemistry*. Vol. 1 cap. 5, Ed. A. Bard Merce! Dekker (1966).

INTRODUCCION

En esta lección intentamos esclarecer el problema estructural de la interfase detallando las teorías de Helmholtz-Perrin, Gouy-Chapman y Stern. Sin embargo, y dada la gran dificultad que supondría introducir todo el tratamiento estructural en una sola lección, hemos creído conveniente presentarlo en dos temas.

El tema se halla tratado en forma excelente en el texto de Mohlner y en forma muy pedagógica, pero con menor nivel, en el de Bockris (ver citas en las referencias bibliográficas).

TEORIAS ESTRUCTURALES DE LA INTERFASE

Tres son, en realidad, las teorías estructurales que han intentado describir la naturaleza de la interfase ya que las posteriores a Stern (exceptuando las aproximaciones estadísticas) son en realidad mejoras y perfeccionamientos de las anteriores. Por ello la única modificación que trataremos será la de Grahame.

Teoría de Helmholtz-Perrin

El tratamiento de Helmholtz-Perrin equipara la interfase con un condensador plano. Evidentemente es una teoría muy elemental pero de la que se pueden obtener si no datos experimentales si una aclaración conceptual del fenómeno.

Así, a partir de la ecuación de Lippmann:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{\mu, T, p} = -q_M$$

podemos deducir:

$$\int d\gamma = - \int q_M dE$$

que no es integrable si no se conoce la relación $q_M - E$, que evidentemente sólo podrá ser obtenida a partir de un razonamiento estructural de la interfase.

El primero de los modelos desarrollados fue el de Helmholtz-Perrin, quienes admitieron, como hemos dicho, que la interfase posee una estructura rígida de tipo condensador plano, es decir, admitieron que la doble capa en una interfase metal/disolución consiste en un exceso o defecto de electrones en el metal y una cantidad equivalente de iones de carga opuesta a una distancia d que dependerá del radio iónico; presupone por tanto la existencia de dos capas rígidas y de ahí proviene el nombre de doble capa para la interfase.

La diferencia de potencial entre placas para un condensador plano es:

$$E = \frac{d}{\epsilon} q^M \quad dE = \frac{d}{\epsilon} d q^M$$

por lo que:

$$\int d\gamma = \int \frac{d}{\epsilon} q^M d q^M$$

$$\gamma = -\frac{d}{\epsilon} \frac{q^{M+1}}{M+1} + \text{cte.}$$

El cálculo de la constante es inmediato haciendo $q_{\text{máx}} = 0$ (lo cual corresponde como sabemos a γ máximo)

$$\gamma = \gamma_{\text{máx.}} - \frac{d}{\epsilon} \frac{q^{M+1}}{M+1} = \gamma_{\text{máx.}} - \frac{\epsilon}{d} \frac{E^2}{2} \quad (1)$$

siendo por tanto la relación γ vs. E una parábola simétrica, hecho que nunca ocurre en una curva electrocapilar real.

La asimetría de esta curva tiene implicaciones importantes para la capacidad de la doble capa definida como:

$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right) = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)$$

y claramente para una parábola simétrica, C es independiente del potencial, así como q vs. E es una línea recta (Figura 1).

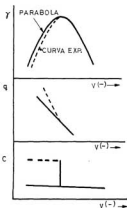


Figura 1. Gráficas γ vs. V ; q vs. V y C vs. V deducidas a partir de la ecuación electrocapilar.

Teoría de Gouy-Chapman

La teoría de Gouy-Chapman considera la existencia de una zona difusa (es decir, de una zona sin estructura rígida determinada) que abarca desde la superficie de electrodo hasta el seno de la disolución; que está en equilibrio electrostático y osmótico, y cuya concentración iónica (iones puntuales o sin dimensiones) obedece a una distribución de Boltzmann en la que el único trabajo efectuado es puramente electrostático (no existen interacciones químicas entre los iones).

En estas condiciones el trabajo eléctrico requerido para transportar un mol de iones de la especie i y carga z_i (incluyendo signo) desde el seno de la disolución a un punto x será:

$$z_i F (\phi_x - \phi_s)$$

ϕ_s = potencial interno de la disolución.

Si los iones obedecen a la ley de Boltzmann, la concentración a la distancia x será:

$$c_i(x) = c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} (\phi_x - \phi_s)\right) = c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right) \quad (2)$$

en donde $\phi = \phi_x - \phi_s$ para simplificar, y c_i^0 concentración de i en el seno de la disolución.

La densidad de carga por unidad de volumen será:

$$\rho(x) = \sum_i z_i F c_i(x) = \sum_i z_i F c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right) \quad (3)$$

De acuerdo con la teoría electrostática clásica la relación entre ϕ para un punto, en un medio dieléctrico isotrópico, y la densidad de carga $\rho(x)$ en ese punto, está proporcionada por la ecuación de Poisson:

$$\rho(x) = -\frac{d}{dx} \left(\epsilon \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (4)$$

que, para el caso en que ϵ no dependa del gradiente de potencial, se transforma en:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (5)$$

Dado el elevado campo existente en la interfase (10^7 Volts/cm) se produce el fenómeno de la saturación dieléctrica (disminución de ϵ) que, estrictamente hablando, debería ser considerada aunque la teoría original no haga uso de ello.

De esta forma:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \phi\right)$$

que integrada, teniendo en cuenta que:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = 2 \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \frac{d^2 \phi}{dx^2}$$

resulta:

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = + \frac{2RT}{\epsilon} \Sigma c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right) + \text{cte.}$$

Teniendo en cuenta que $\lim_{x \rightarrow -\infty} \left(\frac{d\phi}{dx}\right) = 0$ (el potencial eléctrico en el seno de la disolución es constante), y que para $x \rightarrow \infty$ $\phi_s - \phi_x = 0$ ya que $\phi_s = \phi_x$, resulta:

$$\text{cte.} = -\frac{2RT}{\epsilon} \Sigma c_i$$

por tanto:

$$\frac{d\phi}{dx} = \pm \left(\frac{2RT}{\epsilon}\right)^{1/2} (\Sigma c_i^0 (\exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right) - 1))^{1/2} \quad (6)$$

El signo $+$ ó $-$ debe ser elegido sobre la base de un razonamiento físico. Así, q^M debe ser anula-da por la adsorción no específica de iones de signo contrario en la zona interfacial. Los cationes tenderán a emigrar desde regiones de campo elevado hacia regiones de campo débil, mientras que los anio-nes lo harán en sentido contrario. Así, por ejemplo, si $q^M < 0$ $\phi < 0$ y $\frac{d\phi}{dx} < 0$ por lo que los cationes serán atraídos hacia, y los aniones repelidos de la zona interfacial. (Un breve repaso del concepto de potencial eléctrico y campo en un texto de electrostática le aclararán completamente el problema.) Por tanto, el signo debe ser elegido opuesto a q^M .

De acuerdo con la ley de Gauss la densidad de carga q^M está relacionada con el campo por:

$$q^M = -\epsilon \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=0} \quad (7)$$

Si la disolución contiene un solo electrólito $z-z$ ($z = z_+ = |z_-|$) con la ayuda de (6), (7) se transfor-ma en:

$$q^M = \pm (2RT\epsilon)^{1/2} (c^0)^{1/2} \left(\exp\left(\frac{zF\phi}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi\right) - 2 \right)$$

es decir, teniendo en cuenta que $(e^x + e^{-x} - 2)^{1/2} = e^{x/2} - e^{-x/2} = 2 \text{ sh } x/2$:

$$q^M = \pm (2RT\epsilon)^{1/2} (c^0)^{1/2} 2 \text{ sh } \frac{zF\phi}{2RT} = \pm (8RT\epsilon)^{1/2} (c^0)^{1/2} \text{ sh } \frac{zF\phi}{2RT} \quad (8)$$

que, a 25 °C, se transforma en:

$$q^M = 11,72(c^0)^{1/2} \text{ sh } (19,46 z\phi) \quad (9)$$

ya que q^M y ϕ tienen el mismo signo y, c^0 está expresada en mol/litro.

Capacidad diferencial y capacidad integral

Si las curvas electrocapilares fueran parábolas perfectas, las gráficas q_m vs. E deberían ser líneas rectas (Figura 1), aunque de hecho tales curvas se desvían de la linealidad (Figura 2)

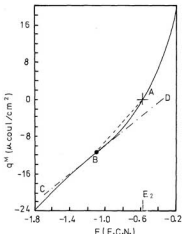


Figura 2. Relación q^M vs. E para una disolución de BrK O, 1 M. Adviértase que el eje de potenciales no corresponde con la representación clásica electroquímica de potenciales catódicos crecientes hacia la izquierda.

La pendiente de esta curva en un punto es la capacidad eléctrica de la interfase, es decir, como hemos visto en la primera pregunta

$$C = \left(\frac{\partial q^M}{\partial E} \right) (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$$

El cálculo de C puede hacerse en forma directa o bien a partir de la curva electrocapilar calculando la segunda derivada.

Una magnitud muy relacionada con la capacidad diferencial es la capacidad integral, K , de la doble capa que se define por la expresión:

$$K = q^M/E - E_2 \quad (10)$$

en donde E_2 = potencial del máximo electrocapilar ($q^M=0$)

Para cualquier punto de la curva q^M-E , Figura 2, K es igual a la pendiente de la cuerda trazada desde el punto de carga cero hasta el punto en cuestión.

Zona difusa y capacidad diferencial

Como sabemos, las curvas C vs. E muestran siempre una marcada dependencia con el potencial y con la especie presente en la disolución, Figuras 3 y 4. Así, en la Figura 3 se ve claramente que

cuando la concentración de FNa (electrolito que como veremos no presenta adsorción específica) disminuye, la capacidad varía apareciendo a partir de ciertas concentraciones un mínimo pronunciado que corresponde al máximo electrocapilar.

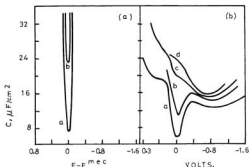


Figura 3. Variación de C con E (medido frente al meo) para disoluciones de FNa (sin adsorción específica): a) $10^{-3}M$, b) $10^{-2}M$, c) $10^{-1}M$, d) $1M$. Parte a) capacidad teórica de la zona difusa. Parte b) la capacidad total experimental.

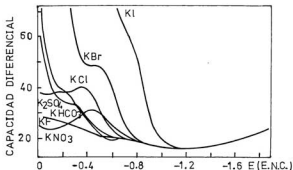


Figura 4. Variación de C con E para diferentes electrolitos adsorbidos específicamente (anión) con excepción del FK. Concentración $0,1M$ en todos los casos.

La teoría de Gouy, en la que sólo existe zona difusa, permite calcular la función $C(\phi)$ según el siguiente razonamiento: Puesto que q^M está dado por (8) y $C = \left(\frac{\partial q^M}{\partial \phi}\right)$, se deduce directamente que (para un electrolito $z - z$):

$$C = \left(\frac{2z^2F^2 \epsilon c^0}{RT}\right)^{1/2} \cosh \frac{zF\phi}{2RT} \quad (11)$$

que, a 25° C y para disolución acuosa, se transforma en:

$$C = 228,5 \times (c^0)^{1/2} \cosh (19,462\phi) \quad (12)$$

lo que indica que la capacidad es función del potencial según la expresión coseno hiperbólico, cuya gráfica recuerda la de una parábola con vértice hacia abajo y que evidentemente, como se ve en la Figura 3 (b), sólo se cumple en el entorno del mec. Lógicamente ello es debido a que en esta zona las interacciones entre q^M y disolución serán pequeñas y, por tanto, la admisión de Gouy de que la interfase posee una estructura difusa se cumple con mayor aproximación.

Vemos pues que la teoría estructural de Gouy-Chapman sólo es aplicable en el entorno del mec. ya que sólo en este entorno existe acuerdo experiencia-teoría.

Teoría de Stern

Stern mejora el tratamiento de Gouy-Chapman admitiendo que, si bien es verdad que a una cierta distancia del electrodo la estructura de la interfase debe ser difusa, en las proximidades de la superficie metálica la interacción carga metálica-disolución (iones) debe ser lo suficiente fuerte como para originar una estructura rígida.

Es decir, Stern combina las teorías de Helmholtz y Gouy admitiendo que la zona interfacial está compuesta por dos estructuras diferentes: una estructura rígida, análoga en cierto modo a la de Helmholtz, y otra difusa o de Gouy.

Es de señalar, por tanto, que la teoría de Stern no invalida a la de Gouy, es más, en aquella zona interfacial en la que exista estructura difusa se seguirían cumpliendo las expresiones obtenidas basándose en los razonamientos de Gouy.

Únicamente habrá que hacer una pequeña salvedad. Puesto que Stern admite una zona rígida comprendida entre el plano OHP y la superficie metálica y una zona difusa que abarca desde el plano OHP hasta el seno de la disolución, todas las expresiones de Gouy deberán sufrir una corrección respecto al origen de distancias.

Por ejemplo, el potencial ϕ no se considera desde $x = 0$ (superficie metálica) sino desde $x = x_2$ (x_2 distancia del plano OHP a la superficie metálica).

Por ello, las fórmulas sufren la variación de particularizar x , no a 0, sino a x_2 .

Así por ejemplo:

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_2} = \pm \left(\frac{2RT}{\epsilon}\right)^{1/2} \left[\sum c_i^0 \left(\exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right) - 1 \right) \right]^{1/2}$$

$$q^M = \pm (2RT\epsilon)^{1/2} \left[\sum c_i^0 \left(\exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right) - 1 \right) \right]^{1/2}$$

Quizás ahora sea el momento oportuno de indicar algunos conceptos de la teoría de Grahame. Este autor, aparte de otros razonamientos, generaliza las expresiones de la teoría de Gouy-Chapman-Stern, para el caso de la existencia de adsorción específica originadora de una carga q^i , lo cual no había sido tratado por las teorías precedentes. Además, la presencia o ausencia de adsorción específica modifica la distribución de potencial en la interfase. Figuras 5 y 6.

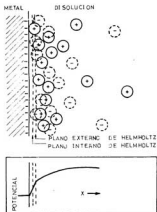


Figura 5. Estructura de la doble capa sin adsorción específica para $q^M < 0$. Los círculos a trazos indican aniones repelidos de la superficie electroda. No existe plano IHIP real y no se dibujan las moléculas de disolvente. La figura inferior es la gráfica ϕ vs. x tomando como referencia ϕ_0 (potencial interno seno disolución).

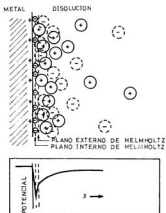


Figura 6. Estructura de la doble capa con adsorción aniónica específica para $q^M > 0$. Los círculos a trazos indican aniones repelidos de la zona difusa. La Figura inferior es la gráfica ϕ vs. x tomando como referencia ϕ_0 .

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º ¿Por qué se introduce el concepto de capacidad diferencial para la capacidad de una interfase?

Respuesta: Porque la capacidad varía con el potencial y por tanto no es la capacidad de un condensador clásico.

2.º Si la capacidad en una zona de potencial es constante, ¿qué se podría deducir de la estructura?

Respuesta: Que en esa zona existe, en primera aproximación, una estructura de interfase descrita por la teoría de Helmholtz.

3.º Deduzca la relación γ vs. E para la estructura de Helmholtz.

Respuesta: La solución, en la cuarta pregunta del tema.

4.º En ausencia de adsorción específica, un aumento de la temperatura ¿favorecerá el cumplimiento de las aproximaciones de Gouy?

Respuesta: El razonamiento de Gouy se basa en la admisión de una estructura difusa en la disolución que lógicamente se verá favorecida por un aumento de la energía térmica. Por tanto un aumento de la temperatura deberá favorecer el cumplimiento de la teoría de Gouy.

5.º Calcular la densidad de carga q^M y la capacidad diferencial en función del potencial a partir de los datos de la Tabla siguiente:

Interfase Hg/CICs IM

diferencia de potencial vs. E.C.S. (mV)	γ en dinas cm^{-2}
0	345
-200	397,1
-400	418,7
-500	422,6
-600	422,9
-700	419,9

diferencia de potencial vs. E.C.S. (mV)	γ en dinas cm^{-1}
-800	414,1
-1.000	395,1
-1.200	369,2

Respuesta: q^M se calcula a partir de la pendiente de la curva electrocapilar para cada valor de E.

Puesto que V está en voltios y γ en dinas cm^{-1} q^M aparece en dinas cm^{-1} volt $^{-1}$ cuyo factor de conversión es 10^{-7} coul. cm^{-2} .

Así por ejemplo, para -600 mV q^M es aproximadamente $-1,1 \mu$ coul. cm^{-2} .

Ver Figura 7.

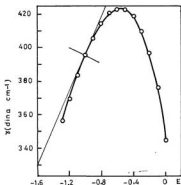


Figura 7.— Cálculo de q^M para una disolución 0,1M en C.C.S.

De la gráfica de la Figura 8 se puede calcular la capacidad a partir del valor de la pendiente para cada punto. Así, para -600 mV C es $32,5 \mu\text{F cm}^{-2}$

6.º ¿Cuál sería la gráfica γ vs. E para una interfase cuya gráfica q^M vs. E es la Figura 9?

Respuesta: Puesto que el tramo $E_0 - E_1$ es lineal deberá corresponder a una rama parabólica en γ vs. E.

El tramo $E_1 - E_2$ lineal de pendiente cero será un tramo lineal horizontal ($\gamma = \text{constante} = \gamma_{\text{max}}$) colocado en la zona del mec.

El tramo lineal $E_2 - E_3$ paralelo a $E_0 - E_1$ corresponderá a una parábola de la misma ecuación que la de $E_0 - E_1$.

La generalización es fácil de hacer y consiste simplemente en la sustitución de q^M por el término $q^M + q$ en todas las fórmulas de Gouy.

Así por ejemplo, para el caso de adsorción específica:

$$q^M + q = \pm (2RT\epsilon)^{1/2} (\sum c_i^0 (\exp\left(-\frac{z_i F \phi_2}{RT}\right) - 1))^{1/2}$$

Volviéndonos a centrar en la teoría de Stern, si ϕ_M es el potencial interno de la zona metálica, ϕ_{s2} el del plano OHP ($\phi_2 = \phi_{s2} - \phi_s$), y ϕ_s el del seno de la disolución, $\Delta\phi$ (ddp total en la interfase) puede expresarse por:

$$\Delta\phi = \phi_M - \phi_s = (\phi_M - \phi_{s2}) + (\phi_{s2} - \phi_s)$$

diferenciando con respecto a q^M

$$\frac{\partial \Delta\phi}{\partial q^M} = \frac{\partial (\phi_M - \phi_{s2})}{\partial q^M} + \frac{\partial (\phi_{s2} - \phi_s)}{\partial q^M}$$

Experimentalmente, la variable medida es la diferencia de potencial E y no $\Delta\phi$, es decir, la diferencia de potencial medida con ayuda de un electrodo de referencia:

$$E = (\phi_{C_{ref}} - \phi_M) + (\phi_M - \phi_s) + (\phi_s - \phi_{M'}) - (\phi_{M'} - \phi_{C_{ref}})$$

sin embargo, lógicamente se cumple:

$$\frac{\partial E}{\partial q^M} = \frac{\partial \Delta\phi}{\partial q^M} = \frac{\partial (\phi_M - \phi_s)}{\partial q^M}$$

y por tanto:

$$\frac{\partial E}{\partial q^M} = \frac{1}{C} = \frac{\partial (\phi_M - \phi_{s2})}{\partial q^M} + \frac{\partial (\phi_{s2} - \phi_s)}{\partial q^M}$$

Cada término del lado derecho de esta expresión tiene las dimensiones inversas de una capacidad, por lo que podemos admitir que la interfase se comporta como una asociación de condensadores en serie:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C^d} \quad (13)$$

C_T = capacidad total; C_1 = capacidad de la zona rígida de Helmholtz, y C^d = capacidad de la zona difusa.

APENDICE

La permitividad de un dieléctrico, ϵ , está relacionada con la constante dieléctrica K_D (sin dimensiones) por:

$$\epsilon = K_D \cdot \epsilon_0$$

en donde ϵ_0 = permitividad del vacío = $8,8 \cdot 10^{-12}$ coul² new⁻¹ m² o far.m⁻¹ en el sistema MKS racionalizado.

En nuestro razonamiento hemos empleado el sistema racionalizado en el cual la ley de Coulomb se expresa por:

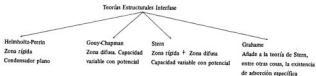
$$F = \frac{q q'}{4\pi \epsilon r^2}$$

El factor 4π se introduce en esta expresión para evitar su aparición en otras ecuaciones tales como la de Poisson y Gauss.

Debemos advertir que en el tratamiento que hace Bockris en su texto se emplea el sistema no racionalizado, por lo que en la ecuación de Poisson, de Gauss y en el tratamiento de Helmholtz, aparece el factor 4π , hecho que en nuestro razonamiento se ha evitado.

Sin embargo debemos señalar que en ambos sistemas el valor de K_D es el mismo.

CUADRO SINOPTICO



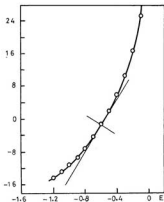


Figura 8.- Gráfica q^M vs. E y cálculo de C para el caso anterior.

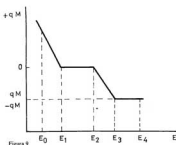


Figura 9

El tramo lineal $E_3 - E_4$ de pendiente cero situado a q^M , corresponderá a un tramo lineal y vs. E de pendiente q^M . Por tanto la gráfica será la de la Figura 10.

7.º ¿Qué magnitudes pueden influir sobre la estructura de la interfase?

Respuesta: Entre las fundamentales están:

Concentración; un aumento de la concentración favorece la formación de una estructura rígida ya que, para electrólito z-z

$$C^d = 228,5 z (c^*)^{1/2} \cosh (19,46 z \phi)$$

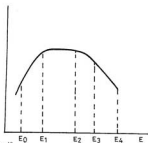


Figura 10

por tanto como C^d aumenta al hacerlo c^d y, como según la teoría de Stern:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_R} + \frac{1}{C^d}$$

si $\frac{1}{C^d} \ll \frac{1}{C_R}$ la estructura será rígida o de Helmholtz.

Si c^d disminuye de forma que $\frac{1}{C^d} \gg \frac{1}{C_R}$ la estructura será tipo difuso o de Gouy.

Carga o potencial; un aumento de la carga q^M (o potencial) originará una mayor interacción entre q^M y los iones de la disolución, por lo que se formará con mayor facilidad una estructura rígida.

Temperatura; un aumento de la temperatura favorece la agitación térmica y por tanto la estructura difusa.

EXAMEN

TEMA: TEORIA ESTRUCTURAL DE GOUY-CHAPMANN

1.º Admitiendo una estructura de Helmholtz, ¿cómo influye en la capacidad un aumento en la constante dieléctrica del disolvente y en el radio iónico hidratado del ion que forma la interfase?

Respuesta: Puesto que:

$$\gamma = \gamma_{\text{max}} + \frac{\epsilon}{d} \frac{V^2}{2}$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right) = \frac{\epsilon}{d} V \quad C = \frac{\epsilon}{4\pi d}$$

Un aumento de ϵ ($\epsilon = \epsilon_0 K_D$, $K_D = \text{constante dieléctrica}$) hace aumentar la capacidad y un aumento del radio iónico (d) la disminuirá.

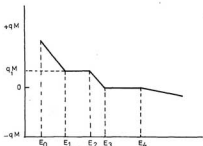
2.º ¿Qué aproximaciones se introducen en la teoría de Gouy?

Respuesta: Entre las más importantes:

1. Independencia entre ϵ y campo eléctrico
 2. Iones puntuales
 3. No existe interacción química entre iones ni entre ion-disolvente
 4. La concentración de iones sigue una distribución de Boltzmann.
- 3.º ¿Por qué la expresión de Gouy para la capacidad diferencial $C = 228,5z \epsilon_0 \beta_1 \cosh(19,46 z \phi)$ sólo se cumple en el entorno del cero electrocapilar?

Respuesta: La teoría de Gouy admite únicamente una estructura difusa, lo que se cumplirá con mayor exactitud cuando la interacción entre la carga metálica y la disolución sea pequeña, lo cual ocurrirá para $q^M \approx 0$, es decir, en el entorno del mec.

4.º ¿Cuál sería la gráfica cualitativa q^M vs. E para una interfase cuya γ vs. E es la de la Figura 11? Sólo hace falta dibujar aproximadamente la forma geométrica comprendida entre los potenciales.



Respuesta:

Figura 11

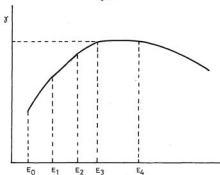


Figura 12

Rama E_0-E_1 : rama parabólica

Rama E_1-E_2 : tramo lineal pendiente q_1^M

Rama E_2-E_3 : rama parabólica de idéntica ecuación a la E_0-E_1

Rama E_3-E_4 : tramo lineal pendiente cero

Rama E_4-E_5 : rama parabólica diferente (más inclinada) a las anteriores.

5.º ¿Cómo afecta una variación de la concentración a la estructura de la interfase según la teoría de Stern?

Respuesta: Puesto que Stern admite que la interfase está formada por una zona rígida de Helmholtz y una difusa de Gouy, siendo la primera independiente de la concentración y la segunda variable con ella según la expresión:

$$C = K_1 (c^0)^{1/2} \cosh (K_2 \phi)$$

un aumento (disminución) de la concentración del electrolito hará aumentar (disminuir) la capacidad de la zona difusa de Gouy.

Así, si la capacidad es:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}$$

y C_G aumenta de tal forma que $\frac{1}{C_G} \ll \frac{1}{C_H}$ evidentemente la estructura se convertirá en una zona rígida de Helmholtz.

Si C_G disminuye, $\frac{1}{C_G} \gg \frac{1}{C_H}$, y la estructura interfacial corresponderá a una zona difusa.

6.ª ¿Cuál es la relación, en la teoría estructural de Helmholtz, entre γ y E ?

Respuesta: Al admitir una estructura correspondiente eléctricamente a un condensador plano se cumplirá:

$$E = -\frac{d}{\epsilon} q^M$$

por tanto:

$$dE = -\frac{d}{\epsilon} dq^M$$

Según Lipmann

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T, p, T, \sigma} = -q^M$$

$$\int d\gamma = -\int \frac{d}{\epsilon} q^M dq^M \quad \text{para } q^M = 0 \quad \gamma = \gamma_{\max.}$$

$$\gamma = \gamma_{\max.} - \frac{d}{\epsilon} \frac{q^{M2}}{2} = \gamma_{\max.} - \frac{\epsilon E^2}{2}$$

TEMA IV

ESTRUCTURA DE LA INTERFASE (continuación)

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

IUPAC, *J. Am. Chem. Soc.* 9, 82 (1960) 5517.

R. Parsons, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 1, J. O'M. Bockris Ed. Butterworths, London (1954), pp. 103-179.

J. O'M. Bockris y A. K. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press (1970), pp. 640-679.

P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley (1966).

D. M. Mohilner, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 1, cap. 5, Ed. A. Bard. Marcel Dekker (1966).

INTRODUCCION

En esta lección continuamos el tratamiento estructural de la interfase y calculamos magnitudes fundamentales tales como ϕ_1 , ϕ_2 , espesor efectivo de la zona difusa, etc.

Conocidos los resultados termodinámicos (lección 2), y los obtenidos estructuralmente (lección actual), podremos estudiar su coincidencia para, en caso contrario, desechar la teoría estructural aplicada y utilizar otra, puesto que, como es natural, admitimos que los resultados termodinámicos son exactos dado que no se hizo ninguna aproximación en su cálculo.

Como último aspecto del tema efectuamos un estudio crítico de la validez de la teoría de Gouy-Chapmann-Stern señalando sus defectos más acusados.

POTENCIAL ϕ_2 Y SU VARIACION CON E

Como habíamos visto en la lección anterior y aplicando la teoría de Stern (es decir, existe zona rígida y zona difusa y el límite de esta última es x_2), la variación de la diferencia de potencial $\phi_{(x_2)} - \phi_1$, estaba expresada por (para electrólito z-z):

$$q^M = (8RT\epsilon)^{1/2} (c^\sigma)^{1/2} \operatorname{sh} \left(z \frac{F(\phi_{x_2} - \phi_1)}{2RT} \right)$$

o, lo que es lo mismo:

$$q^M = (8RT\epsilon)^{1/2} (c^\sigma)^{1/2} \operatorname{sh} \left(z \frac{F\phi_2}{2RT} \right)$$

ya que:

$$\phi_2 = \phi_{x_2} - \phi_1 = \text{diferencia de potencial entre el plano OHP y el seno de la disolución.}$$

Puesto que, en realidad, la magnitud mensurable es q^M , es más conveniente expresar la relación anterior por:

$$\phi_2 = \frac{2RT}{zF} \operatorname{arg sh} \frac{q^M}{(8RT\epsilon c^\sigma)^{1/2}} \quad (1)$$

que, según la teoría de Grahame, la presencia de adsorción específica transforma en:

$$\phi_2 = \frac{2RT}{zF} \operatorname{arg sh} \frac{q^M + q_1}{(8RT\epsilon c^\sigma)^{1/2}} \quad (2)$$

Por tanto, la determinación de la dependencia entre ϕ_2 y E exige el conocimiento experimental de q^M en función de E.

Para un electrodo metálico idealmente no polarizable, el cálculo de q^M es inmediato a partir de la curva electrocapilar. Una vez conocida la relación q^M -E, la obtención del valor de ϕ_2 para cada E es una cuestión trivial.

En la Figura 1 se muestra la variación de ϕ_2 con E para un sistema en el que no exista adsorción.

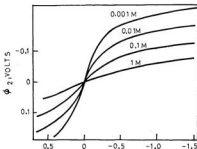


Figura 1. Variación de ϕ_2 con el potencial para un sistema sin adsorción específica. La escala de potenciales (abscisas) son E-E_{ref}.

Este potencial ϕ_2 es de importancia fundamental en cinética electroquímica. Siendo el causante de los fenómenos electrocinéticos tales como potencial de flujo, electroforesis, etc.

Además, y como veremos en lecciones posteriores, es un potencial que no interviene en la reacción de transferencia y, por tanto, no es un potencial "activo" electródicamente, teniendo que descontarse de la diferencia de potencial aplicada a la interfase.

Juega además un papel fundamental en la determinación de la concentración iónica en la OHP, concentración de la que depende la velocidad de reacción.

Así, admitiendo la distribución de Boltzmann para la concentración iónica:

$$c_1^{OHP} = c_1^* \exp \left(- \frac{z_1 F \phi_2}{RT} \right) \quad (3)$$

c_1^* = concentración seno de la disolución.

la existencia de un potencial ϕ_2 de $-0,059$ voltios (que no es un valor muy irrazonable como se puede ver en la Figura 1), altera la concentración de un catión divalente en la forma:

$$\log \left(\frac{c_1^{OHP}}{c_1^*} \right) = \frac{2 \times 0,059}{0,059} = 2$$

$$c_1^{OHP} = 100 c_1^*$$

Es decir, la concentración en el plano OHP es γ veces superior a la concentración en el seno de la disolución, lo que evidentemente puede explicar algunas de las anomalías existentes en los resultados experimentales.

Así, en un sistema no tamponado, para el mismo valor de ϕ_2 , el pH de la interfase es una unidad menor que el pH en el seno de la disolución. Por ello un sistema ácido-base puede poseer la forma ácida en la zona interfacial y la forma básica en el seno de la disolución (que es la concentración mensurable analíticamente).

VARIACION DEL POTENCIAL ϕ_1 CON LA DISTANCIA AL ELECTRODO

Puesto que hemos calculado la variación del campo con la distancia según la expresión (electrolito $z:z$):

$$\frac{d\phi}{dx} = - \left(\frac{8RT}{\epsilon} \right)^{1/2} (c^0)^{1/2} \operatorname{sh} \frac{zF\phi}{2RT}$$

la obtención de la función $\phi(x)$ se reduce a integrar, dentro de los límites convenientes, la expresión anterior.

Puesto que, en el caso general, la interfase estará compuesta por una zona rígida y una difusa, la variación de potencial existente entre el metal y el seno de la disolución estará formada por la variación de potencial en la zona rígida (variación de potencial lineal, ver Figura 5 de la lección anterior) y la variación de potencial en la zona difusa, que es la que queremos calcular.

Así, la ecuación que vamos a calcular sólo es válida para $x > x_2$, en donde x_2 es la distancia del plano OHP a la superficie metálica. Igualmente hemos escogido el signo (-) puesto que campo y carga deben tener signo opuesto.

Enfocado el problema de esta forma es conveniente hacer el cambio $x' = x - x_2$, con lo que se obtendrá:

$$\int_0^{x'} dx' = - \left(\frac{\epsilon}{8RT} \right)^{1/2} \int_{\phi_2}^{\phi(x')} \operatorname{csch} \frac{zF\phi}{2RT} d\phi$$

teniendo en cuenta que:

$$\int \operatorname{csch} \theta d\theta = \ln \left(\operatorname{tgh} \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) + \text{cte.}$$

se obtiene:

$$\phi(x') = \pm \frac{4RT}{zF} \operatorname{argtgh} \left(\operatorname{tgh} \left(\frac{zF\phi_2}{4RT} \right), e^{kx'} \right)$$

en donde:

$$\frac{1}{K} = \left(\frac{\epsilon RT}{2z^2 F^2 c^0} \right)^{1/2} \text{ o factor de Debye-Hückel.} \quad (4)$$

La ecuación anterior proporciona el potencial dentro de la zona difusa en función de x' (distancia al plano OHP) y de ϕ_2 .

Para distancias elevadas del plano OHP, la ecuación se puede aproximar a:

$$\phi(x') = \pm \frac{4RT}{zF} \left(\operatorname{tanh} \left(\frac{zF\phi_2}{4RT} \right) e^{-\kappa x'} \right) \quad (5)$$

ya que para $\theta \ll 1$, $\operatorname{argtanh} \theta \approx \theta$

Esto indica, que a partir de cierta distancia de la OHP, el potencial disminuye exponencialmente con x' .

Además, si hacemos la suposición de que ϕ_2 es pequeño:

$$\operatorname{tanh} \theta \approx \theta \quad \text{para } \theta \ll 1$$

es decir:

$$\phi(x') = \phi_2 e^{-\kappa x'} \quad (6)$$

en donde:

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon RT}{2z^2 F^2 c^0} \right)^{1/2}$$

ESPOSOR EFECTIVO DE LA ZONA DIFUSA

La ecuación anterior es válida para calcular aproximadamente el espesor de la capa difusa que, puesto que será muy superior al de la zona rígida, puede ser considerado como el espesor efectivo de la interfase.

Así, si admitimos que la anchura de la interfase corresponde al espesor x' en el que se produce el 99,99% de la caída de potencial de la zona difusa, podremos escribir:

$$\frac{\phi^{99,99}}{\phi_2} = 0,0001 = e^{-\kappa \tau}$$

en donde τ = anchura de la interfase.

Por tanto:

$$\tau = -\ln 10^{-4} / \kappa = 9,2 \text{ K} \quad (7)$$

que para 25°C y electrólito z-z se convierte en:

$$\tau = \frac{2,8 \cdot 10^{-7}}{z(c^0)^{1/2}} \text{ (cm)} \quad (8)$$

expresándose c^0 en concentración molar.

Las anchuras típicas de la interfase varían, para electrólitos uni-univalentes, desde $2,8 \cdot 10^{-4}$ cm (conc. 10^{-4} M) a $8,8 \cdot 10^{-7}$ cm (conc. 10^{-6} M).

Una conclusión importante que se deriva de estas magnitudes, es que el espesor efectivo de la capa difusa es casi siempre despreciable en relación con el espesor de la capa de difusión (concepto que estudiaremos en lecciones posteriores), por lo que aquella podrá ser despreciada, generalmente, para la resolución de los problemas de transferencia de masa.

CALCULO DE LOS COMPONENTES DE CARGA q_d^+ y q_d^- DE LA INTERFASE

La concentración en la zona difusa de la interfase está dada por la ecuación:

$$c_i(x) = c_i^0 \exp \left[-\frac{z_i F}{RT} (\phi(x) - \phi_s) \right]$$

Por tanto, el exceso en el número de moles por cm^3 de la especie iónica i a cualquier distancia ($x' = x - x_2$) de la OHP será:

$$c_i(x') - c_i^0 = c_i^0 \left[\exp \left(\frac{z_i F}{RT} \phi(x') - 1 \right) \right]$$

Si el ion no está específicamente adsorbido, su exceso superficial en la zona difusa puede calcularse fácilmente integrando la expresión anterior desde la OHP ($x' = 0$) hasta el seno de la disolución ($x \rightarrow \infty$)

$${}^d J_i^{\text{OHP}} = c_i^0 \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{z_i F}{RT} \phi(x') - 1 \right) dx' \quad (9)$$

La contribución catiónica y aniónica a la carga de la zona difusa de la interfase, q_d^+ y q_d^- , será:

$$q_d^+ = z_+ F {}^d J_+^{\text{OHP}}$$

$$q_d^- = z_- F {}^d J_-^{\text{OHP}}$$

El cálculo de la integral (9) puede realizarse fácilmente (ver texto de Mohilner) para un electrólito $z-z$ y conduce a los valores:

$${}^d J_+^{\text{OHP}} = (zF)^{-1} (2RT\epsilon c^0)^{1/2} \left(\exp \left(-\frac{zF\phi_s}{2RT} \right) - 1 \right)$$

$$q_d^+ = (2RT\epsilon c^0)^{1/2} \left(\exp \left(-\frac{zF\phi_s}{2RT} \right) - 1 \right)$$

$${}^d J_-^{\text{OHP}} = (zF)^{-1} (2RT\epsilon c^0)^{1/2} \left(\exp \left(\frac{zF\phi_s}{2RT} \right) - 1 \right)$$

$$q_d^- = - (2RT\epsilon c^0)^{1/2} \left(\exp \left(\frac{zF\phi_s}{2RT} \right) - 1 \right)$$

VALIDEZ DE LA TEORIA DE GOUY-CHAPMAN-STEM

La teoría inicial de Gouy-Chapman modificada por Stern ha demostrado ser una primera aproximación muy útil cuya mejora presenta grandes dificultades.

A pesar de ello podemos destacar cuatro defectos importantes:

- a) Utilización de la distribución de Boltzmann
- b) Desprecio de la saturación dieléctrica
- c) Admisión de que el plano OHP es idéntico para todos los iones a pesar de su tamaño distinto.
- d) Desprecia la probable formación de pares iónicos

Brevemente comentaremos algunos de los apartados.

a) Postulado de distribución de Boltzmann. La aplicación del postulado de Boltzmann es consecuencia de la aceptación por Gouy-Chapman de que los iones son puntuales. Así, con esta exigencia puntual, puede admitirse que no existe interacción de tipo diferente a la electrostática. En realidad, los iones ocupan un volumen finito y son polarizables, por lo que el trabajo de trasladar un ion desde el seno de la disolución a la interfase, no es puramente un trabajo simple de interacción electrostática carga-campo sino que debe incluir términos más complejos.

b) Saturación dieléctrica. La teoría de Gouy-Chapman admite implícitamente que ϵ , permitividad del dieléctrico (ver apéndice lección anterior), es independiente del campo existente en la doble capa.

A este respecto Grahame indica que debido al elevado campo existente en la interfase (10^7 volts/cm) ϵ debe cambiar acusadamente.

En la Figura (4) de la primera lección se indica el valor de la constante dieléctrica admitida para la primera zona de moléculas de agua, para la segunda y para el seno de la disolución.

Lógicamente una teoría más elaborada debería tener en cuenta este fenómeno.

c) Localización del plano OHP. Uno de los defectos obvios de la teoría de Gouy-Chapman-Stern es la aceptación implícita de que el plano OHP es válido para todos los iones. De hecho, un ion pequeño solvatado será capaz de aproximarse más a la superficie del electrodo que uno mayor.

Esta corrección ha sido tenida en cuenta por diferentes autores (Joshi y Parsons, entre otros) que han modificado la teoría logrando una mayor concordancia con los resultados experimentales.

d) Asociación iónica. En tanto en cuanto pueda existir la formación de pares iónicos en la disolución o en la zona difusa, la teoría de Gouy-Chapman-Stern deberá ser modificada, ya que un par iónico, tal como CIBa^+ , será atraído o repelido en la zona difusa menos que un ion cargado doblemente.

Diferentes investigadores han indicado que la formación de pares iónicos podría ser la causa de discrepancia entre los datos experimentales y los teóricos.

CALCULO DE LA ADSORCION IONICA ESPECIFICA

De acuerdo con Grahame, la adsorción iónica específica existe cuando los iones pueden interaccionar tan fuertemente con el metal que pierden, o al menos modifican, su esfera de solvatación y se fijan sobre el metal.

Normalmente, la adsorción específica varía con el potencial, y, así, se admite que en el punto de carga cero existirá adsorción específica si el exceso superficial relativo catiónico o aniónico es positivo. A potenciales más anódicos (más positivos) que el punto de carga cero ($q^M > 0$) un exceso superficial relativo del catión indicará adsorción específica catiónica. A potenciales más catódicos (más negativos) que el potencial del mec ($q^M < 0$) existirá adsorción específica si el exceso superficial relativo aniónico es mayor que cero.

Ya que en punto de carga cero debe cumplirse que, $q^+ = q^- = 0$, la suma de todos los excesos superficiales iónicos debe ser cero. Por ello frecuentemente se dice, no que tal o cual ión se adsorbe específicamente, sino que es la sal la que se adsorbe específicamente aunque, normalmente, es sólo uno de los iones (generalmente el anión) el que está adsorbido en la zona interna y el otro (catión), se introduce en la zona difusa para contrarrestar la carga aniónica.

Por ello, un exceso superficial positivo de un catión no suele significar que el catión esté adsorbido en la zona interna, sino que más bien indica el hecho de que el anión adsorbido atrae cationes para mantener la electroneutralidad de la interfase.

Otra definición de la adsorción específica es la basada en el tratamiento estructural. Con arreglo a ella se admite que existe adsorción específica si los datos experimentales no pueden ser explicados con arreglo a la teoría de Gouy-Chapman.

El cálculo de la cantidad de adsorción específica exige admitir en primer lugar que el exceso superficial relativo $\Gamma_{+,k}^*$ (h* componente de referencia) y el exceso medido en la OHP (exceso calculado según la teoría de Gouy-Chapman) son idénticos, hecho que a veces no es cierto pero que nosotros admitiremos como hipótesis de trabajo (A este respecto remitimos al texto de Moháner).

Además es necesario suponer que sólo una especie (normalmente el anión) es la adsorbida específicamente.

Admitidas estas aproximaciones el cálculo es inmediato:

Así, a partir de las curvas electrocapilares a diferentes concentraciones, se puede calcular q^+ , q_+ (componente aniónica de la carga de la interfase) y q_- (componente catiónica de la carga de la interfase).

Puesto que, como dijimos, el catión no está adsorbido específicamente, q_+ es en realidad la carga de la zona difusa de la interfase, q_d^+ , que, según la teoría de Gouy-Chapman, está relacionada con ϕ_2 por la expresión:

$$q_d^+ = (2RT/c^*)^{1/2} \left(\exp\left(-\frac{zF\phi_2}{2RT}\right) - 1 \right)$$

Conocido el valor de ϕ_2 el cálculo de q_d^+ (componente de carga aniónica de la zona difusa) es inmediato según la expresión:

$$q_d^- = -(2RT/c^*)^{1/2} \left(\exp\left(+\frac{zF\phi_2}{2RT}\right) - 1 \right)$$

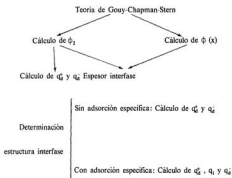
Puesto que:

$$q = q_d^+ + q_d^-$$

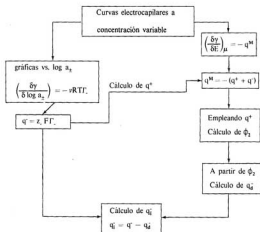
podremos conocer con facilidad el valor de q_+ .

Este valor de q_+ ha sido calculado para un valor específico de q^M que cumpla $q^M = -(q^+ + q_-)$, valor que a su vez es característico para cada potencial. Es pues cuestión trivial el cálculo de q_+ vs q^M ó q_+ vs. E (isotermas de adsorción expresadas en densidades de cargas).

CUADRO SINOPTICO



Cálculo de los parámetros interfaciales: adsorción específica aniónica.



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º ¿Cuál será la diferencia de pH entre la interfase (concentración en el plano OHP) y el seno de la disolución para un potencial $\phi_2 = 0,059$ mV?

Respuesta: Puesto que según la distribución de Boltzmann:

$$\ln \left(\frac{c_i^{\text{OHP}}}{c_i^0} \right) = - \frac{z_i F \phi_2}{RT} \quad \text{y } z_i = 1$$
$$\log \frac{c_i^{\text{OHP}}}{c_i^0} = - \frac{1,0,059}{0,059} = -1 = \text{pH}^0 - \text{pH}^{\text{OHP}}$$

Por tanto $\text{pH}^{\text{OHP}} - \text{pH}^0 = 1$.

2.º ¿Cuál será el espesor efectivo de la doble capa para un electrolito tri-valente de concentración 10^{-4} M y 10^{-2} M y 25° C?

Respuesta: Teniendo en cuenta que:

$$\tau = \frac{2,8 \cdot 10^{-7}}{3 (c^\circ)^{1/2}}$$

resulta ser $9,4 \cdot 10^{-7}$ cm y $9,4 \cdot 10^{-7}$ cm respectivamente.

3.º Si para un potencial más anódico (más positivo) que el del mec, el exceso superficial del anión es positivo, ¿se admitirá la existencia de adsorción específica?

Respuesta: Para potenciales más positivos que el del mec, la carga $q^M > 0$ y, por tanto, el exceso superficial aniónico podrá ser mayor que cero sin existir adsorción específica?

4.º ¿Qué diferencias existen entre adsorción positiva de la especie i y adsorción específica de la especie i?

Respuesta: La adsorción positiva de la especie i indica únicamente que la especie i está en mayor concentración en la interfase que en el seno de la disolución y normalmente el término de adsorción no específica se emplea para indicar adsorción en la zona difusa de la interfase. La especie adsorbida de esta forma no modifica (o al menos lo hace muy ligeramente) su esfera de solvatación.

La adsorción específica significa que la especie adsorbida se sitúa dentro de la zona interna (zona comprendida entre la superficie metálica y el plano IHP) interacciona fuertemente con el electrodo y modifica o elimina su esfera de solvatación.

5.º A partir de los datos indicados en la Tabla, calcular la cantidad de ion SCN^- (expresada como carga) adsorbido específicamente, para cada valor de q^M .

Tabla

Excesos superficiales (SCN^- Na 0,1 M) $\mu\text{coul}/\text{cm}^2$ ($zF\Gamma$)

Potencial (mv)	Exc. Aniónico	Exc. Catiónico
-300	-28,5	8,2
-400	-23,3	8,7
-500	-17,9	8,5
-600	-13,0	8,2
-700	-8,7	8,0
-800	-5,3	8,1
-900	-2,7	8,5
-1000	-0,8	9,3
-1100	-0,4	10,4

Respuesta: Puesto que se trata de un electrólito z-z y admitiendo que sólo se adsorbe específicamente el anión tendremos:

Carga catiónica en la zona difusa (ya que no hay adsorción específica) q_d^+

$$q_d^+ = + (2RT/c^0)^{1/2} \left(\exp \left(-\frac{zF\phi_2}{2RT} \right) - 1 \right)$$

Teniendo en cuenta que:

$$R = 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c = 78,49 \times 8,8 \cdot 10^{-14} = 6,9 \cdot 10^{12} \text{ Fard. cm}^{-1}$$

y que (para -300 mV):

$$zF\Gamma_s = q_d^+ = 96,500 \text{ coul. } 8,2 \mu\text{coul}/\text{cm}^2$$

resulta un valor de $\phi_2 = -0,086$ voltios

Puesto que:

$$q_d^+ = + 1,50 \mu\text{coul}/\text{cm}^2$$

Ya que:

$$q^- = q_d^- + q_i = 2 F \Gamma_s$$

$$q_i = -30 \mu\text{coul}/\text{cm}^2$$

El valor de q^M correspondiente será

$$-q^M = F \Gamma_s + F \Gamma_s = -28,5 + 8,2 = -20,3 \mu\text{coul}/\text{cm}^2$$

procediendo en forma análoga se obtiene la gráfica de la Figura 2.

6.º Considerando el problema anterior ¿Qué significado posee una carga q_d^- positiva?

Respuesta: Existencia de una deficiencia aniónica en la zona difusa originada por la repulsión electrostática de $q^M (<0)$.

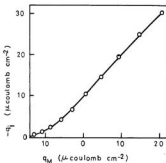


Figura 2. Variación de la adsorción específica q_i en función de la carga del electrodo.

APENDICE

C = capacidad diferencial de la interfase

E = potencial electródico medido con respecto a un electrodo de referencia

E_{\pm} = potencial electródico medido con respecto a un electrodo indicador

E_s = potencial del máximo electrocapilar (m.e.c.)

F = Faraday

K = capacidad integral de la interfase

c^* = concentración seno de la disolución

q^M = exceso de densidad de carga o simplemente densidad de carga en la fase metálica

q^* = exceso de densidad de carga en la fase disolución, o simplemente densidad de carga total de la disolución

q_+ = componente de q^* correspondiente al exceso superficial relativo catiónico

q_- = componente de q^* correspondiente al exceso superficial relativo aniónico

q_d^+ = componente de carga catiónica de la zona difusa de la interfase

q_d^- = componente de carga aniónica de la zona difusa de la interfase

q_i^+ = componente de carga catiónica debida a cationes adsorbidos específicamente

q_i^- = componente de carga aniónica debida a aniones adsorbidos específicamente

Γ = exceso superficial

Γ_{jA} = exceso superficial de j relativo al componente A

q_j^{OHP} = exceso superficial de j en la zona difusa medido en la OHP

γ = tensión superficial

$\rho(x)$ = densidad de carga en volumen

ϕ_M = potencial interno fase metálica.

ϕ_s = potencial interno fase disolución

$\phi(x)$ = potencial eléctrico a la distancia x de la fase metálica

$\phi(x')$ = potencial eléctrico a la distancia x' del plano OHP

ϕ_2 = caída de potencial a través de la zona difusa $\phi_{x_1} - \phi_s = \phi_2$

EXAMEN

TEMA: CALCULO DE LA ADSORCION IONICA ESPECIFICA

1.º Si el pH del plano OHP es dos unidades inferior al del seno de la disolución ¿Cuál es el valor de ϕ_2 ? Admitir una distribución de Boltzmann para la concentración.

Respuesta: Puesto que según la distribución de Boltzmann

$$c_1^{\text{OHP}} = c_1 \exp \left(-\frac{z_1 F \phi_1}{RT} \right)$$
$$\log \frac{c_1^{\text{OHP}}}{c_1} = -\frac{z_1 F \phi_1}{RT} = -\frac{\phi_1}{0,059}$$

$$\text{pH}^{\text{seno}} - \text{pH}^{\text{OHP}} = -\frac{\phi_2}{0,059} = 2 \quad \phi_2 = -0,118 \text{ voltios.}$$

2.º ¿Sobre qué parámetros influirá para disminuir la anchura de una interfase?

Respuesta: Puesto que:

$$\tau = \frac{9,2 \cdot (\epsilon RT)^{1/2}}{2^{1/2} z F (c^{\text{OHP}})^{1/2}}$$

un aumento de la carga y concentración del electrolito hará disminuir el espesor.

Un aumento de la temperatura y de la permitividad (o de la constante dieléctrica) hará aumentar el espesor.

3.º Empleando el criterio que utiliza el exceso superficial como medida de la existencia de adsorción específica, indicar si en el sistema Hg/CiK O, 1M a potencial $-1,00$ voltios vs. E.C.S. (máximo electrocapilar $-0,5$ voltios vs. E.C.S.) con valor del exceso superficial aniónico positivo existirá adsorción específica aniónica.

Respuesta: Puesto que para el sistema $q^M < 0$ evidentemente existirá adsorción específica del anión cloruro.

4.º ¿Cuáles son los defectos fundamentales de la teoría de Gouy-Chapman-Stern?

Respuesta: Los defectos fundamentales son:

- a) Utilización de la distribución de Boltzmann
- b) Desprecio de la saturación dieléctrica
- c) Admisión de que el plano OHP es idéntico para todos los iones
- d) No admite la formación de pares iónicos.

La ampliación de cada apartado puede encontrarse en el texto.

5.º Aplicando el criterio de la utilización del exceso superficial relativo como medida de la adsorción específica indicar si para $q^M > 0$; $q^M = 0$ y $q^M < 0$ un exceso aniónico positivo señalará la presencia de adsorción específica aniónica.

Respuesta: Únicamente para $q^M < 0$ el exceso superficial relativo indica la existencia de adsorción específica. En los otros casos no es criterio suficiente.

6.º ¿Cómo lograría que el potencial ϕ_2 se hiciese cero?

Respuesta: Puesto que:

$$\phi_2 = \left(\frac{2RT}{zF} \right) \operatorname{argsh} \frac{q^M}{(8RT\epsilon c^{\sigma})^{1/2}}$$

para $c^{\sigma} \rightarrow \infty$ $\phi_2 \rightarrow 0$

Es decir, aumentando la concentración.

TEMA V

TEORIA DEL SOBREVOLTAJE: CONCEPTOS INICIALES

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects*. Ed. Academic Press (1965).
- J. O'M Bockris y A. K. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Vol. 2, Plenum Press (1970)
- T. Erdey-Gruz, *Kinetics of Electrode Processes*. Ed. Adam Hilger (1972)
- P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*. Wiley and Sons (1965)
- H. Bauer. *Electrodics*. Ed. Verlag (1972)
- P. van Rysselberghe, *Electrochimica Acta* 3 (1961) 257 y 9 (1964) 1343

INTRODUCCION

En esta lección iniciamos el estudio de la cinética electroquímica comenzando con un breve resumen del desarrollo de esta parte de la Química Física. A continuación introducimos algunos conceptos básicos, sobrevoltaje, polarización, etc., e indicamos las dificultades que existen debido, en algunos casos, al empleo de términos distintos para indicar el mismo fenómeno y a la utilización de criterios de signo diferente según el autor que trate el tema. En nuestros desarrollos adoptamos los criterios de la IUPAC ya indicados y de la CITCE¹ en un intento de facilitar la tarea de estudio aunque, desgraciadamente, incluso los textos recomendados poseen diferentes criterios.

Para un estudio a fondo del problema debe Vd. comenzar por la lectura del texto de Bockris ²⁾ que es sin duda, pedagógicamente, uno de los mejores libros de Química Física. A continuación, el estudio del texto de Vetter ³⁾, sin duda el mejor libro de cinética electroquímica actual, le permitirá profundizar en el tema.

Como rápidamente observará, el texto de Vetter es de alto nivel, pero, desgraciadamente, de nomenclatura farragosa y abundantísima que hace a veces muy ardua su comprensión. Si acepta un consejo, la copia de la nomenclatura por él empleada en una hoja aparte, para poder consultarla en cada momento, es una ayuda eficazísima.

Y, por último, un ruego: La cinética electroquímica es causante de traumas en el estudiante por su complejidad a primera vista, pero es más el ruido que las nueces. No se desanime por la aparente complejidad y lea toda la lección correspondiente antes de intentar comprender exhaustivamente un concepto y el fin último de un razonamiento. Verá cómo con ello se eliminan muchas dificultades.

PLANTEAMIENTO HISTORICO

Un proceso electroquímico es una reacción química en la interfase metal/electrólito que está acompañada por la transferencia de carga eléctrica entre las dos fases; como resultado se origina una reacción redox con producción neta de corriente.

Adviértase que es esta producción de corriente lo que diferencia un proceso electroquímico, que será intrínsecamente un proceso heterogéneo, de una reacción redox homogénea, como, por ejemplo, la oxidación del ion Fe^{2+} por el peróxido de hidrógeno. En este caso, aunque hay transferencia de carga electrónica desde el ion Fe^{2+} a la molécula de H_2O_2 , se produce al azar debido a la distribución probabilística de las especies en disolución y, por tanto, no existirá una dirección predeterminada de transferencia, es decir, no existirá corriente eléctrica neta.

Los trabajos electroquímicos iniciales fueron comenzados por Nichol森 y Faraday a comienzos del siglo XIX, por lo que pueden considerarse como los iniciadores de la rama electroquímica que es actualmente conocida como cinética electroquímica o electroquímica y que una definición rápida describi-

ria como la parte de la Electroquímica que trata sistemas redox heterogéneos que se separan del equilibrio, es decir, sistemas en los que fluye corriente.

Los conceptos electródicos actuales fueron introducidos por primera vez por Butler en 1924 y fueron Erdey-Graz y Volmer (1930) quienes emplearon y aplicaron por primera vez el término coeficiente de transferencia a las reacciones electroquímicas.

Otro importante hito electroquímico lo constituyen los trabajos de Frumkin (1933), quien demostró la correlación existente entre la estructura de la doble capa y la cinética electroquímica, permaneciendo su tratamiento básicamente inalterado y aplicable en nuestros días.

El primer tratamiento cuántico de la descarga de un ion debido a la transferencia electrónica fue realizado por Gurney (1931), quien propuso como camino para esta transferencia un proceso túnel por parte del electrón. Este trabajo ha sido y es empleado en la actualidad como base al estudio del proceso electrónico de transferencia contemplado bajo el punto de vista cuántico. Así destacan los trabajos de Christov, Marcus, Levich, Gerischer, etc. que deberán proporcionar las bases teóricas para correlacionar la cinética electródica y la estructura molecular.

Como consecuencia de su importancia práctica, la cinética de los procesos de descarga del ion hidrógeno, y en menor extensión del oxígeno, fueron los primeros problemas que atrajeron el interés de los electroquímicos. Sin embargo, y debido a la extrema complejidad de los dos procesos, quizás pueda achacarse a esta focalización del problema un gran retraso en la comprensión conceptual del fenómeno electroquímico. Aun así, debemos señalar que, a pesar de las numerosas decepciones que sufrieron los investigadores, la mayoría de las ideas fundamentales sobre cinética electródica fueron deducidas a partir del estudio del sobrevoltaje de hidrógeno y de oxígeno.

El desarrollo de diferentes técnicas experimentales ha hecho posible la relativa simplificación, dentro de la gran complejidad del fenómeno, de muchos procesos electródicos.

Así, la aplicación del electrodo rotatorio (Levich), la introducción de métodos de corriente alterna (Ershler, Randles), el empleo de la resonancia de spin electrónico (Geske, Maki), etc. son técnicas que han mostrado su gran utilidad en los estudios de cinética electroquímica.

La escuela de Praga, con su fundador Heyrovsky y con los trabajos desarrollados por Brdicka, Wiesner, Koutecky, Koryta, etc., ha demostrado la gran utilidad de la polarografía como método de estudio de procesos de transferencia complicados con reacciones químicas.

El grupo de trabajo dirigido por Bockris ha centrado su atención en el estudio de las propiedades superficiales de electrodos metálicos y su relación con la cinética electroquímica, mientras que el de Gerischer ha dirigido sus investigaciones hacia los electrodos semiconductores.

Quizás parezca raro no hablar de los trabajos de Nernst en este breve recorrido de la historia y actualidad de la cinética electroquímica. Sin embargo, ello es debido a que el tratamiento de Nernst, como Vd. ya sabe, únicamente abarca procesos termodinámicos en equilibrio, es decir, es inaplicable a sistemas irreversibles, o sea, a sistemas en los que está fluyendo una corriente, que son precisamente los que tratamos en estas lecciones.

CONCEPTOS BASICOS

Un proceso electródico puede definirse, como ya dijimos, como una reacción química heterogénea que ocurre en la interfase electrodo/electrólito y que está acompañada por una transferencia de

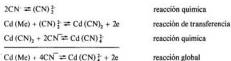
carga a través de esta interfase, y que, puesto que esta transferencia es llevada a cabo por electrones, puede formularse globalmente como:



Un ejemplo de este tipo de reacciones es la que ocurre en el electrodo redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ en el que el proceso de reducción (proceso catódico) es:



Otro ejemplo sería la oxidación del cadmio en medio cianuro (proceso anódico):



Al igual que cualquier proceso cinético clásico, los procesos electroquímicos no son simples, sino que están constituidos por una serie de etapas consecutivas o paralelas de las que la etapa más lenta (consecutiva) o más rápida (paralela), determinará la velocidad total del proceso, es decir, determinará la intensidad de corriente que circula por el sistema.

En esencia, la problemática electroquímica se plantea como un intento de averiguar tanto la secuencia de reacciones que constituyen la reacción global, como la velocidad de reacción del sistema y su dependencia con el potencial del electrodo, con la concentración de reactivos y productos, con la temperatura, etc.

Como queda dicho, un proceso redox transcurre por intermedio de una serie de etapas que intentamos aclarar brevemente. Como es lógico, no es necesario que estén (y de hecho no lo están) todas presentes en el mecanismo. Además, en principio, ignoramos los procesos paralelos por no ser tan frecuentes como los consecutivos. De esta forma los procesos serán:

1. Proceso de transferencia de masas desde (o hacia) el seno de la disolución hacia (o desde) la interfase, motivado por la desaparición (o creación) de especies que se reducen u oxidan en el electrodo.

Este proceso tiene lugar por difusión, convección y migración. El último, migración o transporte por conducción, no suele estar presente debido al exceso de un electrólito fondo, inactivo en el electrodo (en el intervalo de potenciales en estudio), cuya presencia hace disminuir el número de transporte de la especie que se reduce u oxida (en el caso de que sea iónica) a cero, puesto que:

$$t_j = \frac{u_j c_j}{\sum u_i c_i} = \frac{u_j c_j}{u_1 c_1 + u_2 c_2 + \dots + u_i c_i + \dots} \approx 0$$

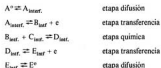
para el caso en que $c_1 u_1 + c_2 u_2 + \dots \gg c_j u_j$

y en donde t_j = número de transporte de la especie j ; u = movilidad iónica y c = concentración.

2. Proceso de transferencia electrónica desde el electrodo hacia el reactivo (reducción) o desde éste hacia aquél (oxidación).

3. Posibilidad de reacción química o entre los reactivos, o entre los productos, o entre reactivos y productos. Evidentemente estas reacciones pueden preceder o seguir a la etapa de transferencia de carga y, como veremos después, serán el origen de una clasificación de procesos electrodoicos.

Lógicamente el orden indicado (excepto el de difusión) puede no corresponder al existente en un mecanismo que, en general, puede esquematizarse por:



en donde el subíndice (intf.) indica la concentración en las proximidades de la superficie electrodoica y el superíndice *, concentración en el seno de la disolución.

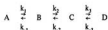
Ya que todas las etapas son consecutivas, la más lenta será la que determine la velocidad del sistema.

Quizá sea algo equívoco decir que la etapa más lenta es la que gobierna la velocidad de reacción puesto que, en estado estacionario, todas las etapas transcurren con la misma velocidad. Sin embargo, es lógico pensar que en una cadena de producción, la operación más lenta de todas es la que determina la velocidad de formación del producto. Igualmente, en una calle estrecha de una sola dirección, la velocidad de una columna de coches la determina el más lento, y ésa será la velocidad global aunque los demás coches tengan la posibilidad de ir más rápidos.

Haciendo un inciso, le indicaré que este tipo de ejemplos aclaratorios algunas veces no lo son tanto y otras son quizás contraproducentes como en este caso. Así, lo lógico es pensar, por ejemplo, en la columna de coches, que si bien detrás del coche más lento todos van a la misma velocidad, delante no existe ninguno porque ya se han alejado, además ¿qué impedimento existe para los coches delanteros? Evidentemente ninguno. Sin embargo, no es éste el caso del sistema reaccional en etapas puesto que las que preceden a la lenta están ahí, no se han marchado y además transcurren a la misma velocidad que la primera.

Lógicamente el fallo de los ejemplos salta a la vista: no hay forma de interaccionar con un coche más rápido que va delante o de detener la velocidad de trabajo de los operarios situados antes que el lento, pero, sin embargo, en química una etapa consecutiva lenta sí influye en la precedente, puesto que su lentitud origina un aumento de concentración de las especies que son producidas por la etapa precedente a la lenta, lo que origina que su velocidad neta disminuya.

Un ejemplo químico aclarará las cosas. Sea el sistema:



en el que la etapa 2 es la lenta. Un aumento de concentración de B originado por la lentitud del paso B→C, causará un incremento en la velocidad de descomposición de B en A, por lo que la velocidad global de esta etapa disminuirá hasta hacerse igual a la B→C. De igual forma, a pesar de que la etapa posterior sea más rápida "potencialmente", transcurre a velocidad idéntica a la lenta debido a que la disminución de C hace disminuir a la velocidad global de C→D.

En resumen: Las etapas anteriores a la que determina la velocidad del sistema (etapa determinante de la velocidad, e.d.v.) y que son más rápidas que ésta, no pueden transcurrir a velocidades elevadas debido a un aumento en la concentración de sus productos mientras que las etapas posteriores son lentas debido a que la concentración de sus reactivos es pequeña.

Pasando a un ejemplo electroquímico, si la difusión es la etapa más lenta de un proceso (lo cual sucede a menudo), las especies que llegan al electrodo son inmediatamente reducidas (u oxidadas), por lo que su concentración es muy pequeña y por tanto la velocidad de la reacción global, es decir, la intensidad de corriente, estará controlada por esa difusión.

Hasta ahora hemos hablado de que en un proceso electródico la velocidad de reacción global estaba medida por la intensidad de corriente, o, mejor, por la densidad de corriente Amp/cm² (veremos que la intensidad depende del área del electrodo). La relación entre velocidad e intensidad es obvia, ya que, refiriéndonos a un electrodo de área unidad, si la velocidad es v mol/seg y en la conversión de este mol es necesario el paso de zF culombios, la densidad de corriente será:

$$i = z F v$$

Una costumbre electroquímica poco grata para el estudiante es la de no hacer a veces distinciones entre los términos intensidad de corriente y densidad de corriente, al igual que sucedía entre carga y densidad de carga. Otro hecho que puede provocar confusión es la calificación de una corriente en anódica o catódica y su lugar de representación. Aunque el último aspecto depende generalmente del autor, quien coloca la corriente catódica, por ejemplo, a la derecha (o hacia arriba) o a la izquierda (o hacia abajo) del origen de coordenadas, la definición que permite catalogar a una corriente como catódica o anódica está universalmente aceptada.

Así, un proceso originará una corriente anódica (que convencionalmente se dirá que es mayor que cero o positiva) si los electrones fluyen de la disolución hacia el electrodo y, por tanto, la corriente circulará del electrodo hacia la disolución.

Una corriente será catódica (o negativa) si el transporte electrónico tiene lugar desde el electrodo hacia la disolución y, por tanto, la corriente fluirá desde la disolución hacia el electrodo.

SOBREVOLTAJE Y POLARIZACION

Cuando fluye corriente a través de un electrodo su potencial (es decir, la diferencia de potencial entre el metal y la disolución con respecto a una referencia), E_p , adquiere un valor diferente del que tenía en ausencia de corriente, E_e . Si el potencial de equilibrio no ha sido perturbado por el paso de corriente, el potencial para corriente cero será precisamente el potencial de equilibrio o reversible E_e .

La diferencia entre el potencial de electrodo E_i y el potencial de equilibrio E_e es lo que se denomina sobrevoltaje, sobretensión, o sobrepotencial.

$$\eta = E_i - E_e$$

Este valor η es función de la densidad de corriente que atraviesa el sistema.

Una corriente anódica ($i_a > 0$) causará un sobrevoltaje anódico mayor que cero (positivo) y una catódica ($i_c < 0$) originará un sobrevoltaje menor que cero (negativo).

Cuando varias reacciones electroquímicas ocurren simultáneamente, el potencial que adquiere el sistema para $i=0$ (E_M o potencial mixto) difiere del potencial de equilibrio de los sistemas participantes. El paso de una corriente causará también una variación E_1 en el potencial del sistema E_M , definiendo la diferencia de estos valores la polarización del sistema.

$$P = E_1 - E_M$$

Evidentemente, en el caso en el que sólo existe una reacción electroquímica los términos sobrevoltaje y polarización serán sinónimos.

Instantes después del paso de una corriente (estado transitorio), el sobrevoltaje o la polarización evolucionan con el tiempo hasta alcanzar un valor constante correspondiente al estado estacionario. A la representación gráfica de las funciones $\eta = f(i)$ o $E_1 = f(i)$, es decir, a la relación entre la densidad de corriente y potencial en estado estacionario, se le conoce como curva de polarización. Las relaciones inversas $i = f(E_1)$ o $i = f(\eta)$ son llamadas normalmente curvas corriente-potencial o corriente-voltaje.

La polarización origina cambios en la doble capa que, como ya hemos visto, puede ser considerada como un condensador. La corriente necesaria para lograr la adaptación de la carga a la nueva capacidad se denomina corriente capacitativa y cesará tan pronto como la capacidad alcance un valor constante.

Admitiendo que en los primeros instantes ($t=0$) la corriente farádica es despreciable (es decir, el proceso farádico reacciona más lentamente que la carga del condensador), la cantidad de carga transportada a la doble capa por la densidad de corriente durante un intervalo dt será $dq = idt$. Se define la capacidad de polarización del electrodo referida a 1 cm.² de superficie por:

$$\frac{dq}{dE_1} = \frac{dq}{d\eta} = \frac{idt}{d\eta} = C_p$$

cuyo valor para el instante inicial de la polarización ($t=0$) es igual a la capacidad de la doble capa.

TIPOS DE SOBREVOLTAJE

La desviación del potencial de sistema del potencial de equilibrio puede ser debida a varias razones que normalmente, siguiendo la clasificación de Vetter ⁹ suelen ser adscritas a una de las siguientes causas:

a) Por el paso de corriente las actividades (o concentración) de las especies cerca de la superficie electroquímica experimentan un cambio con relación a las existentes en la condición de equilibrio, por lo que el potencial se desplazará del valor correspondiente al potencial de equilibrio.

Es decir, dentro de este apartado se incluyen los fenómenos en los que debido a un aporte lento de materia se produce cambio en la concentración de las especies directamente participantes en el pro-

ceso de transferencia de carga, cuya energía de activación es lo suficientemente pequeña como para permitir que este proceso ocurra a la velocidad determinada por las etapas más lentas. O sea, considera la transferencia de carga idealmente reversible.

Los cambios en la concentración pueden ser debidos a un proceso de difusión lento o a una reacción química anterior o posterior a la etapa de transferencia de carga. Por esta razón el sobrepotencial se clasificará en: sobrepotencial de difusión (η_D) y sobrepotencial de reacción (η_r), quienes, puesto que la transferencia de carga es reversible, se consideran sobrepotenciales reversibles.

Como veremos después, de esta condición de reversibilidad permitirá aplicar la ecuación de Nernst para el cálculo del valor del sobrepotencial.

b) El segundo tipo de sobrepotencial es debido a que la energía de activación del proceso de transferencia es elevada, por lo que se requiere un sobrepotencial adicional para terminar la transferencia de carga en la interfase. Es decir, el proceso electroquímico sólo puede tener lugar a la velocidad correspondiente a la intensidad si la variación de potencial del electrodo disminuye suficientemente la energía de activación y, por tanto, aumenta la velocidad de la transferencia electrónica. A este sobrepotencial se le denomina de transferencia, o de activación (η_a), y como es consecuencia directa de un proceso irreversible será un sobrepotencial irreversible. Es decir, su cálculo no podrá hacerse empleando la ecuación de Nernst.

c) El tercer tipo de sobrepotencial es conocido como sobrepotencial de cristalización y se presenta cuando la reducción de iones metálicos procede hasta la obtención del átomo metálico. En este caso, la incorporación de un átomo a su sitio definitivo en la red metálica puede ser la etapa más lenta, es decir, la etapa origen del sobrepotencial, que se conocerá, por tanto, por sobrepotencial de cristalización (η_c). Lógicamente, el proceso inverso, disolución del metal, puede dar origen también a un sobrepotencial de cristalización que intrínsecamente será irreversible y, por tanto, será conceptualizado dentro de los sobrepotenciales irreversibles.

Puesto que el concepto de sobrepotencial o sobrepotencial es fundamental en cinética electroquímica, insistiremos nuevamente en estas ideas:

1) Sobrepotencial de difusión. Nace como consecuencia de la disminución de la concentración de reactivos y, o, la acumulación de productos que intervienen directa o indirectamente en la transferencia de carga, debido a que la velocidad del transporte de masas por difusión se constituye en la etapa lenta.

El sobrepotencial de difusión es un fenómeno normal en los procesos electroquímicos y cuando es la etapa lenta se dice que la cinética del proceso global está gobernada por las leyes de la difusión.

2) Sobrepotencial de reacción. Aparece cuando la etapa de transferencia de carga está precedida o seguida por una etapa química lenta que puede ser un proceso químico homogéneo en la disolución o uno heterogéneo sobre la superficie electroquímica.

Suele ser un sobrepotencial normal en los procesos redox de sustancias orgánicas.

3) Sobrepotencial de transferencia o de activación. Es debido a la presencia de una transferencia electrónica lenta desde la especie que experimenta el proceso electrónico hacia el electrodo o viceversa.

4) Sobrepotencial de cristalización. Se observa cuando la incorporación de un metal a la red cristalina o el abandono de ella es la etapa más lenta en la reducción de un ion metálico o en la oxidación de un metal.

5) Sobrevoltaje de resistencia o resistencia de polarización. Es conceptualmente diferente de los otros sobrevoltajes y hablamos de ello por primera vez. Es debido a que el paso de la corriente eléctrica a través de la disolución causa una caída de potencial entre la superficie electródica y el electrodo de referencia. Esta caída óhmica puede ser debida, o bien a la propia resistencia de la disolución, o bien a la formación de películas no conductoras sobre la superficie electródica. Es intrínsecamente irreversible.

El sobrevoltaje observado experimentalmente y determinado como una función de la densidad de corriente, estará dado por la suma algebraica total de, en principio, todos los sobrevoltajes indicados anteriormente, ya que en la práctica no se presentan aislados.

Sin embargo, normalmente alguno de estos sobrevoltajes son despreciables frente a los otros y la cinética de la reacción global estará, lógicamente, dominada por aquella etapa cuyo sobrevoltaje sea mayor.

TERMINOS Y DEFINICIONES

Aunque muchos de los términos que definiremos a continuación serán expuestos en lecciones posteriores con mayor precisión, conviene, sin embargo, para mayor facilidad de comprensión, especificar brevemente algunos de ellos.

Como ya Vd. sabe, en una célula galvánica ocurre una transferencia de carga entre electrodo y disolución, de tal forma que en el cátodo los electrones salen del electrodo hacia la disolución y en el ánodo, de la disolución hacia el electrodo.

Por tanto, una reacción o proceso catódico será aquella en la que se produzca la reducción de una especie en la disolución. Un potencial catódico será aquel que facilite esta reducción y tanto cuanto sea hecho más catódico más fácil será la reducción.

El electrodo sobre el cual se produce la reducción se denomina cátodo irrelevantemente del signo de su potencial. Es decir, un electrodo no se define como cátodo por el signo de su potencial (que, como veremos, puede ser negativo), sino como resultado de la realización sobre él de una reacción de reducción.

Igualmente, una reacción o proceso anódico será aquel en el que se produzca la oxidación de una especie en la disolución o del electrodo. Un potencial anódico será aquel que facilite esta oxidación; tanto cuanto sea hecho más anódico más fácil será la oxidación.

El electrodo sobre el cual se produce la oxidación se denominará ánodo irrelevantemente del signo de su potencial. Es decir, un electrodo no se define como ánodo por el signo de su potencial (que, como veremos, puede ser negativo o positivo), sino como resultado de la realización de una reacción de oxidación.

Comúnmente las experiencias electroquímicas se realizan de tal modo que el comportamiento de la célula solamente es determinado por los procesos que ocurren en un electrodo. A este electrodo se le denomina entonces electrodo de trabajo y frecuentemente poseerá un tamaño pequeño, y será llamado un microelectrodo. Cuando se utiliza el término microelectrodo se entiende que éste es el electrodo de trabajo.

Un electrodo de referencia es uno que mantiene constante su potencial independientemente de la intensidad de corriente que circula por él (dentro de ciertos límites de corriente). Los cambios en la

diferencia de potencial medido en la célula indican, por tanto, solamente las variaciones de potencial del electrodo de trabajo.

A menudo los sistemas estudiados contienen una pequeña cantidad de especies oxidables o reducibles, especies electroactivas, y una gran cantidad de un electrólito inerte, es decir, no oxidable ni reducible bajo las condiciones empleadas. Este electrólito inerte suele denominarse electrólito soporte o electrólito fondo.

Los sistemas electroquímicos han sido clasificados por su mayor o menor reversibilidad. Muchas células galvánicas pueden convertir energía química en energía eléctrica con virtualmente eficiencia unidad, indicando de este modo que las reacciones que suceden en el sistema proceden de un modo que satisfacen el criterio de reversibilidad termodinámica, es decir, que el equilibrio se mantiene en todo momento.

Una célula reversible se rige por la ecuación de Nernst, que ha sido derivada para sistemas termodinámicos reversibles, e igualmente un proceso electroquímico reversible será aquel que obedezca a esta ley.

Del mismo modo pueden existir células que no cumplan la relación de Nernst, por lo que al menos uno de los procesos electroquímicos que ocurren en dicha célula será irreversible.

Sin embargo, quisiéramos hacer notar un hecho; aunque el empleo de los términos reversible e irreversible es clásico y continuo, la condición de reversibilidad o irreversibilidad de una célula o de un sistema redox o de un electrodo dependen de las condiciones experimentales.

Así, una célula puede comportarse reversiblemente en una medida potenciométrica ($i = 0$), pero irreversiblemente en un estudio polarográfico ($i \neq 0$). Por tanto, la reversibilidad no es una propiedad inherente de la célula, es más bien un tipo o manera de comportamiento y, por ello, parece más lógico hablar más bien de sistemas que tienen un comportamiento reversible o irreversible que de sistemas que son reversibles o irreversibles.

Un electrodo idealmente reversible debería mantener su potencial en el valor de equilibrio ($\eta = 0$) bajo cualquier circunstancia irrelevantemente de la magnitud de la corriente que lo atravesara. Tal electrodo es, como ya hemos dicho, un electrodo idealmente no polarizable. En la práctica se encuentran electrodos cuyo comportamiento se aproxima a la reversibilidad ideal (siempre que la corriente que lo atraviesa no sea muy elevada) y que constituyen los mejores electrodos de referencia.

Por el contrario, cuando un electrodo se polariza se comporta como si poseyera una gran resistencia y, por tanto, cualquier potencial aplicado producirá un paso pequeño de corriente. Si el electrodo está idealmente polarizado, este paso será nulo (resistencia infinito); es decir, en estos sistemas no circula ninguna corriente farádica, ya que no existe transferencia de carga a través de la interfase electrodo/electrólito.

Potencial, voltaje y tensión

Como es común en Electroquímica, en las lecciones estudiadas hasta ahora se han mezclado, a veces intencionadamente, los términos potencial, voltaje y tensión; así, por ejemplo, al hablar de sobre-voltaje empleamos también el término sobrepotencial y otros autores emplean el de sobretensión.

Aunque en un tratamiento purista electroquímico estos términos pueden representar conceptos diferentes aunque parecidos, en nuestro tratamiento los utilizamos indistintamente, como es normal entre los electroquímicos.

Así, potencial es un término ampliamente utilizado que puede conducir a equívocos al no resultar totalmente claro si el autor se refiere a potencial eléctrico, potencial químico o potencial electroquímico. Además, el empleo del término potencial de electrodo puede hacer concebir la idea falsa de que se trata de un potencial simple absoluto medible, cuando la magnitud referida es normalmente la diferencia de potencial entre el electrodo en cuestión y un electrodo de referencia. En nuestro tratamiento el término potencial hará referencia siempre a potencial eléctrico y en el caso de que se refiera a químico o electroquímico se indicará debidamente.

Por estas y similares razones las recomendaciones de las distintas sociedades internacionales⁴ sugieren el empleo de la palabra tensión para los términos tensión química, tensión eléctrica y tensión electroquímica. Sin embargo, existe fuerte oposición a este término entre muchos autores, alguna de ellas fundada en que términos de "rancia solera electroquímica" deberían cambiar su denominación, con la confusión que ello conllevaría. Así, tendríamos los de potencial superficial por tensión eléctrica superficial, potenciometría por tensiometría, etc.

El término voltaje es también de uso común, aunque no parece que se haya hecho atención explícita a cómo debiera o no debiera ser usado. Claramente es una cantidad aplicable sólo a magnitudes eléctricas (expresadas en voltios) y su uso continuado en este sentido podría eliminar las confusiones y objeciones que levanta el término potencial.

Algunos autores emplean potencial y voltaje como una manera de distinguir el potencial de un electrodo (relativo a un electrodo de referencia y admitiendo la inexistencia de potencial de difusión o de unión líquida de caída óhmica, etc.) del voltaje de una célula (diferencia de potencial a través de la célula incluyendo potencial de unión líquida, caída óhmica, etc.).

Desgraciadamente, en la práctica no existe una uniformidad de empleo. Antes de las convecciones⁶ sólo existían (para confundir al estudiante) los términos voltaje y potencial. Después de ellas se ha unido a la familia la palabra tensión.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º Explicar el concepto de etapa lenta como determinante de la velocidad de reacción.

Respuesta: La tiene Vd. detallada en la tercera pregunta, "Conceptos básicos", y no debe olvidar que el simil de la cadena de producción y el de que en una calle estrecha la velocidad de tráfico la determina el más lento, no son totalmente acertados.

2.º Definir proceso electródico.

Respuesta: Es una reacción química heterogénea que ocurre en la interfase electrodo/electrolito y que entre sus etapas posee una de transferencia electrónica con producción neta de corriente.

3.º ¿Por qué un exceso de electrolito fondo elimina el transporte por migración?

Respuesta: Porque el número de transporte de la especie que se va a reducir u oxidar en presencia de un exceso de electrolito inactivo se hace cero:

$$t_j = \frac{c_j u_j}{\sum_i c_i u_i} = \frac{c_j u_j}{c_j u_j + c_2 u_2 + \dots c_l u_l + \dots} = 0$$

4.º Defina sobrepotencial y aplique la definición a sobrepotencial de difusión.

Respuesta: Es la diferencia entre el potencial que adquiere un electrodo al paso de corriente E_i y el potencial de equilibrio de ese sistema

$$\eta = E_i - E_e$$

Por tanto, el sobrevoltaje de difusión nace como consecuencia de que el paso de corriente varía las concentraciones de las especies que intervienen directa o indirectamente en la transferencia de carga, ya que la velocidad de difusión es lenta y no puede compensar el consumo de una especie por la reacción electródica. Por tanto, al variar las concentraciones variará el potencial de acuerdo con la expresión de Nernst.

TEMA VI

SOBREVOLTAJE DE TRANSFERENCIA DE CARGA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

El estudio de este tema está tratado en diferentes textos, pero sería recomendable empezar el estudio leyendo el capítulo ocho del *Modern Electrochemistry*, que trata esta materia muy pedagógicamente. Texto de superior nivel es el ya citado de Vetter e incluso los de Delahay y Erdey-Gruz.

Un buen tratamiento del concepto de coeficiente de simetría y transferencia lo encontrará Vd. en el libro de Brenet.

J. O'M Bockris y A. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Vol. 2, Plenum Press (1970).

K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects*. Academic Press (1967).

P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*. Wiley (1965).

T. Erdey-Gruz, *Kinetics of Electrode Processes*. Adam-Hüger (1972).

J. Brenet y K. Traore, *Transfer Coefficients in Electrochemical Kinetics*. Academic Press (1971).

INTRODUCCION

De entre todas las etapas que normalmente constituyen el mecanismo de una reacción electroquímica, la transferencia de carga es, sin duda, la más característica de una reacción electroquímica.

Es por ello por lo que comenzamos el estudio de los diferentes tipos de sobrevoltaje por el tratamiento del de transferencia o activación, bajo la hipótesis de que, en un principio, la única etapa existente en el mecanismo redox es la transferencia de carga. Igualmente admitiremos inicialmente que la concentración de la especie electroactiva en la zona en que se producirá la transferencia de carga (plano OHP) es idéntica a la existente en el seno de la disolución y que no existe adsorción específica de ninguna especie en la superficie del electrodo, que será, para nuestro caso, un metal.

INFLUENCIA DEL CAMPO ELECTRICO EN LA VELOCIDAD DE REACCION

Aunque la esencia de una reacción electroquímica es el mecanismo de transferencia de carga, vamos a ignorar por el momento el proceso detallado de esta transferencia, que será objeto de un tratamiento posterior.

Es decir, no prestamos atención a si la especie que se va a reducir, por ejemplo, y que supondremos cargada positivamente, se mueve a través de la interfase o es el electrón el que, saliendo del metal, atraviesa esa interfase. Además, como la intensidad y sentido de la corriente son los mismos, si un electrón abandona el electrodo o si una carga positiva unidad se acerca a él, consideramos bajo un punto de vista formal que los dos fenómenos son idénticos.

Consideremos en principio la reacción:



en la que las dos sustancias son solubles y, en especial, R podrá ser soluble en la disolución o en un electrodo líquido, por ejemplo, un metal formando una amalgama.

Como hemos indicado, no existe ninguna otra etapa ni tampoco complicaciones debidas a la transferencia de masa.

Los principios generales de cinética química mantienen su validez en el caso de procesos electroquímicos y, de acuerdo con ellos, la velocidad de reacción es, en este caso simple, proporcional a la concentración de moléculas o iones en el estado activado que a su vez está determinada por la energía de activación.

La velocidad de reducción o de oxidación para el proceso 1, referida a la unidad de superficie del electrodo, estará relacionada con la densidad de corriente parcial catódica o con la densidad de corriente parcial anódica por:

$$\begin{aligned} \overleftarrow{v} &= v_{\text{red}} = \frac{\overleftarrow{i}}{F} \\ \overrightarrow{v} &= v_{\text{ox}} = \frac{\overrightarrow{i}}{F} \end{aligned} \quad (2)$$

en donde \overleftarrow{v} o \overrightarrow{v} indican magnitudes correspondientes al proceso (1) transcurriendo de izquierda a derecha.

Para la reacción de reducción, la velocidad estará determinada por:

$$v_{\text{red}} = \overleftarrow{v} = \frac{kT}{h} \cdot c_{\text{ox}} \exp\left(-\frac{\overrightarrow{AG}^{\ddagger}}{RT}\right) = \overleftarrow{k} c_{\text{ox}} \quad (3)$$

T = temperatura; R = cte. de gases; k de Boltzmann; h = cte. de Planck; c_{ox} = concentración en el plano OHP de la especie O_x y, por tanto, expresada en moles/cm.³; \overleftarrow{v} = velocidad de reacción en moles/cm.².seg; $\overrightarrow{AG}^{\ddagger}$ = energía libre tipo de activación para la reacción transcurriendo de izquierda a derecha; \overleftarrow{k} = cte. de velocidad expresada en seg.⁻¹.

En principio, es lógico pensar que si la reacción está descrita por (1), la concentración de electrones deberá intervenir en la expresión de la velocidad de reacción, hecho que parece no estar indicado en 3. Sin embargo, si el electrodo es un metal ideal, los electrones de ese metal que toman parte en la reacción están en su estado tipo y, por tanto, su actividad (concentración) es la unidad. Esto no sucedería si el electrodo fuese un semiconductor, ya que en este caso la concentración de los portadores de carga (huecos o electrones) si entra a formar parte de las expresiones de la velocidad de reacción.

La energía libre de activación para un proceso electrodoico está compuesta de dos partes. Una de ellas representa la energía libre de activación "química" ΔG_a^{\ddagger} que, aunque es independiente (aproximadamente) del campo eléctrico existente en la doble capa, será función de las estructuras de los reactivos y del estado activado y de su interacción con el entorno. Lógicamente, si no existiese campo eléctrico sería esta energía la que determinase la velocidad de reacción.

La otra parte representará la contribución del campo eléctrico (trabajo eléctrico) a esa energía libre, ya que este campo, dependiendo de su dirección, aumentará o disminuirá la energía de activación, es decir, retardará o acelerará la transferencia de carga.

Así, cuanto más positivo sea el potencial del electrodo (recordemos que el potencial del electrodo es $\phi^M - \phi^S$ = potencial de Galvani del metal-potencial de Galvani de la disolución) más se acelerará el proceso anódico (transporte de electrones desde la disolución al metal) y más se retrasará el catódico (transporte de electrones desde el electrodo hacia la disolución).

Inversamente, cuanto más negativo sea el potencial del electrodo más rápido será el proceso catódico y más lento el anódico.

Para poder establecer cuantitativamente la influencia que posee el cambio del potencial sobre la energía de activación, es necesario conocer las características energéticas del complejo activado con

todo detalle. Sin embargo, de acuerdo con Erdey-Gruz y Volmer, la dificultad de este conocimiento se puede soslayar introduciendo el concepto de factor de simetría β que relaciona la diferencia de potencial metal-disolución, $\Delta\phi$, con el cambio en la energía de activación, $\beta F\Delta\phi$.

Nuevamente la diferente simbología puede acarrear confusiones, ya que algunos autores emplean la notación α para el factor de simetría, por lo que fácilmente se confunde con el α empleado para indicar el coeficiente de transferencia. Teniendo en cuenta que el factor de simetría y el de transferencia sólo expresan el mismo concepto en el caso de una reacción electroquímica consistente en una sola etapa, el desacierto nace con facilidad.

En nuestro tratamiento empleamos el término β únicamente para indicar coeficientes de simetría y el α para coeficientes de transferencia.

Para lograr una mejor comprensión del significado físico de β adoptamos una aproximación netamente elemental. Olvidaremos al electrón y admitiremos que la reacción de reducción consiste en un movimiento del ion O_2^+ desde el plano OHP hasta su posición final (una vez reducido) en la superficie metálica. Dónde y cuándo tiene lugar el salto del electrón desde el metal hasta el ion, es cuestión que no nos interesa por ahora.

Sobre esta base el trabajo eléctrico que contribuye a la energía de activación (aumentándola o disminuyéndola) será el producto de la carga electrónica e_0 por la diferencia de potencial existente entre el plano OHP y la cima de la barrera de la energía libre (Figura 1). Es decir, una parte de la diferencia de potencia total, $\Delta\phi$, actúa sobre el ion, disminuyendo la energía libre de activación, si $\Delta\phi$ es negativo (proceso catódico, reducción, favorecido), en el valor $\beta F\Delta\phi$ (si se trata de un ión será $\beta e\Delta\phi$ pero la carga de un ion gram de iones monovalentes es F).

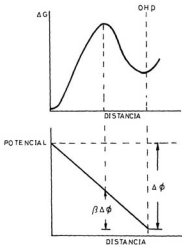


Figura 1.—Curva de energía de activación para el proceso $Ox + e \rightleftharpoons R$ y variación del potencial de la interfase con la distancia.

Evidentemente, en esta aproximación grosera, β estará definido por:

$$\beta = \frac{\text{distancia OHP} - \text{cima de barrera}}{\text{anchura total de la doble capa rígida (distancia OHP metal)}} \quad (4)$$

Para el proceso inverso de oxidación, proceso anódico, la energía de activación estará aumentada (para el mismo potencial) en la magnitud $(1-\beta)F\Delta\phi$.

Es decir, la energía libre de activación del proceso electroódico (1) será, descomponiéndola en la aportación química y en la aportación eléctrica:

$$\begin{aligned} \text{Proceso catódico } \Delta\bar{G}^{\ddagger} &= \Delta\bar{G}_0^{\ddagger} + \beta F\Delta\phi \\ \text{Proceso anódico } \Delta\bar{G}^{\ddagger} &= \Delta\bar{G}_0^{\ddagger} - (1-\beta) F\Delta\phi \end{aligned} \quad (5)$$

Algunos autores emplean para la β definida de la forma efectuada por nosotros el término $(1-\beta)$ mientras que, para $(1-\beta)$, utilizan β . Lógicamente las expresiones son equivalentes.

Las expresiones para las velocidades de reacción catódica y anódica serán:

$$\begin{aligned} \bar{v}_c &= \frac{kT}{h} c_{ox} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}^{\ddagger}}{RT}\right) = \frac{kT}{h} c_{ox} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_0^{\ddagger}}{RT} - \beta F\Delta\phi/RT\right) = \\ &= \bar{k} c_{ox} \exp(-\beta F\Delta\phi/RT) \end{aligned} \quad (6)$$

en donde v_c será el número de moles de iones O_2^+ que reaccionan por segundo y por unidad de área de la interfase. De esta forma:

$$\bar{i}_c = F \bar{v}_c = \bar{Fk} c_{ox} \exp(-\beta F\Delta\phi/RT) \quad (7)$$

en donde i_c = densidad de corriente, amp/unidad de área (normalmente cm^{-2}).

En forma análoga, para el proceso anódico será:

$$\begin{aligned} \bar{v}_a &= \frac{kT}{h} c_r \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}^{\ddagger}}{RT}\right) = \frac{kT}{h} c_r \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_0^{\ddagger}}{RT} + (1-\beta) F\Delta\phi/RT\right) = \\ &= \bar{k}_R c_r \exp((1-\beta) F\Delta\phi/RT) \end{aligned} \quad (8)$$

ECUACION DE BUTLER VOLMER

Las expresiones exponenciales anteriores fueron establecidas por Volmer y Erdey Gruz, aunque con anterioridad Butler las había indicado de un modo menos preciso y exacto.

Puesto que los dos procesos, anódico y catódico, están ocurriendo a la vez, el flujo neto de electrones será la diferencia entre los flujos de cada una de las reacciones, es decir, la densidad de corriente total que circula por el sistema será la diferencia entre las corrientes anódica y catódica.

Este convenio, $i = \bar{i}_a - \bar{i}_c$, indica que la densidad de corriente catódica debe ser expresada en valor absoluto, es decir, en realidad debería escribirse:

$$i = \bar{i}_a - |\bar{i}_c|$$

Sin embargo, muchos autores, Bockris entre ellos, admiten implícitamente el valor absoluto de \bar{i}_c definiendo la densidad de corriente total por la expresión: $i = \bar{i}_a - \bar{i}_c$.

Otros autores, Vetter, definen la densidad de corriente total por la expresión:

$$i = \bar{i}_a + \bar{i}_c$$

por lo que obviamente \bar{i}_c posee un valor y un signo.

Por facilidades de nomenclatura seguiremos el convenio empleado por Bockris, por lo que la corriente catódica siempre estará precedida de un signo negativo.

De esta forma la densidad de corriente total i será anódica o catódica, dependiendo de las magnitudes de las densidades de corriente anódica y catódica y estará expresada por:

$$i = \bar{i}_a - \bar{i}_c = F \bar{k} c_a \exp((1-\beta)F\Delta\phi/RT) - F \bar{k} c_{ox} \exp(-\beta F\Delta\phi/RT) \quad (10)$$

Cuando el sistema esté en equilibrio (equilibrio dinámico naturalmente) las densidades de corriente anódica y catódica serán idénticas y la densidad total, cero, por lo que, simbolizando por $\Delta\phi_0$ el potencial para el que esta igualdad se cumple:

$$\bar{i}_0 = \bar{i}_a = F \bar{k} c_a \exp((1-\beta)F\Delta\phi_0/RT) = \bar{i}_c = F \bar{k} c_{ox} \exp(-\beta F\Delta\phi_0/RT) \quad (11)$$

La densidad de corriente \bar{i}_0 será una medida cuantitativa de la velocidad de las reacciones que están ocurriendo (a idéntica velocidad pero con sentidos contrarios) en una interfase en equilibrio. Expresan, en términos de magnitudes numéricas, la velocidad de transferencia electrónica entre electrodo y especies en disolución en un sentido o en otro cuando no existe corriente neta que atraviese la interfase.

A esta magnitud, \bar{i}_0 , no mensurable directamente por un sistema de medida de corriente, aunque si por métodos indirectos, se le denomina densidad de corriente de equilibrio o densidad de corriente de intercambio.

El valor de \bar{i}_0 varía ampliamente de unos sistemas a otros, como se indica en la Tabla I, y al valor del potencial, $\Delta\phi_0$, para el que $i=0$, se conoce como potencial de equilibrio y, como después veremos, es análogo al potencial de equilibrio determinado por la ecuación de Nernst.

Electrodo	Disolución	\bar{i}_0	
		A	cm ⁻²
H ₂ /H ⁺ , Hg	1,0 N SO ₂ H ₂		5.10 ⁻¹³
Ni/Ni ²⁺	2,0 N SO ₂ Ni		2.10 ⁹
Fe/Fe ²⁺	2,0 N SO ₂ Fe		1.10 ⁸
Zn/Zn ²⁺	2,0 N SO ₂ Zn		2.10 ⁵
Cu/Cu ²⁺	2,0 N SO ₂ Cu		2.10 ⁵
H ₂ /H ⁺ , Pt	0,2 N SO ₂ H ₂		1.10 ⁵
Na/Na ⁺ , Hg	10 ⁻³ N N(CH ₃) ₃ OH + 1,0 N NaOH		4.10 ²
Pb/Pb ²⁺ , Hg	2.10 ⁻³ N (NO ₃) ₂ Pb + 1,0 N NO ₃ K		1.10 ⁻¹
Hg/Hg ²⁺	2.10 ⁻³ N (NO ₃) ₂ Hg + 2,0 N NO ₃ H		5.10 ⁵

Con estos conceptos en mente, la relación (10) puede expresarse en forma más sencilla como veremos a continuación.

Teniendo en cuenta la definición de sobrepotaje:

$$\Delta\phi = \eta + \Delta\phi_e$$

por lo que, sustituyendo en (11), obtenemos:

$$i = F \bar{k} c_o \exp[(1-\beta) F (\eta + \Delta\phi_e) / RT] - F \bar{k} c_{ox} \exp [-\beta F (\eta + \Delta\phi_e) / RT]$$

es decir:

$$i = i_o \left[\exp (1-\beta) F \eta / RT - \exp (-\beta F \eta / RT) \right] \quad (12)$$

que constituye la ecuación de Butler-Volmer, que está considerada como la ecuación básica de la cinética electroquímica.

Vemos, pues, que según (12) quien gobierna el paso de corriente a través de una interfase, no es la diferencia de potencial $\Delta\phi$ de esa interfase, sino el valor del sobrepotaje, es decir, el valor de la diferencia entre el potencial aplicado a esa interfase y el potencial de equilibrio correspondiente. Así, el sobrepotencial se define claramente como una magnitud de importancia crucial en cinética electroquímica.

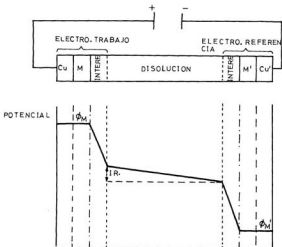


Figura 2.—Diferencia de potencial entre dos interfas.

Sin embargo, y aun admitiendo, como hemos venido haciendo, que toda la diferencia de potencial $\Delta\phi$ entre metal y disolución se produce entre la superficie metálica y el plano OHP (es decir, no admitimos la existencia del potencial electrocinético o ϕ_p , el paso de corriente origina una caída óhmica en la resistencia de la disolución, por lo que la diferencia de potencial $\Delta\phi$ aplicada (en relación a un electrodo de referencia) no se emplea totalmente en el proceso electrodródico.

Así, si suponemos el sistema de la Figura 2 (no hay potencial de contacto metal-metal), la diferencia de potencial aplicada entre Cu y Cu' se descompone (con paso de corriente) de la forma:

$$V = (\phi_{Cu} - \phi_{sol}) + (\phi_{sol} - \phi_{Cu'}) + IR = \Delta\phi + \Delta\phi_{ver} + IR$$

y por tanto, una alteración del potencial aplicado, ΔV , que cause un aumento o disminución de I , originará que toda esta variación del potencial no se aplique a la interfase del electrodo de trabajo.

$$\Delta V = \Delta(\Delta\phi) + \Delta(I.R)$$

Esta alteración, debida a la caída óhmica de la disolución, puede ser elevada cuando la resistencia de la disolución sea grande (disolventes orgánicos o electrolitos fondo en débil concentración), o la intensidad de corriente sea elevada.

Adviértase que simbolizamos por I la intensidad de corriente y por i la densidad de la misma.

1. DIAGRAMAS CORRIENTE-POTENCIAL

Antes de comenzar debemos indicar que en Electroquímica a las representaciones de i (o I) vs. E o i vs. η se les denomina indistintamente curvas corriente-potencial o corriente-voltaje.

La forma de ecuación de Butler-Volmer se parece a la de la función seno hiperbólico (figura 3), y puede ser expresada de esta forma para el caso de que $\beta=1/2$. Así, para este valor, la ecuación 12 será:

$$i = i_0 (e^{F\eta/2RT} - e^{-F\eta/2RT})$$

y teniendo en cuenta que:

$$\text{sh } x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$i = 2i_0 \text{sh } \frac{F\eta}{2RT}$$

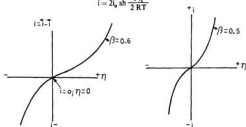


Figura 3.—Diagramas corriente-potencial.

Puesto que la función seno hiperbólico es una función simétrica (Figura 3), un factor de simetría $\beta=1/2$, que corresponde a una barrera de energía libre simétrica, es decir, a una curva de energía libre cuyo máximo equidista de las energías libres correspondientes a reactivos y productos (recordemos que $\beta = \text{distancia OHP-cima}/\text{distancia total} = 1/2$), produce curvas corriente-voltaje simétricas.

En resumen, para una curva i vs. η simétrica, magnitudes iguales de sobrevoltaje pero diferentes en signo (sobrevoltajes catódicos y anódicos), producen intensidades de corriente catódicas y anódicas iguales pero de sentido contrario.

Esto significa que la interfase no puede rectificar una corriente alterna. Es decir, si aplicamos a una interfase de $\beta = 0,5$ una diferencia de potencial variable en el tiempo según la Figura 4, se produce un paso de corriente en la interfase variable con el tiempo, a la misma frecuencia y de tal manera que la corriente anódica sea igual a la catódica en valor absoluto.

Si por el contrario $\beta \neq 0,5$, por ejemplo $< 0,5$ (Figura 4), un sobrevoltaje anódico η_1 producirá una corriente anódica, i_a , muy superior a la catódica, i_c , producida por el correspondiente sobrevoltaje catódico η_2 . Es decir, en este caso se produce una rectificación parcial de la corriente producida en la interfase.

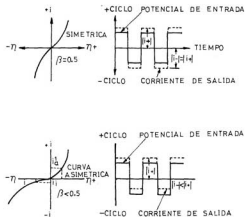


Figura 4.—Influencia del valor de β en la rectificación de corriente.

A este fenómeno se le denomina rectificación farádica producida por una interfase.

En el caso en el que β posea un valor diferente a 0,5, la construcción de la curva i vs. η (Figura 5) es inmediata; basta construir las gráficas exponenciales de las corrientes parciales y después, a partir de ellas, por diferencia, se calcula la corriente total correspondiente a cada potencial.

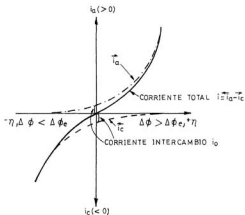


Figura 5.-Curva corriente vs. potencial.

MODIFICACION DE LA ECUACION DE BUTLER-VOLMER PARA SOBREPOTENCIALES ELEVADOS. LEY DE TAFEL

Debido a la expresión exponencial de la ecuación de Butler-Volmer, es posible desplazar prácticamente la reacción electroquímica en un sentido u otro según el signo y valor del sobrepotencial.

Así, suponiendo un valor de $\eta >> 0$, el término correspondiente al proceso catódico puede considerarse despreciable frente al anódico, es decir:

$$\exp \left[(1-\beta) F\eta/RT \right] \gg \exp(-\beta F\eta/RT)$$

por lo que

$$i = \bar{i}_a = i_0 \exp \left[(1-\beta) F\eta/RT \right]$$

es decir, a potenciales suficientemente alejados de $\Delta \phi_e$ y más anódicos, la densidad de corriente crece exponencialmente con el sobrepotencial. Tomando logaritmos:

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{(1-\beta)F}{RT} \eta$$

y expresando η en función de i :

$$\eta = \frac{RT}{(1-\beta)F} \ln i - \frac{RT}{(1-\beta)F} \ln i_0$$

y llamando a:

$$\frac{RT}{(1-\beta)F} = b \qquad -\frac{RT}{(1-\beta)F} \ln i_0 = a$$

$$\text{obtenemos:} \quad \eta = a + b \ln i \quad (13)$$

que constituye la ley de Tafel para procesos anódicos.

Igualmente para $\eta < 0$, es decir, para sobrepotenciales catódicos elevados, se cumplirá:

$$i = \bar{i}_c = -i_0 \exp(-\beta F \eta / RT)$$

es decir, a potenciales suficientemente alejados del potencial de equilibrio y catódicos, la densidad de corriente está producida únicamente por el proceso de reducción.

Tomando logaritmos:

$$\ln |i| = \ln i_0 - \frac{\beta F}{RT} \eta \quad \eta = \underbrace{\frac{RT}{\beta F} \ln i_0}_{a'} - \underbrace{\frac{RT}{\beta F}}_{b'} \ln |i| \quad (14)$$

es decir:

$$\eta = a' - b' \ln |i|$$

que constituye la ley de Tafel para procesos catódicos. En donde:

$$a' = \frac{RT}{\beta F} \ln i_0 \quad \text{y} \quad b' = \frac{RT}{\beta F}$$

El valor del sobrepotencial η necesario para que la ley de Tafel se cumpla, puede calcularse fácilmente haciendo la suposición de que una densidad de corriente será despreciable frente a la otra cuando suponga, por ejemplo, el 1% de ésta.

Así, en el caso de que $\bar{i}_a \leq 1/100 \cdot \bar{i}_c$

$$e^{(1-\beta) F \eta / RT} \leq 1/100 \cdot e^{\beta F \eta / RT}$$

es decir:

$$e^{F \eta / RT} \leq 1/100 \frac{F \eta}{RT} \leq -2 \ln 10$$

$$\eta \leq -\frac{2RT}{F} \ln 10 \quad \eta \leq -0,12 \text{ V a } 25^\circ \text{C.}$$

Esto supone que, para un sobrepotencial catódico igual o inferior (más negativo) a 120 mV, la corriente anódica es solamente el 1% de la catódica, por lo que la aproximación de Tafel es utilizable.

Igualmente para un proceso anódico la corriente catódica será el 1% de la anódica para $\eta \geq 120 \text{ mV}$.

Con referencia al error relativo en corriente obtenido empleando la relación de Tafel, la Tabla 2, que ha sido obtenida admitiendo como densidad de corriente verdadera la proporcionada por la ley

η (mV)	$\beta = 0,5$ Error relativo	$\beta = 0,2$
-200	0,04	0,04
-100	2,1	2,1
-50	16,6	16,6
-20	84,6	84
20	84,6	84
50	16,6	16,6
100	2,1	2,1
200	0,04	0,04

de Butler, indica los errores existentes para $\beta = 0,5$ ó $\beta = 0,2$ a 25°C , en la que se aprecia que los errores relativos son independientes de β para sobrepotenciales elevados.

Normalmente la ley de Tafel se representa gráficamente, o bien $\ln i$ (ó $\log i$) vs. η , ó η vs. $\ln i$ según las conveniencias de dibujo, pero numerosos autores, cuando representan $\ln i$ vs. η , lo hacen en valores absolutos de corriente, es decir, con un solo eje de corriente, por lo que al representar $\eta > 0$ hacia la derecha y $\eta < 0$ hacia la izquierda, los procesos anódicos caen en el primer cuadrante y los catódicos en el segundo. Ver Figura 6.

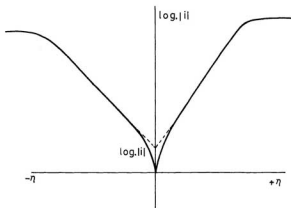


Figura 6.—Representación de la ley de Tafel.

Del valor de la pendiente de Tafel se puede deducir el valor de β , factor importante en el estudio de los mecanismos redox, y, de su extrapolación, el valor de $\log i_0$.

Aunque después efectuaremos un estudio más detallado, podemos indicar que si de una curva corriente-potencial se obtiene una ley de Tafel que se verifica hasta valores elevados del sobrepotencial, generalmente la etapa lenta es el proceso de transferencia de carga. La desviación de la linealidad que se observa en la Figura 6 es debida: los valores de la zona inferior a que el sobrepotencial es demasiado pequeño como para despreciar una densidad de corriente frente a la otra; los de la zona superior, a que a estos sobrepotenciales, otra etapa, por ejemplo la difusión, ha comenzado a ser la determinante de la velocidad.

APROXIMACION LINEAL DE LA ECUACION DE BUTLER-VOLMER

En la ecuación de Butler (12) si el sobrepotencial es pequeño, las dos expresiones exponenciales pueden desarrollarse en serie según:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots \quad \text{para } x \rightarrow 0$$

es decir, tomando los dos primeros miembros de la serie:

$$i = i_0 (\exp[(1 - \beta) F\eta/RT] - \exp(-\beta F\eta/RT)) = i_0 \left(1 + \frac{(1 - \beta) F\eta}{RT} - 1 + \frac{\beta F\eta}{RT} \right) = i_0 \frac{F\eta}{RT} \quad (15)$$

Es decir, para un sobrepotencial pequeño, la densidad de corriente total (que será anódica o catódica según el signo de η) es directamente proporcional al sobrepotencial, lo que es una relación similar a la ley de Ohm.

Consecuentemente, podemos definir una resistencia de transferencia dada por:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} = R = \frac{RT}{i_0 F}$$

El error relativo cometido por el empleo de la aproximación lineal se indica en la Tabla 3 construida para $T = 25^\circ\text{C}$.

$\eta(\text{mV})$	$\beta = 0,5$ Error relativo	$\beta = 0,2$
-20	-2,5	23,0
-10	-0,76	11,6
-5	-0,26	6,0
-2	-0,13	2,4
2	-0,13	-2,4
5	-0,26	-6
10	-0,76	-11,6
20	-2,5	-23,0

INTERFASES POLARIZABLES Y NO POLARIZABLES

La aproximación lineal de la ecuación de Butler-Volmer proporciona un medio muy simple de comprender el comportamiento de una interfase polarizable o de una no polarizable.

Recordemos que una interfase idealmente no polarizable es aquella cuya diferencia de potencial no varía a pesar del paso de corriente a su través, es decir, es aquella que no se polariza.

Si consideramos la aproximación lineal, que conduce a la definición de resistencia de transferencia, se comprende que el valor de ésta depende en forma inversamente proporcional de la densidad de corriente de intercambio i_0 . El concepto diferencial se ha introducido de la definición de R:

$$R = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{c_0, c_1, T} = \frac{RT}{F i_0}$$

dado que puede ser posible que los términos de concentración existentes en i_0 :

$$i_0 = F \bar{k} c_0 \exp [(1-\beta)F\Delta \phi_0/RT] = F \bar{k} c_{00} \exp (-\beta F\Delta \phi_0/RT)$$

cambien con el paso de corriente i .

Así, para $i_0 \rightarrow \infty$, $R \rightarrow 0$, lo que significa que la pendiente de la curva η vs. i es cero, o, lo que es lo mismo, el paso de una densidad de corriente a través de la interfase no desplaza a ésta de su potencial de equilibrio, lo que constituye precisamente la característica fundamental de una interfase idealmente no polarizable.

Naturalmente, este caso de $i_0 = \infty$ es ideal y todas las interfases poseerán valores finitos de i_0 , lo que significa que todas ellas presentarán un grado de polarizabilidad que estará en orden inverso al valor de i_0 : a mayor i_0 , menor polarizabilidad.

Análogamente podemos imaginar el caso contrario para el que $i_0 \rightarrow 0$. En este caso $R \rightarrow \infty$, lo que significa que para muy pequeños pasos de corriente el potencial de la interfase cambia en gran manera: esto es lo que definiremos como una interfase polarizable.

Es evidente ahora el sentido físico real de los circuitos equivalentes de una interfase polarizable idealmente, no polarizable idealmente y caso intermedio (Figura 7).

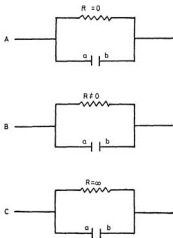


Figura 7. Esquemas eléctricos representativos de las interfases polarizables idealmente, no polarizables idealmente y caso intermedio.

Puesto que los electrodos de referencia deben ser lo más idealmente polarizables posible, es evidente que un electrodo será mejor como referencia cuanto mayor sea su i_0 .

Es interesante señalar que quien origina la polarización no es la intensidad de corriente I , sino la densidad de corriente, por lo que, para la misma I , un electrodo será tanto menos polarizable cuanto mayor sea su área.

La tabla 4 muestra la influencia que posee el valor de i_0 sobre la densidad de corriente que se requiere para alcanzar un sobrepotencial dado ($\beta = 0,5$, $T = 25^\circ\text{C}$).

$i_0(\text{A.cm}^{-2})$	$\eta = 1 \text{ mV}$	$\eta = 10 \text{ mV}$	$\eta = 100 \text{ mV}$	$\eta = 200 \text{ mV}$
	$i (\text{Ampcm}^{-2})$	$i (\text{Ampcm}^{-2})$	$i (\text{Ampcm}^{-2})$	$i (\text{Ampcm}^{-2})$
10^{-6}	$4 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
10^{-3}	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
10^{-1}	$4 \cdot 10^{-2}$	0,39	6,9	49,4

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º Defina: parámetro β , i_0 , interfase no polarizable e interfase polarizable.

Respuesta:

β : parámetro que relaciona la diferencia de potencial $\Delta\phi$ (metal-disolución) total con el cambio en la energía de activación causada por esta diferencia de potencial. Otra definición aplicable sería: distancia OHP-cima de barrera anchura total de la barrera; la anchura de la barrera coincide aproximadamente con la anchura total de la doble capa rígida o distancia plano OHP-superficie metálica.

i_0 : densidad de corriente de intercambio. Es la densidad de corriente correspondiente al potencial de equilibrio y definida por:

$$i_0 = \vec{i}_c = \vec{i}_a = \vec{k} c_s \exp [(1-\beta) F\Delta\phi_e/RT] = \vec{k} c_{ox} \exp (-\beta F\Delta\phi_e/RT)$$

En el potencial de equilibrio, la densidad neta de corriente $i = \vec{i}_c - \vec{i}_a = 0$.

Interfase polarizable: interfase en la que una pequeña densidad corriente origina la aparición de un sobrevoltaje elevado. Es una interfase con una resistencia de transferencia tanto mayor cuanto más polarizable sea. Para el caso ideal $R = \infty$.

Interfase no polarizable: interfase en la que una gran densidad de corriente origina la aparición de un sobrevoltaje pequeño. Su resistencia de transferencia es muy pequeña y por tanto menor cuanto menos polarizable sea. Caso ideal $R = 0$.

2.º ¿Qué tipo de corriente circulará por una interfase idealmente polarizable?

Respuesta: Si la interfase es idealmente polarizable sólo puede circular por ella corriente capacitativa, es decir, la corriente de carga del condensador que constituye la doble capa.

3.º Explicar la relación existente entre la energía libre de activación y la diferencia de potencial de una interfase. ¿Por qué aparecen signos positivos o negativos en el término potencial?

Respuesta: La relación está expresada por:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{G}^{\ddagger} &= \Delta\bar{G}_a^{\ddagger} + \beta F\Delta\phi \\ \Delta\bar{G}^{\ddagger} &= \Delta\bar{G}_c^{\ddagger} - (1-\beta)F\Delta\phi\end{aligned}$$

Lógicamente un proceso catódico o anódico se acelerará cuando la energía libre de activación disminuya. Además, puesto que β será siempre positivo, al igual que el término $(1-\beta)$, es lógico que

para disminuir la energía de activación en un proceso catódico, que se acelera cuanto más negativo o menos positivo sea $\Delta\phi$, el término $\beta F\Delta\phi$ deba ir precedido de un signo más.

Para el proceso contrario el razonamiento es análogo.

4.º Un proceso anódico ¿puede ocurrir a potencial $-0,1$ volts. vs. E.C.S.

Respuesta: La respuesta es sí. En primer lugar, debe quedar claro que al ser todas las diferencias de potencial relativas a una referencia (E.C.S. electrodo de calomelanos saturado en este caso), el signo positivo o negativo nada indica. Así el potencial $-0,1$ será negativo con respecto al E.C.S. ($+0,2$ volts. contra E.N.H., electrodo normal de hidrógeno), pero será positivo con respecto al E.N.H.

No es la diferencia de potencial la que determina que un proceso sea anódico o catódico, sino el valor del sobrepotencial. Así, si este potencial de $-0,1$ volts. determina un sobrepotencial de $+0,2$ volts. (lo que quiere decir que el potencial de equilibrio es $-0,3$ volts. vs. E.C.S.), el proceso será anódico, pero si es de $-0,2$ volts. (lo que significa $E_{\text{eq}} = +0,3$ vs. E.C.S.), el proceso será catódico.

5.º ¿Qué ecuación aplicará a un sistema electroquímico monoeléctrico en el que $\beta = 0,5$, que está trabajando a un potencial E_1 de $-1,48$ volts. vs. E. C.S. ($+0,2$ volts. vs. E.N.H.) siendo su potencial de equilibrio $-1,3$ volts. vs. E.N.H.?

Respuesta: Dado que $E_1 = -1,48$ volts. vs. E.C.S. $= -1,28$ volts. vs. E.N.H., el sobrepotencial será $\eta = -1,28 - (-1,3) = 0,020$ volts.

La aproximación de sobrepotencial elevado, ley de Tafel, produce (Tabla 2) un error para 20 mv. $\beta = 0,5$, del $84,6\%$, mientras que la aproximación lineal la origina de sólo $-2,5\%$. Para un cálculo aproximado podríamos utilizar la aproximación lineal pero, sin embargo, para uno más exacto, deberíamos emplear la ecuación completa de Butler-Volmer.

6.º ¿Qué ecuación aplicaría a un sistema que está trabajando a un potencial de $-1,45$ volts vs. E.C.S. si su potencial de equilibrio en esas condiciones es $E_{\text{eq}} = 1$ volts.? Deduzca la expresión para la densidad de corriente total en función de E si el proceso de transferencia de carga es monoeléctrico.

Respuesta: Puesto que el sobrepotencial es elevado $\eta = -1,45 - (-1) = -0,45$ volts. y catódico, podemos despreciar la corriente anódica parcial, con lo que obtendríamos:

$$i = \bar{i}_c = -i_0 \exp(-\beta F\eta/RT)$$

$$\ln|i| = \ln i_0 - \beta F\eta/RT \quad \text{ecuación de Tafel.}$$

EXAMEN

TEMA: INFLUENCIA DEL CAMPO ELECTRICO EN LA VELOCIDAD DE REACCION

Aproximaciones en la ecuación de Butler-Volmer

1.º Calcular el error relativo cometido admitiendo la aproximación de sobrevoltaje elevado, ley de Tafel, para una interfase en la que $\beta = 0,5$, $i_0 = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ y $T = 25^\circ\text{C}$: a) si el sobrevoltaje es de 10 mV y b) si es de 100 mV. $R = 8,314 \text{ joule k}^{-1}\text{mol}^{-2}\text{F} = 96.440 \text{ coulombios}$.

Respuesta: Para $\eta = 10 \text{ mV}$.

$$\bar{i}_c = i_0 e^{(\beta-\beta')F\eta/RT} = 1,21 \text{ mA cm}^{-2} \text{ ya que } \frac{F\eta}{RT} = 0,390$$

La corriente que circula será:

$$i = i_0 (e^{(\beta-\beta')F\eta/RT} - e^{-\beta'F\eta/RT}) = 0,39 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$\text{Error} = \frac{1,21 - 0,39}{0,39} \cdot 100 = 210 \%$$

Para $\eta = 100 \text{ mV}$.

$$\frac{F\eta}{RT} = 3,9 \quad \bar{i}_c = i_0 e^{(\beta-\beta')F\eta/RT} = 7,03 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$i = i_0 (e^{(\beta-\beta')F\eta/RT} - e^{-\beta'F\eta/RT}) = 6,89$$

$$\text{Error} = \frac{7,03 - 6,89}{6,89} \cdot 100 = 2,0 \%$$

2.º Suponiendo que no existan otros problemas que su mayor o menor polarizabilidad, ¿qué orden establecería Vd. para clasificar de mejor a peor, como electrodos de referencia, a las interfaces siguientes: H_2/H^+ , Hg $i_0 = 5 \cdot 10^{-12} \text{ amp cm}^{-2}$, Cu/Cu^{2+} $i_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ amp cm}^{-2}$, Hg/Hg^{2+} $i_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ amp cm}^{-2}$, Fe/Fe^{2+} $i_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ amp cm}^{-2}$

Respuesta: El electrodo con menor resistencia a la transferencia de carga será el que mejor actúe como referencia. Es decir, el orden de mejor o peor será el de mayor a menor densidad de corriente de intercambio. Por tanto: Hg/Hg^{2+} , Cu/Cu^{2+} , Fe/Fe^{2+} y H_2/H^+ , Hg .

3.º Defina de forma breve pero precisa: Densidad de corriente de intercambio, parámetro β , resistencia de transferencia y ley de Tafel.

Respuesta: Densidad de corriente de intercambio es la densidad de corriente correspondiente al potencial de equilibrio que circula tanto en sentido anódico como en el catódico, por lo que el paso neto de corriente será cero:

$$i_a = \bar{i}_a = \bar{i}_c \bar{k}_c \cdot \exp [(1-\beta) F \Delta \phi_0 / RT] = \bar{k} c_{ox} \exp (-\beta F \Delta \phi_0 / RT)$$

$$i = \bar{i}_a - \bar{i}_c = 0$$

Parámetro β : parámetro que relaciona la diferencia de potencial total metal/disolución con la variación en la energía de activación causada por esa diferencia de potencial.

Otra definición posible e igualmente válida sería:

$$\beta = \frac{\text{distancia OHP-cima de la barrera de energía de activación}}{\text{anchura total de la barrera}}$$

La anchura de la barrera coincide aproximadamente con la anchura total de la doble capa rígida o distancia plano OHP-superficie metálica.

Resistencia de transferencia: magnitud que se deriva de la aproximación lineal de la ecuación de Butler-Volmer y que indica la resistencia eléctrica del circuito equivalente de la interfase para $i \rightarrow 0$. Da idea de la resistencia que opone una interfase al paso de la corriente. Para $R = 0$ interfase idealmente no polarizable. Para $R = \infty$ interfase idealmente polarizable.

Ley de Tafel: Relación lineal entre $\ln i$ y la magnitud del sobrepotencial expresada por la relación:

$$\eta = a \pm b \ln |i| \quad a = -\frac{RT}{(1-\beta)F} \ln i_0 \quad \text{ó} \quad \frac{RT}{\beta F} \ln i_0$$

$$b = \frac{RT}{(1-\beta)F} \text{ proceso anódico}$$

$$b = -\frac{RT}{\beta F} \text{ proceso catódico}$$

Evidentemente la definición de la ley de Tafel por $\ln i = a' \pm b' \eta$ es igualmente válida.

4.º Calcular el error relativo cometido al admitir la aproximación lineal de la ecuación de Butler-Volmer para una interfase en la que $\beta = 0,5$, $i_0 = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ y $T = 25^\circ\text{C}$. a) Si el sobrepotencial es de 100 mV, y b) si es de 10 mV. $R = 8,314 \text{ joule K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $F = 96.49 \text{ coulombios}$.

Respuesta: Para $\eta = 100 \text{ mV}$.

$$\frac{F\eta}{RT} = 3,9 \quad i = i_0 \frac{F\eta}{RT} = 3,9 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$\eta = 10 \text{ mV} \quad \frac{F\eta}{RT} = 0,39 \quad i = i_0 \frac{F\eta}{RT} = 0,39 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$i = i_0 [\exp((1-\beta) \cdot F\eta/RT) - \exp(-\beta F\eta/RT)]$$

Para 100 mV $i = 6,89 \text{ mA cm}^{-2}$.

Para 10 mV $i = 0,39 \text{ mA cm}^{-2}$

$$\text{Error relativo para 100 mV } E = \frac{3,9 - 6,89}{6,89} \cdot 100 = -43 \%$$

$$\text{Error relativo para 10 mV } E = -0,6 \%$$

5.º Indicar los circuitos equivalentes de una interfase polarizable idealmente y de otra no polarizable idealmente ¿Por qué i_0 sirve para diferenciar ambos tipos de interfase?

Respuesta: Una interfase idealmente polarizable posee un circuito equivalente constituido por un condensador sin fugas; es decir, con una resistencia en paralelo con el condensador de valor infinito.

Una interfase idealmente no polarizable posee un circuito equivalente constituido por un condensador y colocado en paralelo a una resistencia de valor cero, es decir, un condensador cortocircuitado.

Como la aproximación lineal relaciona el valor de i_0 con el correspondiente a la resistencia de transferencia de carga, es decir, a la resistencia en paralelo con el condensador, por la expresión $R = RT/i_0F$ una interfase será idealmente polarizable cuando $i_0 = 0$, es decir, $R = \infty$ e idealmente no polarizable para $i_0 = \infty$, es decir, $R = 0$.

6.º ¿Qué tipo de rectificación produce una interfase con $\beta > 0,5$ a la que se le aplica un potencial de corriente alterna de forma cuadrangular?

Respuesta: La corriente de salida será también alterna pero en ella el ciclo correspondiente al sobrevoltaje catódico, es decir, la intensidad catódica, será superior al ciclo anódico.

7.º Una reacción electroquímica con un valor de $i_0 = 0,5 \mu\text{Amp}$ procede un sobrevoltaje de $-0,200$ voltios y otro de 5 mV . ¿Cuál será en cada caso la densidad de corriente; $\beta = 0,3$ $R = 8,314 \text{ joule K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $F = 96490 \text{ coulombios}$ $T = 25^\circ\text{C}$?

Respuesta: Puesto que $\eta = -0,200$ voltios para el primer caso, se podrá aplicar la aproximación de Tafel:

$$i = i_0 \exp(-\beta F \eta / RT) = 0,5 \exp\left(\frac{-0,3 \cdot 96.490 \cdot (-0,2)}{2,314.298}\right) = 5,17 \mu\text{Amp}$$

Para $\eta = 5 \text{ mV}$ se aplicará la expresión lineal:

$$i = i_0 \frac{F \eta}{RT} = 0,5 \frac{96490 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 0,097 \mu\text{Amp}$$

CUADRO SINOPTICO

Influencia del campo eléctrico en la velocidad de reacción	Concepto de $\vec{\Delta G}^\ddagger$ y $\vec{\Delta G}^\circ$ Definición de β
---	---

Ecuación de Butler-Volmer: Cálculo de la función $i = f(\Delta\phi)$
Conversión en la $i = f(\eta)$
Aproximación de sobrevoltaje elevado. Tafel.
Aproximación de sobrevoltaje pequeño. Ecuación lineal.

Interfases no polarizables y polarizables: Significado de i_0 y de R (resistencia de transferencia).

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE
EDUCACION A DISTANCIA**

ELECTROQUIMICA

UNIDAD DIDACTICA/2

Autor:

Dr. D. ANTONIO ALDAZ RIERA

TEMA I

SOBREVOLTAJE DE TRANSFERENCIA (Continuación)

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Idénticas a las de la lección anterior, con la excepción de la (5) y *Química Física* (Tomo II) Díaz y Roig. Ed. Alhambra 1975.

INTRODUCCION

En esta lección continuamos el tratamiento del sobrevoltaje de transferencia con un estudio inicial del concepto de reversibilidad en sistemas electroquímicos. Como derivación obtendremos la ecuación de Nernst a través de la aproximación cinética. Con ella, deducida también termodinámicamente, iniciamos el estudio de las pilas reversibles, es decir, de pilas en las que el paso de corriente es cero.

El signo del potencial de electrodo se estudia bajo los convenios de la IUPAC y se establece una definición inequívoca del concepto de ánodo y cátodo.

REVERSIBILIDAD EN SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS

Según habíamos indicado en la penúltima lección, un sistema electroquímico puede comportarse reversible o irreversiblemente dependiendo de las condiciones experimentales. Era por ello por lo que decíamos que más congruente que clasificar a un sistema como reversible o irreversible era indicar que un sistema se comporta reversiblemente o irreversiblemente.

En lo que sigue mostraremos que un estudio cinético del proceso de transferencia de carga permitirá decidir si un sistema se comporta de una u otra forma.

Como se ha explicado en el curso pasado, un comportamiento termodinámico reversible en un sistema electroquímico significa que éste obedece a la ley de Nernst o a una teoría deducida de ella.

Sin embargo, el grado de "obediencia" a la ley es normalmente función de la sensibilidad del experimento. Así, un potencial puede aparecer como invariable con la corriente (sistema reversible) si el sistema de medida es incapaz de observar la variación. La sustitución de este sistema por otro más preciso podría mostrar variaciones de potencial al paso de la corriente (o sea, el sistema para esta experiencia no se comporta reversiblemente).

Es decir, el término comportamiento reversible o irreversible empleado en Electroquímica es subjetivo para el método empleado.

De acuerdo con la ley de Butler, el sobrevoltaje aumenta con la densidad neta de corriente y, para un sobrevoltaje dado, cuanto mayor sea la densidad de corriente de intercambio i_0 , mayor será la intensidad de corriente. O, inversamente, cuanto mayor sea el valor de i_0 , menor será el sobrevoltaje (más reversible) que nace para una densidad de corriente determinada.

Así, supongamos que en la figura 1 el intervalo CD señala el valor máximo del sobrevoltaje que puede admitir un sistema que se considera con comportamiento reversible (unos pocos milivoltios). Así, para una interfase con i_0 elevada, el intervalo densidad de corriente frente a la cual el sistema se comportará reversiblemente será A-B.

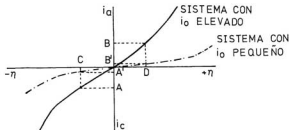


Figura 1.—Influencia del valor de i_0 sobre la reversibilidad de un proceso.

Sin embargo, otra interfase con i_0 menor sólo permitirá un paso de corriente comprendido entre A' y B' para evitar que el sobrevoltaje se separe del intervalo C-D.

La aplicación directa de la ecuación de Butler-Volmer ya indica que este concepto de reversibilidad sólo es aplicable a la etapa de transferencia de carga en sí misma; es decir, sólo es aplicable para sistemas regidos únicamente por sobrevoltaje de transferencia de carga. Por ello, este criterio suele ser aplicable aproximadamente a sistemas que trabajen en régimen potenciométrico en los que sólo se conseguirán diferencias de potencial estables y reproducibles para sistemas que posean densidades de corriente de intercambio elevadas, aunque este valor no necesita ser excesivo, ya que por el sistema de medida potenciométrica, la densidad de corriente que circula a través de la interfase es aproximadamente cero.

Para otros sistemas, la velocidad relativa de la etapa de transferencia de carga frente a otras etapas, es decir, el valor relativo del sobrevoltaje de la etapa de transferencia en relación a las otras etapas, determinará si se observa comportamiento reversible o irreversible.

Así, por ejemplo, en polarografía, se observará una etapa reversible si el proceso de transferencia de carga es rápido en relación a la difusión de la especie electroactiva desde el seno de la disolución hacia el electrodo. Es decir, la etapa de difusión no posee una velocidad suficientemente elevada como para perturbar el comportamiento nerstiano de la etapa de transferencia de carga.

En caso contrario, es decir, si la etapa de transferencia es más lenta que la de difusión, o que la de algunas reacciones químicas acopladas, el sistema se comportará irreversiblemente.

ECUACION DE NERNST (Deducción clásica)

Hemos visto hasta ahora los dos casos extremos de sistemas, cerca del equilibrio (aproximación lineal de la ecuación de Butler) y lejos de él (ley de Tafel), por lo que vamos a estudiar en esta pregunta el caso de sistemas en equilibrio, es decir, sistemas en los que el paso de corriente es cero.

Para estos sistemas se cumplirá, como hemos visto, que:

$$i_a = \bar{i}_a = \bar{i}_c = F \bar{k} C_{ox} \exp\left(\frac{(1-\beta)F\Delta\phi}{RT}\right) = F \bar{k} C_{re} \exp\left(-\frac{\beta F\Delta\phi}{RT}\right) \quad (1)$$

Llamando $\Delta\phi_0$ al valor particular que origina las igualdades anteriores se cumplirá que:

$$\exp(F\Delta\phi_0/RT) = \frac{\bar{k}}{k} \cdot \frac{C_{ox}}{C_R}$$

llamando a $\frac{\bar{k}}{k} = K$ (cte. de equilibrio)

y despejando $\Delta\phi_0$:

$$\Delta\phi_0 = -\frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{ox}}{C_R} \quad (2)$$

Sin embargo, y contra lo que a primera vista pudiera deducirse, la medida de $\Delta\phi_0$ no proporciona el valor de K , ya que no es una magnitud determinable en forma absoluta sino relativa a un valor de potencial que, arbitrariamente, se elige como cero (electrodo normal de hidrógeno).

Teóricamente, el valor de K podrá deducirse del de $\Delta\phi_0$, cuando $C_{ox}/C_R = 1$, valor que suele simbolizarse por $\Delta\phi_0^0$ y que se denomina potencial en estado tipo (actividad o fugacidad de productos y reactivos unidad) o simplemente potencial tipo o standard.

De esta forma la ecuación (2) queda en la forma:

$$\Delta\phi_0 = \Delta\phi_0^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{ox}}{C_R}$$

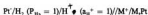
en la que si hubiésemos hecho un tratamiento riguroso en lugar del cociente C_{ox}/C_R aparecería a_{ox}/a_R quedando por tanto la expresión como:

$$\Delta\phi_0 = \Delta\phi_0^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{ox}}{a_R} \quad (3)$$

que constituye la ley de Nernst y que ya conocíamos por su deducción termodinámica.

Sin embargo, expresada tal y como indica la ecuación anterior, no es aplicable directamente ya que no se pueden medir ni $\Delta\phi_0$ ni $\Delta\phi_0^0$ en forma absoluta.

La medida relativa de $\Delta\phi_0$ o $\Delta\phi_0^0$ es decir, la medida efectuada con relación a un cero arbitrario (electrodo de referencia), puede lograrse midiendo la diferencia de potencial existente en la pila constituida por el electrodo, cuyo $\Delta\phi$ queremos medir (M/M^+), y el electrodo de referencia, pila que simbolizaríamos por:



en la que, como sabemos, el símbolo / significa existencia de fases distintas y el //, la inexistencia de potencial de contacto o de difusión.

La diferencia de potencial que se establece será:

$$\begin{aligned} E_{eq} &= E_{\Delta}^{M^+/M} - (\phi^{Pt} - \phi^{H^+}) = E_{\Delta}^{M^+/M} + \phi^{H^+} - \phi^{Pt} \\ &= (\phi^M - \phi^{M^+}) + (\phi^{H^+} - \phi^{Pt}) + (\phi^{Pt} - \phi^M) \end{aligned}$$

Si los iones M^+ están en su estado tipo, $a_{M^+} = 1$, obtendremos:

$$E_{oc}^o = {}^n\Delta^{\mu}_{\phi}^o = {}^M\Delta^{\mu}_{\phi}^o + {}^{ox}\Delta^{\mu}_{\phi}^o + {}^n\Delta^{\mu}_{\phi}^o$$

Como es lógico, ${}^n\Delta^{\mu}$ no varía ya que es una diferencia de potencial de contacto metal-metal, y por tanto no depende de la composición de las disoluciones. Igualmente ${}^{ox}\Delta^{\mu}_{\phi}^o$ no varía porque el electrodo de hidrógeno es no polarizable y además la composición de la disolución en la que está sumergido ($a_{H^+} = 1$) no varía porque lo haga la correspondiente a la semipila de M^+/M .

Por tanto, sumando a los dos miembros de la ecuación de Nernst los términos ${}^{ox}\Delta^{\mu}_{\phi}^o$ y ${}^n\Delta^{\mu}_{\phi}^o$ obtenemos:

$$E_{oc} = E_{oc}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{ox}}{C_x} \quad (4)$$

que para este caso, al ser la forma reducida (M metal) de actividad unidad (es su estado tipo), se transforma en:

$$E_{oc} = E_{oc}^o + \frac{RT}{F} \ln a_{M^+} = E_{oc}^o + \frac{RT}{F} \ln (M^+)$$

En el caso de que tanto la especie reducida como la oxidada sean solubles y estén ligadas por la reacción:



la expresión de Nernst será:

$$E_{oc} = E_{oc}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)}$$

si bien un tratamiento exacto debería emplear actividades a_{ox} y a_{red} en lugar de concentraciones (Ox) (Red).

DEDUCCION TERMODINAMICA

Es muy simple obtener la ecuación de Nernst a partir de un razonamiento termodinámico.

Supongamos que la ecuación redox es:



Si el sistema se encuentra en equilibrio deberá cumplirse:

$$\bar{\mu}_{ox} + n \bar{\mu}_e = \bar{\mu}_{red}$$

$\bar{\mu}$ = potencial electroquímico.

Ahora bien, como:

$$\bar{\mu}_{ox} = \mu_{ox} + zF\phi^{ox} = \mu_{ox}^o + RT \ln a_{ox} + zF\phi^{ox}$$

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - nF\phi^M = \mu_e^o - nF\phi^M \quad (\text{el electrón posee carga negativa})$$

$$\bar{\mu}_{red} = \mu_{red} + (z-n)F\phi^S = \mu_{red}^o + RT \ln a_{red} + (z-n)\phi^{ox}$$

ya que el electrón se encuentra en el metal en su estado tipo, su μ_e será μ_e^M ; ϕ^M y ϕ^{dis} son los potenciales internos (de Galvani) de las fases metálica y disolución.

De lo anterior se deduce:

$$\mu_{ox}^o + RT \ln a_{ox} + z F\phi^{dis} + \mu_e^o - nF\phi^M = \mu_{red}^o + RT \ln a_{red} + (z-n) F\phi^{dis}$$

y teniendo en cuenta que el potencial del electrodo ${}^M\Delta^{dis}\phi$ se define por $\phi^M - \phi^{dis}$, despejando este valor obtenemos:

$${}^M\Delta^{dis}\phi = \frac{\mu_{ox}^o + \mu_e^o - \mu_{red}^o}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

que para el caso de que las formas oxidada y reducida se encuentren en su estado tipo (actividad unidad), se transforma en:

$${}^M\Delta^{dis}\phi^o = \frac{\mu_{ox}^o + \mu_e^o - \mu_{red}^o}{nF}$$

es decir:

$${}^M\Delta^{dis}\phi = {}^M\Delta^{dis}\phi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

y que, bajo un razonamiento idéntico al caso anterior, deducción cinética, se expresa como:

$$E_{em} = E_{em}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

SIGNO DEL POTENCIAL DE UN ELECTRODO. CONVENCIONES

En este apartado intentamos resolver la confusión existente referente al signo potencial de un electrodo, es decir, el signo de la diferencia de potencial que nace entre el seno de la fase metálica y el seno de la fase disolución.

En primer lugar, y aunque ya lo hemos indicado, volveremos a exponer los criterios que definen irrevocablemente a un ánodo o a un cátodo.

Así, ánodo es el electrodo que experimenta o sobre el que se produce una reacción de oxidación (reacción anódica) que origina una corriente denominada anódica y que por convenio admitimos que es positiva.

Cátodo, por el contrario, es el electrodo que experimenta o sobre el que se produce una reacción de reducción (reacción catódica) que origina una corriente denominada catódica y que por convenio admitimos que es negativa.

Vemos pues que la denominación de un electrodo como ánodo o cátodo no tiene nada que ver con el signo del potencial que posee la fase metálica del electrodo, sino únicamente con el tipo de reacción que se produce en él o por intermedio de él.

Un ejemplo aclarará este hecho. En la Figura 2 se muestran dos sistemas: uno constituido por una pila galvánica y otro por una cuba de electrólisis (en preguntas posteriores veremos la diferencia).

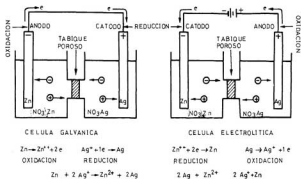


Figura 2.—Esquemas de una célula galvánica y de una célula o celda de electrolisis.

En el primer caso, pila galvánica, que supondremos construida por reactivos y productos en estado tipo, el potencial del electrodo Zn^{2+}/Zn es $-0,7$ voltios y por tanto será más negativo (más catódico) que el del electrodo $Ag^+/Ag = 0,80$ voltios.

Si se cortocircuitan las fases metálicas Zn y Ag , la reacción que ocurre es la reducción del ion Ag^+ y la oxidación del Zn metálico, para lo que es necesario que se transfieran electrones desde la fase metálica Ag a la fase disolución (la fase metálica quedará cargada positivamente) y emigren iones Zn^{2+} de la fase metálica del Zn hacia la disolución (fase Zn cargada negativamente).

Esto originará que por el circuito externo circule un flujo de electrones desde el Zn hacia la Ag , es decir, circule una corriente eléctrica (que por convenio es de signo contrario al flujo de electrones) desde la Ag al Zn .

Evidentemente en la fase metálica Ag se ha producido una reacción catódica y por tanto será un cátodo. Por el contrario la barra de Zn constituirá el ánodo, ya que se ha producido su oxidación a iones Zn^{2+} .

En este caso la fase metálica Ag será un cátodo y estará cargada positivamente y la fase Zn será un ánodo y estará cargada negativamente.

Sin embargo, si estudiamos el sistema constituido por la célula de electrolisis, la aplicación de una diferencia de potencial, infinitesimalmente mayor y de signo contrario a la fuerza electromotriz de la pila, origina la reacción inversa a la anterior, es decir, la Ag metálica se oxida y el Zn^{2+} se reduce.

Para ello es necesario que en el electrodo de Zn se transfieran electrones desde la fase metálica hacia la disolución. Por el contrario en el electrodo de Ag la transferencia tiene lugar por intermedio de los iones Ag^+ desde la fase metálica hacia la disolución.

De esta forma, para que la reacción proceda según lo indicado, es necesario que por el circuito exterior, y con ayuda de la diferencia de potencial impuesta, fluyan electrones hacia el electrodo de Zn

y desde el electrodo de Ag. La única forma de lograr este transporte es conectando la fase metálica del electrodo de Zn al polo negativo de la fuente de potencial (y por tanto la barra de Zn estará a potencial negativo), y la fase metálica Ag al polo positivo (y por tanto la barra de Ag estará a potencial positivo).

Veamos ahora quién es el ánodo y quién el cátodo. En el electrodo de Zn (que antes era ánodo con potencial negativo) tiene ahora lugar la reducción del Zn^{2+} a Zn metal, por lo que ahora será un cátodo pero conservando su potencial negativo. En el electrodo de Ag (que antes era cátodo con potencial positivo) tiene lugar la oxidación del metal Ag^+ , por lo que ahora será un ánodo pero conservando su potencial positivo.

A nuestro modo de ver la confusión entre signo y nombre nace del hecho siguiente: las denominaciones ánodo y cátodo provienen de los tiempos de Faraday, en los que el ánodo era el electrodo hacia el que se transportaban los aniones, y cátodo el electrodo hacia el cual marchaban los cationes. En principio, parece lógico que un anión se acerque a un electrodo cargado positivamente (potencial positivo) y un catión lo haga hacia un electrodo cargado negativamente (potencial negativo).

Como las experiencias realizadas por Faraday eran electrolíticas en su mayor parte (Ley de Faraday), en una celda de electrolisis si coincide que el ánodo está cargado positivamente, y hacia él van los aniones (ver Figura 2), y el cátodo negativamente, y hacia él marchan los cationes. Por esta razón se extendió erróneamente la unión entre los términos ánodo y potencial negativo y cátodo y potencial positivo, ya que en la misma Figura 2 se observa claramente que el flujo de corriente dentro de la pila, y que es realizado por los iones, se efectúa de tal manera que los aniones siguen marchando hacia el ánodo (que tiene ahora potencial negativo) y los cationes hacia el cátodo (que tiene ahora potencial positivo).

Vemos pues que las denominaciones ánodo y cátodo hacen referencia y son definidas por el tipo de reacción que tiene lugar en la interfase Metal/Disolución y que será de oxidación para el ánodo y de reducción para el cátodo, irrelevantemente de cual fuere el signo del potencial de la fase metálica.

Aunque insistamos demasiado, queremos acentuar el hecho indicando que según los párrafos anteriores el signo del potencial del electrodo es constante e independiente de si la reacción es una oxidación:



o una reducción



es decir, no existe un potencial de oxidación para el sistema:



y otro igual y de signo contrario para el



sino un único potencial de electrodo.

Como sabemos, el potencial eléctrico de un electrodo (es decir, la diferencia de potencial $\phi^M - \phi^{M^+}$) no es accesible a una medida directa, por lo que es necesario definir el potencial refiriéndolo a una escala relativa convencional que toma como origen de potenciales el del electrodo normal de hidrógeno que por tanto será cero a cualquier temperatura.

El electrodo normal de hidrógeno es un electrodo de hidrógeno (gas hidrógeno adsorbido sobre una superficie colectora de Pt-negro de Pt) de fugacidad unidad ($P_{H_2} \approx 1 \text{ atm}$) sumergido en una disolución de iones H^+ de actividad unidad.

Por tanto, el potencial de un electrodo M^+/M será, en valor absoluto, la fuerza electromotriz de una pila constituida por los electrodos en estudio y de hidrógeno. El signo del potencial estará determinado de la siguiente forma: Si estando la pila en funcionamiento, los electrones fluyen por el circuito externo desde el electrodo de estudio hacia el de hidrógeno, el signo será negativo, en caso contrario será positivo.

Como Vd. posee unos conocimientos generales (reparar apuntes de 3.º) acerca de pilas, quizá fuese interesante conocer directamente los criterios de la IUPAC que traducimos literalmente a continuación.

Con respecto a la fuerza electromotriz de una célula o pila dicen lo siguiente:

"La pila deberá ser representada por un diagrama, ejemplo $Zn/Zn^{2+} // Cu^{2+}/Cu$. La fuerza electromotriz es igual en signo y magnitud al potencial eléctrico del conductor metálico de la derecha cuando el de un conductor de naturaleza idéntica al anterior colocado en el electrodo de la izquierda se toma como cero; la pila debe estar en circuito abierto".

Estas frases claramente indican que si la medida es efectuada con un voltímetro de elevada impedancia el electrodo de la derecha debe ser conectado al polo positivo y el de la izquierda al polo negativo.

"Cuando la reacción de la pila se escribe como:



esto implica, en un diagrama así dibujado, que esta reacción tiene lugar si electricidad positiva fluye a través de la pila de izquierda a derecha. Si ésta es la dirección de la corriente cuando la célula está cortocircuitada, (es decir, si por el circuito externo existe flujo de electrones en el sentido izquierda hacia derecha), como en el ejemplo presente, la fuerza electromotriz será positiva (a menos que la relación Cu^{2+}/Zn^{2+} sea extremadamente pequeña).

Si, sin embargo, la reacción está escrita como:



esto implica el diagrama



y la fuerza electromotriz de la célula así especificada será negativa (a menos que la relación Cu^{2+}/Zn^{2+} sea extremadamente pequeña)".

Con referencia a la f. e. m. de una semicélula, también llamada potencial de electrodo, la IUPAC dice lo siguiente:

"Cuando hablamos de la fuerza electromotriz de las semipilas:



queremos significar las fuerzas electromotrices de las células:

$Pt, H_2/H^+//Zn^{2+}/Zn$	que implican	$1/2H_2 + 1/2Zn^{2+} \rightarrow H^+ + 1/2Zn$
$Pt, H_2/H^+//Cl^-/Cl_2, Pt$	las reacciones	$1/2H_2 + 1/2Cl_2 \rightarrow H^+ + Cl^-$
$Pt, H_2/H^+//Cl^-/AgCl, Ag$		$1/2H_2 + AgCl \rightarrow H^+ + Cl^- + Ag$
$Pt, H_2/H^+//Fe^{2+}, Fe^{3+}/Pt$		$1/2H_2 + Fe^{3+} \rightarrow H^+ + Fe^{2+}$

en las que el electrodo de la izquierda es un electrodo tipo de hidrógeno.

Estas fuerzas electromotrices pueden ser llamadas también potenciales relativos de electrodos o brevemente potenciales de electrodo.

Cuando, por otra parte hablamos de las fuerzas electromotrices de las semipilas: Zn/Zn^{2+} ; $Pt, Cl_2/Cl^-$; $Ag, AgCl/Cl^-$; $Pt/Fe^{2+}, Fe^{3+}$ queremos significar las fuerzas electromotrices de las células:

$Zn/Fe^{2+} // H^+ / H_2, Pt$	que implican	$1/2Zn + H^+ \rightarrow 1/2Zn^{2+} + 1/2H_2$
$Pt, Cl_2/Cl^- // H^+ / H_2, Pt$	las reacciones	$Cl^- + H^+ \rightarrow 1/2Cl_2 + 1/2H_2$
$Ag, AgCl/Cl^- // H^+ / H_2, Pt$		$Ag + Cl^- + H^+ \rightarrow AgCl + 1/2H_2$
$Pt, Fe^{2+}, Fe^{3+} // H^+ / H_2, Pt$		$Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2H_2$

en las que el electrodo de la derecha es el electrodo tipo de hidrógeno.

Estas fuerzas electromotrices NO deberían ser llamadas potenciales de electrodo."

Es decir, resumiendo lo dicho hasta ahora, tenemos que:

- 1.º La célula implicada en la medida del potencial de electrodo se escribe de tal manera que el electrodo tipo de hidrógeno está situado a la izquierda.
- 2.º La medida de la fuerza electromotriz de esa pila determina la magnitud del potencial de electrodo.
- 3.º La polaridad del electrodo de la derecha sirve para definir el signo del potencial del electrodo.
- 4.º La reacción de transferencia de carga debe escribirse siempre como una reacción de reducción, es decir:



DIFERENCIA DE POTENCIAL EN UNA PILA EN EQUILIBRIO

Una pila o célula galvánica es un sistema que puede realizar un trabajo eléctrico cuando consume su energía mediante cambios químicos o de concentración que ocurren en su interior.

Así, por ejemplo, existen dos formas de reducir los iones Cu^{2+} empleando Zn metálico. Una de ellas puede ser la introducción de una barra de Zn en una disolución de iones cúpricos, lo cual origina

el depósito de Cu metálico sobre la barra de forma irreversible transformándose toda la energía libre en calor.

Otra consiste en sumergir una barra de Zn en una disolución de iones Zn^{2+} y otra de Cu en una disolución de iones Cu^{2+} y poner en contacto las dos disoluciones (separadas por un diafragma poroso para evitar mezclas). De esta forma, y solamente cuando ambos metales están conectados por un conductor externo (es decir, un circuito cerrado con paso de corriente), el Zn se disolverá pasando a la disolución y el ion Cu^{2+} se depositará. Se realizará trabajo eléctrico en el circuito externo. En este caso el proceso puede transcurrir reversiblemente.

Es decir, como hemos visto, en un proceso reversible el cambio total en la energía libre de Gibbs se transforma en trabajo eléctrico, mientras que en un proceso irreversible el trabajo eléctrico será siempre inferior al caso reversible y a veces (nuestro ejemplo) será cero.

Para que una pila se comporte en forma reversible se deben cumplir siempre dos condiciones: que existan reversibilidad material y energética.

La reversibilidad material exige que la pila funcionando en una dirección o en otra origine un desplazamiento en la reacción global de la pila en uno u otro sentido.

Así, por ejemplo, la pila de Daniell $Zn/Zn^{2+}(SO_4^{2-})/Cu^{2+}(SO_4^{2-})/Cu$ (sin tener en cuenta el potencial de difusión) es el clásico ejemplo de pila reversible. En ella la reacción que se produce espontáneamente en circuito cerrado es:



la aplicación, mediante una fuente de potencial externa, de una diferencia de potencial infinitesimalmente superior, pero de sentido contrario, origina la reacción:



En cambio, un ejemplo típico de pila irreversible es la $Zn/SO_4H_2/Ag$ constituida por dos electrodos, uno de Zn y otro de Ag; cuando proceda espontáneamente la reacción será:



empleándose Ag metal únicamente como fuente de electrones para reducir al ion H^+ .

Invirtiéndolo el proceso por aplicación de una diferencia de potencial infinitesimalmente superior y de sentido contrario, la reacción que tiene lugar será ahora:



debido a que antes que proceda la descarga de Zn^{2+} , se efectúa la de hidrógeno, no cumpliéndose la condición de reversibilidad material.

La reversibilidad energética exige que si la reacción transcurre en un sentido produciendo una cierta cantidad de trabajo, la misma cantidad será necesario proporcionar para que la reacción proceda en sentido contrario en la misma extensión.

Sin embargo, en la realidad, el paso de una corriente finita, aunque ésta sea infinitesimal, a través de una célula, representa siempre un cierto grado de irreversibilidad, ya que parte del trabajo eléc-

trico es convertido en calor por efecto Joule (IR^2) debido a la resistencia interna (R) de la pila. Además, como ya hemos visto en lecciones anteriores, un proceso electródico origina, al paso de una corriente un cierto sobrevoltaje.

En vista de todo ello, una pila galvánica es únicamente capaz de trabajar en condiciones cercanas a la reversibilidad ideal solamente cuando proporciona una corriente despreciable.

La composición de una pila se suele expresar empleando símbolos químicos. Una interfase o presencia de dos fases diferentes se indica por una línea vertical o inclinada. En el caso de electrolitos acuosos, las sustancias disueltas y su concentración se expresan claramente, mientras que si el disolvente no es acuoso también se indica. Así, por ejemplo, la célula galvánica:



consta de un electrodo de amalgama de zinc y otro de mercurio sumergidos en un electrolito común compuesto por SO_4Zn y SO_4Hg_2 saturados.

La diferencia de potencial existente en la unión de las disoluciones de composición o concentraciones distintas, llamada comúnmente potencial de unión, de difusión, o de contacto, se indica por medio de una línea vertical de trazas, mientras que el hecho de la eliminación de esta diferencia de potencial por algún medio (que después discutiremos), se expresa empleando dos líneas paralelas verticales o inclinadas.

Como ya hemos indicado, la diferencia de potencial de una célula es de hecho, la diferencia de potencial entre dos conductores de composición idéntica conectados a los electrodos, por lo que, en forma estricta, en una pila debiera indicarse la naturaleza del conductor. Es decir, la pila galvánica anterior estará mejor representada en la forma:



En principio, la representación esquemática de una pila, la de Daniell, por ejemplo, puede hacerse de dos formas:



o bien simplemente:



o



o bien simplemente



La elección entre una forma u otra determina el signo de la fuerza electromotriz de la pila E, ya que esta cantidad se define siempre como la diferencia entre el potencial de la última fase de la derecha (Zn o Cu) y el potencial en la primera fase de la izquierda. Evidentemente la fuerza electromotriz correspondiente al primer caso o al segundo caso están relacionadas por

$$E_1 = -E_2$$

Así la diferencia de potencial entre las fases extremas de la pila:



expresada por $E = \phi_{\text{derecha}}^{\text{Pt}} - \phi_{\text{izquierda}}^{\text{Pt}}$ puede ser expresada igualmente por:

$$E = M^2 \Delta^{diz} \phi - M^1 \Delta^{diz} \phi = E_{\text{derecha}} - E_{\text{izquierda}}$$

Teniendo en cuenta que por convenio, el flujo de corriente dentro de la pila es de izquierda a derecha, la representación de una célula galvánica por:



indica que la reacción, cuando la pila está en circuito cerrado, procede según:



Igualmente para la notación



la reacción será:



Puesto que la diferencia de potencial de la pila está ligada a la variación de energía libre (ver apuntes del año pasado) por la expresión:

$$\Delta G = -nFe \quad (n = \text{número de electrones intercambiados})$$

y para que un sistema proceda espontáneamente $\Delta G < 0$, está claro que las reacciones a o b procederán espontáneamente si su $\Delta G < 0$, lo que exige que la diferencia de potencial originada sea $E > 0$.

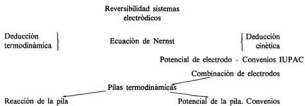
En el caso en estudio, el potencial de electrodo Cu^{2+}/Cu (admitiendo condiciones tipo en la célula) es +0,3 voltios vs. E. N. H. y el del Zn^{2+}/Zn -0,7 voltios vs. E. N. H., por lo que claramente se comprende que únicamente procederá espontáneamente aquella pila cuyo electrodo de la derecha o cátodo (ver Figura 2 cambiando Ag por Cu) sea el Cu^{2+}/Cu , ya que en este caso:

$$E_d - E_a = 1 \text{ voltio}$$

El flujo de corriente por dentro de la pila tendrá lugar del ánodo al cátodo (ver Figura 2) y por el circuito externo del cátodo al ánodo.

Lógicamente el criterio $E_{\text{cat}} - E_{\text{anod}}$ puede ser sustituido por el de $E_{\text{cat}} - E_{\text{anod}}$.

CUADRO SINOPTICO



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

(Debe repasar los Ejercicios de Autocomprobación de sus apuntes de 3º Curso)

1.º ¿Por qué un sistema es más reversible que otro si su i_0 es mayor?

Respuesta: Basándonos en la Figura 1 se ve claramente que admitiendo que un sistema se comporta como reversible en el intervalo de sobrevoltaje A-B, aquel sistema que posea una mayor i_0 permitirá el paso de una i más elevada antes de que su sobrepotencial se separe del entorno A-B, es decir, frente a un paso de corriente se comportará más reversiblemente.

2.º ¿Por qué si la pila de Daniell $Zn/Zn^{2+}/Cu^{2+}/Cu$ procede en un sentido u otro de acuerdo con:



la de $Zn/H^+/Ag$ lo hace en forma irreversible?

Respuesta: Ver texto.

3.º Deduzca termodinámicamente la ecuación de Nernst para el caso:



Respuesta:

$$\bar{\mu}_{Mz^+} + z\bar{\mu}_e = \mu_M$$

$$\bar{\mu}_{Mz^+} = \mu_{Mz^+}^\circ + RT \ln (a_{Mz^+}) + z \phi^{Mz^+}$$

$$\bar{\mu}_e = \mu_e^\circ - z \phi^M$$

$$\mu_M = \mu_M^\circ \text{ (el metal es estado tipo)}$$

$$\mu_{Mz^+}^\circ + RT \ln (a_{Mz^+}) + zF\phi^{Mz^+} + \mu_e^\circ - zF\phi^M = \mu_M^\circ$$

$$(\phi^M - \phi^{Mz^+}) = \Delta \phi = \frac{\mu_e^\circ + \mu_M^\circ - \mu_{Mz^+}^\circ}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Mz^+}$$

$$\text{Para el caso } a_{Mz^+} = 1 \quad \Delta \phi = \Delta \phi^\circ$$

$$\left(\Delta \phi = \Delta \phi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{Mz^+} \right)$$

y con relación a una referencia

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{sol.}}$$

4.º Describir la pila $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ indicando: quién es el ánodo; quién es el cátodo; fuerza electromotriz total; flujo de corriente. Suponer que la actividad de las disoluciones es la unidad. $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,3$ voltios y $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,7$ voltios.

Respuesta: La pila se construye introduciendo dos barras de Zn y Cu en dos disoluciones de, por ejemplo, SO_4Zn y SO_4Cu de actividad unidad, que están colocadas en dos vasos diferentes unidas por un puente salino.

Dado que la corriente positiva debe fluir dentro de la pila de izquierda a derecha, esto exige que por el circuito exterior los electrones se trasladen desde el electrodo de Zn al de Cu, por lo que la reacción en cada electrodo será:



y la reacción total



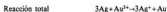
$$f.e.m. = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{anod}} = 0,3 - (-0,7) = 1 \text{ voltio}$$

5.º ¿Por qué deben separarse las disoluciones en la pila de Daniell, $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$?

Respuesta: Si se introduce una barra de Zn en una disolución que contenga iones Cu^{2+} se produce espontáneamente la reacción irreversible de depósito de Cu sobre la barra de Zn.

6.º Indicar el esquema de una pila constituida por un electrodo de Ag^+/Ag y otro de Au^{3+}/Au siendo el anión de la sal el NO_3^- . Calcular el potencial de la célula, reacciones en los electrodos, reacción total, sentido de la corriente y naturaleza del cátodo y del ánodo. Datos: $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,8$ (E.N.H.) $\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,3$ (E.N.H.). Concentraciones 1M.

Respuesta: Como hemos visto la pila se esquematiza con el ánodo a la izquierda, es decir, con el electrodo de potencial más negativo situado a la izquierda. Por tanto en este caso será:



Sentido de la corriente (positiva) en el circuito exterior: desde el electrodo de Au (cátodo) hacia el de plata (ánodo).

Construcción: Electrodo de Ag y Au sumergidos en disolución de AgNO_3 y $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ de actividad unidad contenidos en dos recipientes diferentes conectados por un puente salino o en uno común separadas ambas disoluciones por un tabique poroso.

7.º El potencial tipo del electrodo Ag^+/Ag vale 0,8 voltios ¿Cuánto vale el de Ag/Ag^+ ?

Respuesta: 0,8 voltios, ya que aunque según la IUPAC el potencial de un electrodo se indica por Ag^+/Ag también se admite como potencial de electrodo de simbología Ag/Ag^+ aunque realmente no debería llamarse potencial de electrodo, ya que en realidad representa el potencial de la pila:



"que no debería llamarse potencial de electrodo".

TEMA II

POTENCIAL DE ELECTRODO REVERSIBLE

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Idénticas a las de la lección anterior.

Libro muy interesante: *Reference Electrodes: Theory and Practice*. D. Ives y G. Janz. Academic Press (1961).

INTRODUCCION

A partir de la expresión de Nernst calculada anteriormente, es fácil deducir la relación potencial concentración para una serie de sistemas reversibles.

Estos sistemas o electrodos serán clasificados, de acuerdo a diferentes consideraciones que después trataremos, en electrodos de primer tipo, segundo tipo y tercer tipo. A la vez desarrollaremos brevemente las características de cada electrodo y sus posibilidades de empleo.

El tema termina con un tratamiento muy resumido del potencial de Donnan y su aplicación a la medida de pH.

El tratamiento termodinámico de pilas reversibles no se incluye en los apuntes al haber sido explicado en el curso anterior; sin embargo, es conveniente repasar todos los conceptos y expresiones estudiados en ese tema.

ELECTRODOS REVERSIBLES

Por electrodo reversible se entiende un electrodo en el que se establece el equilibrio a una velocidad que satisface los requerimientos de reversibilidad termodinámica y cinética (ver concepto en la primera pregunta de la lección anterior). Si este equilibrio entre formas oxidadas y reducidas se establece lentamente, el electrodo no logrará un potencial definido y no podrá ser empleado para medir magnitudes termodinámicas.

Quiere ello decir que un electrodo reversible posee una densidad de corriente de intercambio muy elevada y no que existe en el sistema ningún proceso que dé origen al nacimiento de un sobrevoltaje. Según ya hemos indicado, al aumentar la densidad de corriente que atraviesa el electrodo, éste disminuye su carácter reversible, por lo que el tratamiento que haremos a continuación sólo hace referencia a sistemas en los que el paso de corriente es cero, es decir, sistemas que trabajan en régimen potenciométrico.

En forma general los electrodos reversibles pueden clasificarse en:

- a) Electrodos de primer tipo.
- b) Electrodos de segundo tipo.
- c) Electrodos de tercer tipo o redox.

ELECTRODOS DE PRIMER TIPO

Están constituidos por un elemento sumergido en una disolución de sus iones respecto a los cuales es reversible. Algunos autores dividen a estos electrodos en catiónicos y aniónicos según el tipo de ion.

El potencial de un electrodo catiónico sigue la ley de Nernst y está proporcionado por:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{z+}}$$

$n = n^{\circ}$ de electrones para la reducción del catión a estado metálico.

Una modificación de estos electrodos son los de amalgama, que por regla general presentan potenciales más reproducibles que los anteriores, ya que se eliminan tensiones en el metal y problemas de cristalización (sobrevoltaje de cristalización). Si la amalgama está saturada, el electrodo es equivalente al del metal puro, ya que la actividad del metal es la unidad, y su potencial puede ser expresado por la ecuación anterior.

En caso contrario se debe utilizar la expresión:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}$$

a_M = actividad del metal en la amalgama

Los electrodos amalgamados permiten obtener electrodos reversibles de metales muy activos tales como el Na, K, Li, etc.

Un electrodo catiónico de excepcional importancia es el de hidrógeno, que es un electrodo gaseoso en el que el equilibrio se establece entre el hidrógeno gas e iones hidrógeno en la disolución por intermedio de una superficie de Pt cubierta con negro de Pt, obtenido por electroólisis del ac. hexafluoroplátinico. Este negro de Pt tiene una función doble, primero cataliza la reacción:



evitando el nacimiento de un sobrevoltaje; y segundo, con su gran superficie asegura la adsorción de una cantidad suficiente de H_2 .

El cálculo del potencial del electrodo para la reacción:



es:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

como generalmente la fugacidad del H_2 suele ser la unidad ($P_{H_2} = 1 \text{ atm.}$)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

El electrodo de hidrógeno es muy conveniente (obviando las dificultades experimentales) para la medida del pH ya que su potencial es función lineal del pH.

Para ello basta construir la célula:



cuya diferencia de potencial será:

$$E = E_{\text{H}_2\text{O}^+} - E_{\text{ref}} = \frac{2,303 RT}{F} \log a_{\text{H}^+} - E_{\text{ref}}$$

$$\text{pH} = - \frac{(E + E_{\text{ref}}) F}{2,303 RT}$$

Sin embargo, la medida no es tan fácil como parece, ya que aparte de los potenciales de difusión disolución-disolución, no conocemos el valor absoluto de E_{ref} , y la admisión de un valor relativo influirá en la medida del pH.

Un grave problema que impide prácticamente la utilización del electrodo de hidrógeno como indicador de pH es la facilidad de envenenamiento de Pt, que impedirá la adsorción de H_2 , y el ataque de la superficie del Pt por agentes oxidantes.

El potencial de un electrodo aniónico del tipo:



es

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

f = fugacidad del cloro, a_{Cl^-} = actividad Cl^- .

El símbolo empleado para estos electrodos es $\text{Pt}, \text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ y normalmente el Pt no suele ser de superficie brillante, ya que ésta da lugar a sobrevoltajes.

ELECTRODOS DE SEGUNDO TIPO

Son aquellos formados por un metal recubierto de una sal poco soluble y sumergido en una disolución conteniendo el anión que forma parte de la sal insoluble frente al cual el sistema es reversible.

A este tipo pertenecen gran variedad de electrodos empleados como electrodos de referencia, como el de calomelanos ($\text{Hg}/\text{Cl}_2/\text{Hg}_2/\text{Cl}^-$), $\text{Ag}/\text{ClAg}/\text{Cl}^-$, $\text{Pb}/\text{SO}_4\text{Pb}/\text{SO}_4^{2-}$.

La reacción que se produce en este tipo de electrodos puede ser ejemplificada por la del $\text{Ag}/\text{ClAg}/\text{Cl}^-$ (ClAg depositado sobre una superficie de Ag):



obtenida de la combinación de:



a la que corresponde:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \approx E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (Ag^{\circ})$$

y la:



que expresa

$$P_s = (Cl^{-}) (Ag^{\circ})$$

y por tanto:

$$(Ag^{\circ}) = P_s / (Cl^{-})$$

lo que origina:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (P_s / (Cl^{-})) = E_s^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (Cl^{-})$$

en donde:

$$E_s^{\circ} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln P_s$$

Por tanto el potencial de este tipo de electrodos está determinado por la actividad del Cl^{-} (consultar *Reference Electrodes* para ampliar).

El electrodo de calomelanos posee un comportamiento análogo al anterior. En esencia consta de mercurio sobre el que se deposita Cl_2Hg_2 y todo ello se introduce en una disolución de ClK (para detalles más amplios, consultar *Reference Electrodes*).

Las reacciones que tienen lugar son:



el potencial será:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln (Hg_2^{2+})$$

y

$$(Hg_2^{2+}) = \frac{P_s}{(Cl^{-})^2}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (Cl^{-})$$

siendo:

$$E^{\circ} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln P_s$$

Es decir, el electrodo de calomelanos es reversible a los iones Cl^- y sensible a su concentración. Por esta razón se suelen utilizar tres tipos diferentes de electrodos de calomelanos:

Calomelanos saturado (dis. saturada de ClK) $E = + 0,2420$ volts. vs. E.N.H.

Calomelanos molar (dis. ClK 1M) $E = + 0,2810$ volts. [vs. E.N.H.]

Calomelanos decimolar (dis. ClK 0,1M) $E = + 0,3335$ volts. [vs. E.N.H.]

De todos ellos, por razones de facilidad de preparación, el más empleado es el de calomelanos saturado a pesar de que la variación de su potencial con la temperatura es $-7,5 \cdot 10^{-4}$ volts/ $^{\circ}\text{C}$ frente a $-0,7 \cdot 10^{-4}$ volts $^{\circ}\text{C}$ del decimomolar.

ELECTRODOS DE TERCER TIPO

Son también conocidos como electrodos redox y consisten en un metal inerte, que actúa como dador o aceptor de electrones sin sufrir transformaciones químicas, sumergido en una disolución en las que coexisten las formas oxidada y reducida de una misma sustancia.

Ejemplo de este tipo de electrodos puede ser el Pt/Fe^{2+} , Fe^{3+} y el de quinhidrona.

El potencial del primero de ellos viene expresado, según la reacción que ocurre:



por:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})}$$

El electrodo de quinhidrona está formado por una mezcla equimolecular de quinona (Ox) e hidroquinona (Red H_2).

La reacción electroquímica propiamente dicha es:



con la posibilidad de reacción entre el anión hidroquinona y el agua, ya que la hidroquinona es un ácido diprótico débil, $K_1 = 1,75 \cdot 10^{-10}$ y $K_2 = 4 \cdot 10^{-12}$ (existe discrepancia en este valor según diferentes autores).



El potencial del electrodo será, por ejemplo (pudo haberse escogido otro equilibrio):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red}^{2-})}$$

Como (Red^{2-}) es función del pH por los equilibrios de disociación, tendremos, llamando C_T a la concentración analítica de hidroquinona:

$$C_T = (\text{RedH}_2) + (\text{RedH}^-) + (\text{Red}^{2-})$$

y por tanto:

$$C_T = \text{Red}^{2-} - \frac{(\text{H}^+)^2}{K_1 K_2} + \frac{\text{H}^+}{K_2} + 1$$

es decir:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red}^{2-})} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Ox})}{C_T} - \frac{RT}{2F} \ln K_1 K_2 + \frac{RT}{F} \ln [(\text{H}^+)^2 + K_1 (\text{H}^+) + K_1 K_2]$$

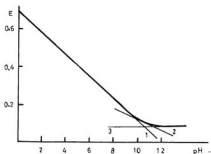


Figura 1.-Variación del potencial de equilibrio del sistema quinona-hidroquinona con el pH.

Al ser la quinhidrona mezcla equimolecular, $(\text{Ox})/C_T = 1$ y por tanto:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln K_1 K_2 + \frac{RT}{2F} \ln [(\text{H}^+)^2 + K_1 (\text{H}^+) + K_1 K_2]$$

En medio ácido en el que se cumpla $(\text{H}^+)^2 \gg K_1 (\text{H}^+) + K_1 K_2$, la expresión anterior quedará como:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln K_1 K_2 - 0,059 \text{ pH}$$

es decir, el potencial será función lineal del pH con pendiente -59 mV por unidad de pH (ver Figura 1).

En medio básico en el que se cumpla que:

$$K_1 (\text{H}^+) \gg (\text{H}^+)^2 + K_1 K_2$$

la expresión del potencial será:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln K_1 K_2 + \frac{RT}{2F} \ln (K_1 H^+) = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln K_2 + \frac{RT}{2F} \ln (H^+) = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln K_2 - 0,029 \text{ pH}$$

Es decir, el potencial sigue siendo función del pH pero ahora la pendiente es de sólo -29 mV por unidad de pH (Figura 1).

Para pH más elevados, la expresión queda como:

$$E = E^{\circ}$$

Es decir, el potencial es constante independiente del pH.

Todas estas variaciones se indican claramente en la Figura 1, en la que se aprecian los tramos lineales 1, (-59 mV), 2, (-29 mV), y 3, (0 mV).

Por tanto, este electrodo, siempre que no existan especies que puedan alterar a las formas quinona o hidroquinona, será sensible al pH hasta aproximadamente pH 7-8 ya que a partir de este pH, la variación de potencial (29 mV) por unidad de pH es demasiado pequeña como para medir con precisión.

ECUACION DE LUTHER

Hemos visto que los potenciales de electrodo están determinados por la afinidad ($-\Delta G = \Delta A$) de la reacción global de la pila construida para su medida (electrodo de referencia, el de hidrógeno).

Dado que la afinidad es una función de estado y por tanto una variable aditiva, puede ser obtenida, para una reacción dada, por combinación lineal de una serie de reacciones (recuerde el método de Born-Haber para calores de reacción). Por ello el principio de combinación lineal debe mantenerse con los potenciales, ya que son magnitudes proporcionales a la afinidad.

Así, el paso de un metal M al estado de oxidación M^{z_2+} a través de un estado intermedio M^{z_1+} , puede representarse por:



es decir:

$$A_{0 \rightarrow z_2+} = A_{0 \rightarrow z_1+} + A_{z_1+ \rightarrow z_2+}$$

Por tanto y al ser:

$$A_{0 \rightarrow z_2+} = (z_2^+) F \cdot E_{0 \rightarrow z_2+}$$

$$A_{0 \rightarrow z_1+} = (z_1^+) F \cdot E_{0 \rightarrow z_1+}$$

$$A_{z_1+ \rightarrow z_2+} = (z_2^+ - z_1^+) F \cdot E_{z_1+ \rightarrow z_2+}$$

se cumplirá que:

$$(x_1^+) E_{0 \rightarrow a_1^+} = (x_1^+) E_{0 \rightarrow a_1^+} + (x_1^+ - x_1^+) E_{a_1^+ \rightarrow a_2^+}$$

relación que suele ser conocida como ecuación de Luther.

POTENCIAL DE DONNAN

Entre dos disoluciones de electrolitos diferentes separadas por una membrana, existe una diferencia de potencial aún en el estado de equilibrio a menos que la fase límite que separa las dos disoluciones sea permeable a todos los iones. Esta diferencia de potencial suele ser conocida como potencial de Donnan, que fue el primero en efectuar un estudio detallado de las leyes que rigen estos potenciales.

La impermeabilidad de la fase límite (membrana) puede tener dos causas básicamente diferentes. Primero, la membrana podría ser de poros muy finos que impidan el paso de iones y moléculas de cierto tamaño; el impedimento es por tanto de naturaleza mecánica y la membrana será de tipo semipermeable.

La segunda causa de la semipermeabilidad de la fase límite es la posibilidad de que ciertos iones se unan a una fase tan fuertemente que no puedan pasar a través de la fase límite. Así, para los cambiadores iónicos, estos iones están enlazados a la red molecular por enlaces covalentes y el intercambio iónico que ocurre durante el establecimiento del equilibrio entre cambiador y la disolución externa (la otra fase es la disolución dentro de la red) es la propiedad característica de este tipo de sustancias.

Los ejemplos típicos de intercambiadores suelen estar constituidos por polímeros de cadena cruzada con grupos funcionales iónicos tales como carboxilo, ácido sulfónico, etc.

La Figura 2 muestra la estructura de un cambiador iónico catiónico, mientras que la Figura 3 nos servirá para explicar la diferencia de potencial entre dos fases líquidas (1) y (2) separadas por una membrana semipermeable. Ambas fases contienen el mismo tipo de iones permeables C^+ y A^- , pero la fase (1) contiene también a los iones no permeables R^- .



Figura 2.—Intercambiador catiónico. La línea continua representa la red covalente. Los círculos negros llenos, cationes intercambiables, y los círculos vacíos, aniones unidos a la membrana.

Figura 3.—Establecimiento del potencial de Donnan.



Para mantener la electroneutralidad en cada fase debe cumplirse:

$$(C^+)_1 = (A^-)_1 + (R^-)$$

$$(C^+)_2 = (A^-)_2$$

y por tanto, evidentemente $(C^+)_1 > (A^-)_1$

En el caso en el que $(C^+)_1 > (C^+)_2$ y $(A^-)_1 < (A^-)_2$, los cationes irán de (1) a (2) y los aniones de (2) a (1) lo cual, originará una acumulación de carga negativa en la fase 1 en relación a la fase 2. Consecuentemente, la difusión de cationes de 1 a 2 y de aniones de 2 a 1 se retardará mientras que se acelerará el flujo catiónico 2 a 1 y flujo aniónico 1 a 2, alcanzándose un equilibrio dinámico, al cabo de un cierto tiempo, en el que existirá una diferencia de potencial entre la fase 1 y la fase 2 llamada diferencia de potencial de Donnan y que corresponde a un verdadero estado de equilibrio.

La magnitud de la diferencia de potencial de Donnan es fácil de calcular para electrólitos univalentes.

Supongamos que los dos electrólitos (1) y (2) están en equilibrio, para lo cual deberá cumplirse que los potenciales electroquímicos de cada especie sean iguales (en las dos fases).

$$\bar{\mu}_c^1 = \mu_c^1 + F\phi_1 = \bar{\mu}_c^2 = \mu_c^2 + F\phi_2$$

$$\bar{\mu}_a^1 = \mu_a^1 - F\phi_1 = \bar{\mu}_a^2 = \mu_a^2 - F\phi_2$$

ϕ_1 = potencial fase 1; ϕ_2 = potencial fase 2.

sumando ambas ecuaciones:

$$\mu_c^1 + \mu_a^1 = \mu_c^2 + \mu_a^2$$

Puesto que:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

a_i = actividad

sustituyendo para la tercera expresión:

$$\mu_a^0 + RT \ln a_a^1 + \mu_c^0 + RT \ln a_c^1 = \mu_a^0 + RT \ln a_a^2 + \mu_c^0 + RT \ln a_c^2$$

que, simplificada, proporciona:

$$\frac{a_a^1}{a_a^2} = \frac{a_c^2}{a_c^1}$$

ecuación que expresa la relación de concentraciones en el equilibrio de Donnan.

La diferencia de potencial de Donnan definida por $E_D = \phi_1 - \phi_2$ puede ser calculada a partir de las expresiones anteriores y resulta ser:

$$\mu_c^2 - \mu_c^1 = RT \ln \frac{a_c^2}{a_c^1} = FE_D$$

$$\mu_A^I - \mu_A^2 = F(\phi_1 - \phi_2) = RT \ln \frac{a_A^1}{a_A^2} = FE_D$$

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_A^1}{a_A^2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_A^1}{a_A^2}$$

ELECTRODOS DE VIDRIO

Las membranas intercambiadoras iónicas tienen gran importancia práctica y las diferencias de potenciales que en ellas aparecen están gobernadas, como vimos en la pregunta anterior, por los equilibrios de Donnan.

El electrodo de vidrio se emplea para determinar el pH de disoluciones y esencialmente consiste en un bulbo de vidrio fino de 1 cm. de diámetro y espesor de 0,01 a 0,001 mm., relleno con una disolución de referencia de pH en la que está introducido un electrodo de referencia (Ag/ClAg, quinhidrona, calomelanos, etc.)

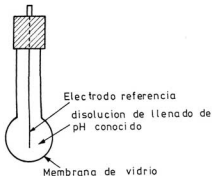


Figura 4.—Electrodo clásico de vidrio.

El funcionamiento del electrodo está basado en: Consideramos dos disoluciones que poseen diferente actividad de ion hidrógeno a_{H^+} y a_{H^+} , que están separadas por una membrana de vidrio; en cada una de ellas introducimos un electrodo de referencia (calomelanos, por ejemplo); la diferencia de potencial desarrollada a través de la membrana de vidrio será:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^I}{a_{H^+}^2} = 2,3 \frac{RT}{F} (pH_{ext} - pH_{int})$$

Es decir, la diferencia de potencial medida E es directamente proporcional a la diferencia de pH existente entre las disoluciones interior (contenida en el electrodo) y exterior (sistema a medir).

En realidad esta expresión sólo es aplicable exactamente al intervalo de pH de 1 a 9, ya que para disoluciones de pH superior a 9, la membrana de vidrio responde a los iones alcalinos en la disolución y en mayor medida cuanto más alcalino sea el medio. Este fenómeno, denominado error alcalino, origina que el potencial medido sea inferior al que era de esperar de acuerdo en la ecuación anterior y su magnitud depende del tipo de vidrio empleado en la construcción del electrodo y de la naturaleza de los iones presentes en la disolución.

En disoluciones fuertemente ácidas ($\text{pH} < 1$) el efecto del valor del pH sobre el potencial de membrana E es, al igual que en el caso anterior, más pequeño que el calculado por nuestra ecuación.

Aparte de la facilidad de manejo y medida, la gran ventaja que presenta el electrodo de vidrio es su insensibilidad a los agentes oxidante y reductores y a la presencia de ciertos envenenadores de electrodos tales como As, S, CN, compuestos de elevado peso molecular, etc.

La disolución que rellena el interior del bulbo debe tener un pH estable y debe originar, con el electrodo de referencia en el que está sumergido, una diferencia de potencial estable y definida. Las disoluciones suelen ser, también acético-acetato, pH 4,62, o ClH 0,1M más quinhidrona con electrodo de platino o ClH 0,1M (u otra concentración) con electrodo de Ag/ClAg.

Los procesos causantes de la formación del potencial de membrana en el electrodo de vidrio no están totalmente explicados, si bien la teoría de intercambio de Horowitz es la más aceptada. Según ella, el vidrio, que está formado por una matriz de silicatos y cationes alcalinos móviles, puede intercambiar estos cationes con otros presentes en la disolución, especialmente con H^+ . Así, por ejemplo, sobre la superficie de un vidrio sódico tiene lugar la reacción:



Claramente la membrana de vidrio tiene una función idéntica a la de una membrana intercambiadora.

Estos conceptos, desarrollados por Dale y Nikolski, conducen a una relación entre potencial y pH muy parecida a la indicada por nosotros.

El fenómeno del error alcalino puede ser comprendido bajo esta teoría teniendo en cuenta que un catión en la membrana de vidrio puede ser sustituido por un ion H^+ o por otro catión de igual o menor tamaño. Cuanto más pequeño sea el radio del catión en el vidrio, más pequeño será el número de especies iónicas en disolución capaces de sustituirlo. Los errores alcalinos más pequeños los proporcionan los electrodos construidos con vidrios de litio y lógicamente para un tipo dado de vidrio el error alcalino más elevado se obtendrá en una disolución de LiOH.

La razón de la aparición del error ácido parece ser debida a la presencia de aniones en la superficie del vidrio que originan una desviación del potencial de Donnan de los valores teóricos.

CUADRO SINOPTICO

Electrodos reversibles	<ol style="list-style-type: none"> 1.º Tipo: Cu/Cu²⁺ 2.º Tipo: Ag/ClAg 3.º Tipo: Pt/Fe²⁺, Fe³⁺
Potencial Donnan	<ul style="list-style-type: none"> Electrodos de membrana Electrodo de vidrio

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

Repasar los ejercicios de autocomprobación indicados en 3.º Curso, especialmente problemas.

1.º Reacciones y ecuación del potencial para el electrodo Hg/HgO/OH⁻.

Respuesta:



$$E = E_{\text{HgO/OH}^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{HgO})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{Hg})(\text{OH}^-)^2}$$

si el pH no es ni muy ácido ni muy básico podemos admitir que la actividad del agua corresponde a la del disolvente puro y por tanto:

$$E = E_{\text{HgO/H}_2\text{O}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (\text{OH}^-)$$

2.º Sabiendo que el potencial químico tipo, μ° , de los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} son $-35,2$ Kcal y $+15,5$ Kcal, calcular la diferencia de potencial que se obtiene en una pila de Daniell que funcione con disoluciones tipo.

Respuesta:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$



$$\Delta G = \sum \sigma_i \mu_i$$

$\sigma_i > 0$ para productos
 < 0 para reactivos.

$$-E = \frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}} + \mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Zn}}}{2F} = \frac{(-35.200 + 0 - 15.500 - 0) \text{ cal}}{2.96500} = -1,09 \text{ volts}$$

$$E = 1,09 \text{ voltios.}$$

$E = 1,09$ voltios.

3.º Sabiendo que el potencial del par Fe/Fe^{2+} es $-0,68$ voltios vs. E.C.S., calcular el potencial químico tipo del ion Fe^{2+} .

Respuesta: $E = -0,68$ voltios vs. E.C.S. = $-0,44$ E.N.H.

El potencial del electrodo significa la diferencia de potencial o fuerza electromotriz de la pila:



con reacción:



$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = -\frac{\sum \nu_i \mu_i}{nF} = -\frac{\mu_{\text{Fe}}^0 + 2\mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{Fe}^{2+}} - 2\mu_{\text{H}_2}^0}{nF}$$

Como el potencial del electrodo de referencia hidrógeno es cero porque se admite que $\mu_{\text{H}_2}^0 = 0$, $\mu_{\text{H}^+} = 0$, tenemos, dado que el $\mu_{\text{Fe}}^0 = 0$ (estado tipo)

$$-0,44 = \frac{\mu_{\text{Fe}^{2+}}}{2 \cdot 96500} \quad \mu_{\text{Fe}^{2+}} = -20,3 \text{ Kcal.}$$

4.º Sabiendo que $\mu_{\text{MnO}_4^-}^0 = -107,4$ Kcal, $\mu_{\text{Mn}^{2+}}^0 = -54,4$ Kcal y $\mu_{\text{H}^+}^0 = -45,7$ Kcal. calcular la variación del potencial del par Pt/MnO_4^- , Mn^{2+} con el pH indicando el valor del potencial tipo.

Respuesta: Reacción:



$$E^0 = \frac{\mu_{\text{Mn}^{2+}}^0 + 4\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 8\mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{MnO}_4^-}^0}{5F} = \frac{-107,4 + 54 + 226,7}{5 \cdot 96500} = 1,5 \text{ voltios}$$

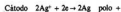
$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(\text{MnO}_4^-)}{(\text{Mn}^{2+})} = -0,0946 \text{ pH (voltios)}$$

admitiendo $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

5.º Indicar en la pila construida con electrodos de Zn y Ag sumergidos en disoluciones tipo de NO_3Zn y NO_3Ag : Su simbología según el convenio de la IUPAC, naturaleza y reacciones del ánodo y cátodo. Reacción total de la pila ¿Existirá puente salino? Flujo de electrones por el circuito externo.

Datos $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,7$ volts. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ = +0,8$ volts.

Respuesta: Puesto que el electrodo de Zn^{2+}/Zn es el más negativo será el que actúe como ánodo y el de Ag como cátodo.

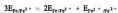


Flujo de electrones por el conductor externo: del ánodo al cátodo.

Si existirá puente salino, ya que si se mezclaran las disoluciones se produciría el depósito de Ag sobre el Zn .

6.º Sabiendo que el potencial del par Fe^{2+}/Fe^{3+} es 0,77 volt. y el de Fe^{2+}/Fe es $-0,44$. Calcular el potencial del par Fe/Fe^{3+} .

Respuesta:



$$3. E = 2(-0,44) + 0,77 = -0,11$$

$$E = -0,037 \text{ voltios.}$$

TEMA III

MECANISMO DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA EN EL ELECTRODO

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

J. O'M. Bockris y A. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Plenum Press (1970).

K. Vetter, *Electrochemical Kinetics*. Academic Press (1967).

INTRODUCCION

En la actualidad no existe una teoría simple y unificada para la transferencia de carga entre la fase disolución y la fase electrodo, ya que, en realidad, las que hay se refieren a procesos diferentes, por lo que para cada uno de ellos se aplica una teoría distinta.

En esta lección pretendemos, bajo un aspecto elemental, unificar criterios y atribuir su verdadero valor a diferentes conceptos expresados hasta ahora de manera algo empírica.

Dos son las escuelas que más han trabajado y trabajan en este problema: la americana de Marcus y la rusa de Levich. En esencia se diferencian en la distinta aproximación efectuada para resolver el problema del cálculo de la probabilidad de paso del complejo activado por la cima de la barrera de energía potencial.

La teoría de Marcus calcula esta probabilidad empleando la Mecánica Estadística. La de Levich emplea para la determinación de esta magnitud, la Mecánica Cuántica calculando el hamiltoniano del sistema:

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{\text{I-D}} + V_{e-D}$$

en el que:

\hat{H}_1 = hamiltoniano del disolvente puro

\hat{H}_2 = hamiltoniano del electrón en el campo de la OHP

$V_{\text{I-D}}$ = Energía potencial de interacción ion-disolvente

V_{e-D} = Energía potencial de interacción electrón-disolvente

El cálculo de \hat{H}_{total} permite la resolución de la ecuación de ondas Ψ .

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

y a partir del conocimiento de la función Ψ es posible hallar la probabilidad de paso de la barrera de energía (efecto túnel) expresada por $|\Psi^*\Psi|$ y el valor de la energía de activación de dicha barrera.

La ventaja que presenta la teoría de Levich sobre la de Marcus es, aparte de su mayor precisión, su aplicabilidad a reacciones "adiabáticas" o "no adiabáticas", mientras que ésta sólo es útil para reacciones adiabáticas.

El nacimiento de la teoría cuántica de la transferencia tuvo su origen en Gurney (1931), quien atribuyó, en la reacción de reducción del H^+ , un papel fundamental al protón dejando implícito el movimiento del electrón y la existencia de un estado activado.

HIPOTESIS FUNDAMENTALES

En nuestro tratamiento, que evidentemente simplificaremos en forma drástica, efectuamos dos hipótesis fundamentales:

1. En la reacción de transferencia se cumple el principio de Frank-Condon, es decir, la configuración nuclear no varía durante la transición electrónica (reacciones "adiabáticas").
2. La transición electrónica se efectúa con conservación de la energía, es decir, sin absorción ni emisión de radiación. Ello supone, por tanto, que la transferencia electrónica se efectúa entre niveles de la misma energía.

El objeto de nuestra lección será calcular la probabilidad de paso electrónico y deducir de ella las ecuaciones que rigen los procesos electroquímicos comparándolas con la de Butler-Volmer.

Igualmente calcularemos las condiciones energéticas exigidas para que exista acomodación electrónica en los niveles energéticos del electrólito (centraremos nuestra atención en el proceso catódico o de reducción).

En nuestro desarrollo no consideraremos la posibilidad real de transiciones túnel por parte del hidrógeno.

BARRERAS DE POTENCIAL

En esencia, abandonar un electrón un metal significa atravesar la barrera de energía existente en la superficie de éste. Si la altura de la barrera es superior a la energía que posee el electrón en el seno del metal, bajo un punto de vista clásico existe imposibilidad física de atravesarla, ya que ello exigiría una cantidad de movimiento imaginario puesto que (Figura 1) si la E_p del electrón en el metal es V_1 y su velocidad v_1 , y en el vacío V_2 y v_2 , deberá cumplirse (p = cantidad de movimiento):

$$E_1 = \frac{p_1^2}{2m} + V_1 = \frac{p_2^2}{2m} + V_2 = E_2$$

Si la energía del electrón $\frac{p_1^2}{2m}$ es inferior a la barrera de energía, $V_2 - V_1$, la mecánica clásica exige que si existe un electrón en el vacío (zona 2) éste posea energía cinética negativa lo cual implica que m sea negativo o la cantidad de movimiento imaginaria, aspecto incapaz de ser explicado por la mecánica clásica.

Aun admitiendo el hecho de que existan e^- con energías elevadas (electrones excitados por choques térmicos) capaces de atravesar la barrera, la probabilidad de paso, según la estadística de Boltzmann, para un electrón ($m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ gr) que atraviese una barrera de 1 eV (≈ 23 Kcal/mol) es, 25°C

$$\omega = \exp(-E/KT) \approx 5 \cdot 10^{-12}$$

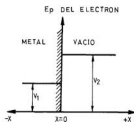


Figura 1.—Energía potencial del electrón en el metal y en el vacío. Barrera $V_2 - V_1$.

lo cual no explica en ningún caso (la ayuda de la diferencia de potencial en la interfase no influye en manera suficiente como para explicar el hecho) las densidades de corriente obtenidas normalmente en un proceso electródico.

Por tanto, la única posibilidad lógica de explicar el elevado flujo de electrones sería la aceptación de que el paso electrónico se efectúa por un proceso túnel.

La condición para que un proceso túnel se efectúe sin absorción o emisión de radiación es:

$$\frac{p_1^2}{2m} + V_1 = \frac{p_2^2}{2m} + V_2$$

en donde p_2 será una cantidad imaginaria, es decir, $p_2 = ip_2'$.

La función de onda del electrón será, para barrera rectangular:

$$\psi_1 \approx \exp\left(\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2 p_1^2}{2m} + V_2\right) x - i p_2' x\right)$$

Admitiendo barreras estacionarias, es decir, independientes del tiempo:

$$\psi_2 \approx \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (-ip_2' x)\right) = \exp(-p_2' x/\hbar)$$

lo cual proporciona un valor real a ψ_2 , por lo que la probabilidad de existencia del electrón en la zona 2 será:

$$P_T = |\psi^* \psi| = |\psi|^2 = \exp(-2p_2' x/\hbar) = \exp\left(-\frac{4\pi x}{h} \sqrt{2m(V_2 - E)}\right)$$

es decir, la probabilidad de transferencia túnel decae exponencialmente con la distancia (Figura 2).

Para una barrera rectangular de 1 eV y anchura 5 \AA la probabilidad será:

$$P_T = 6 \cdot 10^{-3}$$

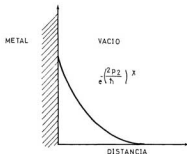


Figura 2.—Variación de la probabilidad del efecto túnel con la distancia a la superficie metálica.

es decir la probabilidad de transferencia cuántica (efecto túnel) es 10^9 veces más elevada que la transferencia clásica y es capaz de explicar las densidades de corriente experimentales.

Como es lógico, las barreras no suelen ser rectangulares, pero cualquiera que sea su forma podremos descomponerla en una serie de barreras infinitesimales rectangulares y, puesto que la probabilidad de paso total será el producto de las probabilidades parciales, obtendremos:

$$P_T = \prod P_i = \prod e^{-4\pi\alpha\sqrt{2m(V-x)}} dx = e^{-4\pi\alpha\int_0^a \sqrt{2m(V(x)-x)} dx}$$

Para realizar la integración será necesario conocer la función $V(x)$, es decir, conocer la forma de la barrera.

Las fórmulas que expresan la probabilidad ya indican implícitamente el porqué del hecho de que para que una especie se reduzca (u oxide) debe colocarse en la OHP. La distancia OHP-superficie del metal es suficientemente pequeña como para que la probabilidad de transferencia por túnel tenga un valor apreciable.

La forma de la barrera, es decir, la función $V(x)$, dependerá de la reacción que se esté verificando, anódica o catódica, y de la naturaleza de los productos y reactivos.

Para indicar cómo se efectúan estos cálculos hallaremos la barrera de energía potencial que se levanta para el electrón en la reacción:



Para ello supondremos que el estado final del sistema describe un estado localizado inmediatamente después de la transferencia electrónica, es decir, antes de que los distintos átomos o moléculas vuelvan a su estado fundamental de vibración rotación.

Antes de proceder al cálculo de la forma de la barrera debemos advertir que para ello es necesario fijar no sólo el tipo de reacción sino también el mecanismo de la misma.

Como hemos indicado en la introducción, este mecanismo, aún sujeto a debate, posee diferentes enfoques extremos. O bien se le atribuye un papel fundamental al e^- que es quien se acerca al H_3O^+ permaneciendo éste en reposo, o bien es el H_3O^+ el que se acerca al electrodo produciéndose la electroneutralización en el contacto.

Para los diversos razonamientos que expondremos posteriormente ni uno ni otro son totalmente ciertos, pero para mayor sencillez admitiremos que en un principio debe ser el electrón quien atraviese la barrera por efecto túnel, por lo que dicha barrera estará creada por su movimiento.

Según la teoría de las imágenes eléctricas (que hallará en cualquier texto de electrostática general), la energía potencial de un electrón que se aleja del metal estará dada por:

$$E_p = -\frac{e^2}{4x}$$

x = distancia electrón-superficie metálica. Dieléctrico el vacío.

El electrón (Figura 3), en su alejamiento del metal, se acerca al H^+ y, admitiendo que sólo existan interacciones coulombicas, la energía potencial de aproximación al protón valdrá:

$$E_p = -\frac{e^2}{x}$$

Sumando estas dos curvas se obtendrá la forma de la barrera de potencial elemental para el túnel del electrón.

En los cálculos más reales se tienen en cuenta los diversos tipos de interacciones ion-disolución, electrón-disolvente, etc., y sobre todo no se mantiene inmóvil al protón sino que éste está sometido a un movimiento de vibración que debe ser tenido en cuenta en el cálculo de la barrera.

Una forma de barrera empleada es la de Christov, dada por la ecuación:

$$V(x) = B \left\{ \frac{\exp(2ax/l)}{1 + \exp\left(\frac{2ax}{l}\right)} - c \right\} + \mu A \left\{ \frac{\exp\left(\frac{2bx}{l}\right)}{\frac{2bx}{l} + 1} - D \right\}$$

en la que se tiene en cuenta el movimiento protónico y la adiabaticidad del sistema.

En la expresión l = anchura de barrera, A = cte., B = cte., a = cte. y b = cte.

$$C = \frac{\exp(2a)}{(1 + \exp(2a))^2} \quad \mu = \frac{(\exp(b) + \exp(-b))^2}{\exp(2b) - \exp(-2b)} \quad D = \frac{1}{1 + \exp(2b)}$$

El primer término representa una barrera simétrica, cuya forma está determinada por el parámetro a . Si $a = \pi$ se obtiene la barrera circular de Eckart, y si $a = 0$ se obtiene la barrera parabólica clásica.

CONDICIONES ENERGETICAS

Hay que tener en cuenta que si el electrón atraviesa una barrera electrodo/disolución debe poseer necesariamente en uno de los sitios, electrodo o disolución (proceso catódico o anódico) un nivel

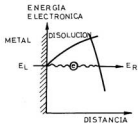
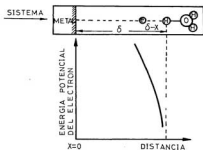
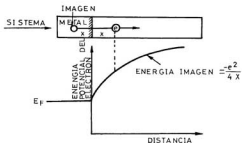


Figura 3.—Construcción de la barrera de energía potencial para el electrón.

energético disponible (vacío o a medio llenar) para alojarse en él, ya que si no, aunque haya probabilidad suficiente para que exista el paso, éste no se producirá.

Como es lógico (la probabilidad disminuye excepcionalmente con la distancia), este nivel debe estar situado a una distancia suficientemente pequeña para que la probabilidad sea apreciable.

Además, según las hipótesis indicadas, el túnel debe ser sin radiación, es decir, el electrón debe poseer la misma energía a ambos lados de la barrera.

Por tanto, la condición inicial es determinar los niveles de energía y distribución electrónica en el electrodo y en electrolito.

Con respecto al electrodo admitiremos que la energía media del electrón móvil está determinada por la energía de Fermi, y que la distribución electrónica es igual a la de Fermi. La variación de esta distribución y la de la energía con la temperatura no será tenida en cuenta para simplificar el problema.

Puesto que el electrón en su salto metal-disolución o disolución-metal debe encontrar un nivel energético libre, se podrán producir diferentes tipos de reacciones (Figura 4).

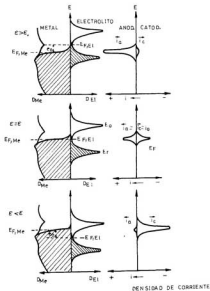


Figura 4.—Ocupación de niveles electrónicos y posibilidad de reacción. D = función densidad de estado.

Para estudiar la posibilidad de paso electrónico de un nivel a otro trataremos el fenómeno de una manera clásica. De esta forma podremos admitir que aproximadamente la E_p del metal viene medida por la función trabajo del electrodo Φ , que se define, como es sabido, como el trabajo necesario para transportar un electrón desde el nivel de Fermi al ∞ . (Debemos señalar, aunque es obvio el hacerlo, que las energías son negativas). El sistema en estudio es el proceso catódico:



Por tanto, la energía que poseen los electrones al atravesar la barrera será Φ . El efecto túnel sólo será posible si la energía del electrólito es superior a Φ , por lo cual habrán niveles libres con energía igual a Φ y, por ello, posibilidad de paso (Volveremos a repetir que son energías negativas).

De esta forma (Figuras 5 y 6) la condición para que exista túnel será:

$$\Phi \leq E_R$$

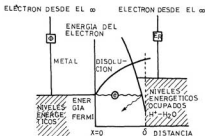


Figura 5.—Condición energética para el túnel. Imposibilidad de paso catódico (electrón viniendo del metal).

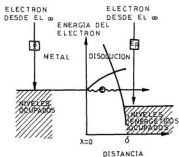


Figura 6.—Condición energética para el túnel. Posibilidad de paso catódico.

Ahora bien, ¿cómo podemos calcular de una manera clásica el valor de E_R ?

Como base tomaremos el átomo de H y dado que el estado final es M-H...H₂O (átomo de H adsorbido sobre el metal e interaccionando con la molécula de agua), calcularemos el trabajo que debe hacerse para convertirlo en H₃O⁺ transportando un electrón del sistema hasta el ∞.

Para ello consideraremos primero el trabajo que debe ser hecho para eliminar el átomo de H de sus interacciones con el metal (adsorción) y con el agua (repulsión).

El trabajo para separar el átomo de H del metal será la energía de adsorción A cambiada de signo.

La energía de interacción repulsiva será R (que, como es lógico, será de signo contrario a A) y por tanto el trabajo necesario para eliminar las interacciones de repulsión será -R.

Por tanto, la cantidad de trabajo -A-R proporciona un átomo libre. Para ionizarlo hace falta proporcionar el potencial de ionización I y una vez convertido en H⁺ hidratarlo introduciendo en la disolución, con lo que se libera la energía de hidratación L (por la forma de definición I y L son de signo contrario).

La energía E_R será:

$$E_R = -A - R + I + L = (I + L) - (A + R)$$

Valores típicos de las magnitudes anteriores son (reacción de reducción del H₃O⁺ sobre Pt): A = -50 Kcal.mol⁻¹; R = 23 Kcal. mol⁻¹; I = 313 Kcal.mol⁻¹; L = -269 Kcal.mol⁻¹; φ = 120 Kcal.mol⁻¹.

Consideremos ahora el estado inicial de la reacción de reducción del H₃O⁺ con este ion colocado en la OHP y el electrón en el metal.

La transferencia electrónica por túnel se efectuará (existe la probabilidad de paso pero falta la posibilidad, es decir, un nivel energético vacío) si:

$$I + L - (A + R) \geq \Phi$$

es decir:

$$R + A \leq I + L - \Phi$$

Normalmente esto no ocurre, ya que, por ejemplo, para el Pt, R+A = -27 Kcal.mol⁻¹ y I+L-Φ = -76 Kcal. mol⁻¹, lo que implica que la reacción:



no puede ocurrir si el ion H₃O⁺ está en su estado fundamental ¿Qué ocurre entonces?

Debemos tener en cuenta la vibración del átomo de H, no sólo en el H₃O⁺, sino también en el M-H y en la interacción H...H₂O. Por tanto, las energías R, A y L no son constantes sino que varían con la distancia.

Aproximando los sistemas a diatómicos podemos admitir que las energías R, A y L cumplen la ecuación de Morse ($V(r) = D_e (1 - \exp[-a(r-r_e)]^2$).

En cálculos más precisos se emplean en realidad expresiones más complejas como las de Amdur para R:

$$R = 14,4 (56,7 e^{-24,8r} + 21,5r e^{-2,4r^2})$$

y la de Parsons para A:

$$A = 59 (2e^{-0,1r} - e^{-2a(r-r_e)})$$

Obviamente, por tanto, las cantidades R, A y L pueden variar alternando las distancias interatómicas, insinuándose de esta forma la posibilidad de satisfacer la condición túnel.

Consideremos el término $I+L-\Phi$; $I-\Phi$ representa la cantidad de energía liberada cuando el electrón es transferido desde el metal al protón aislado. Como L es la energía de hidratación $I+L-\Phi$ será entonces la energía del electrón en el metal y del protón hidratado; es decir, la del sistema:



La vibración del enlace $H-H_2O$ hace que la energía $I+L-\Phi$ experimente variaciones que pueden representarse según la Figura 7.

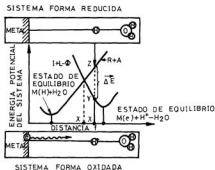


Figura 7.—Curvas energía-distancia para los sistemas vibrando.

Del mismo modo, como R es la energía de repulsión entre H y H_2O y A la de adsorción $M-H$, $R+A$ representará la energía del sistema con respecto al átomo de hidrógeno. Es decir, la energía del sistema.



La vibración del átomo de H origina variaciones en la energía potencial, que pueden representarse según se indica en la Figura 7.

Mientras que la reducción no ocurra, la energía del sistema $M(e) + H_2O^+$ estará dada por un punto sobre la gráfica I + L- Φ . Suponiendo que el H^+ se encuentre en la posición X, la energía del sistema antes de la reducción (forma oxidada) estará proporcionada por el punto Y, por lo que claramente no se producirá la transferencia. Sin embargo, si en la vibración se alcanza la distancia x correspondiente al punto de corte de las dos gráficas, en ese momento se satisface la condición energética, un electrón atraviesa su barrera de potencial y reduce al ion H^+ . A partir de este momento interviene la curva R+A, la repulsión con H_2O y la atracción con M cooperan para hacer que el átomo sea adsorbido por el metal.

Se elimina así la aparición "mágica" del electrón en un punto dado, ya que nace del resultado de una transferencia túnel. El consenso tácito de que cuando se alcanzaba el estado activado de la forma oxidada debería aparecer un electrón tiene ahora una explicación lógica.

El mecanismo de oxidación del sistema $M-H+H_2O$ puede explicarse por un proceso idéntico al anterior.

RELACION DENSIDAD DE CORRIENTE-POTENCIAL

La densidad de corriente está dada, lógicamente, por la expresión

$$i = (\text{carga electrón}) \times (\text{n.º de transferencias electrónicas con éxito}) \text{ cm}^{-2} \text{ seg}^{-1} \text{ coul}$$

en la que el número de transferencias dependerá de:

1.º del número de electrones (n_{ef}) poseedores de la energía de Fermi que chocan por segundo, desde dentro del metal, con la unidad de área de la interfase.

2.º De la probabilidad (P_T) de que el electrón sea capaz de hacer túnel.

3.º De la probabilidad (P) de que el enlace H^+-H_2O esté alargado convenientemente para poder recibir el H_2O^+ al electrón.

4.º Del número de iones H_2O^+ ($n_{H_2O^+}$) que existen en la unidad de área de la OHP.

Por tanto:

$$i = e_0 \cdot n_{ef} \cdot P_T \cdot P \cdot n_{H_2O^+}$$

La Mecánica Estadística demuestra que

$$n_{ef} = \frac{4\pi m (kT)^{3/2}}{h^3}$$

m = masa electrón.

La probabilidad túnel era, según hemos visto (para barrera rectangular):

$$P_T = \exp \left(-\frac{4\pi l}{h} (2m (E_0 - E_e))^{1/2} \right)$$

donde V_s ha sido reemplazado por E_s , energía correspondiente al pico de la barrera, y E se sustituye por E_F energía del nivel de Fermi.

El cálculo de P exige conocer la fracción de H_3O^+ , que posee un alargamiento de enlace adecuado. Empleando la expresión de Boltzmann para esta probabilidad:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon}{kT}\right)$$

en donde $\Delta \epsilon$, es el aumento de energía necesario en el sistema $I + L - \Phi$ para hacer $\Delta E_0 = 0$ cuando $\Delta \phi = 0$ (el subíndice 0 indica $\Delta \phi = 0$).

El número de iones H_3O^+ en la OHP se puede expresar por (ver Bockris³), Vol. I capítulo 7 eq 133):

$$n = 2r \cdot N \cdot C_{H_3O^+}$$

r = radio del H_3O^+

N = número de Avogadro

Sustituyendo estos valores:

$$i_{\Delta \phi = 0} = e_0 \frac{4\pi m (kT)^2}{h} \exp\left(-\frac{4\pi l}{h}\right) (2m(E_s - E_F)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}\right) \cdot 2r \cdot C_{H_3O^+} \cdot N$$

evidentemente esta i está calculada para un $\Delta \phi = 0$.

Se demuestra, aunque no lo hayamos hecho (ver Bockris, cita 1, Tomo II, capítulo 8), que:

$$\beta = \frac{\Delta \epsilon_0}{\Delta E_0}$$

por lo que $\exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}\right)$ puede ser sustituida por $\exp\left(-\frac{\beta \Delta E_0}{kT}\right)$

Lógicamente esta i , obtenida para $\Delta \phi = 0$, estará influenciada por la diferencia de potencial existente en la interfase. Para poder calcular esta relación debemos tener en cuenta: que el primer efecto de la aplicación del potencial es alterar la energía de los electrones en el metal. El potencial ϕ se disminuye por la presencia del campo en $e_0 \Delta \phi$, resultando ser por tanto

$$\phi = e_0 \Delta \phi$$

Este cambio en la energía electrónica altera a su vez la del sistema $M(e) + H_3O^+$ y la curva de energía potencial es ascendida o descendida dependiendo del signo de $\Delta \phi$ (Figura 8).

La altura de la barrera (para la aplicación de un potencial negativo $\Delta \phi$) es disminuida desde el valor $\Delta \epsilon_0$ al $\Delta \epsilon_{\Delta \phi}$.

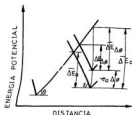


Figura 8.—Influencia de la diferencia de potencial en las curvas de energía potencial.

La probabilidad P será ahora:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta\phi_0}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\beta\Delta E}{kT}\right) = \exp(-\beta\Delta E_0/kT) \cdot \exp(-\beta e_0\Delta\phi/kT)$$

ya que:

$$\Delta E = \Delta E_0 + e_0\Delta\phi$$

La densidad de corriente está proporcionada por (en nuestra simplificación drástica las curvas de energía potencial no varían con la diferencia de potencial aplicada):

$$i_{\Delta\phi} = 2 \cdot e_0 \frac{4\pi m (kT)^2}{h^3} \cdot \exp\left(-\frac{4\pi l}{h} (2m(E_s - E_p))^{1/2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\beta\Delta E_0}{kT}\right) \cdot N \cdot r \cdot C_{H^+} \cdot \exp(-\beta e_0\Delta\phi/kT) = i_{\Delta\phi=0} \cdot \exp\left(-\frac{\beta e_0\Delta\phi}{kT}\right)$$

pero $\Delta\phi = \eta + \Delta\phi_{eq}$ y por tanto:

$$i_{\Delta\phi} = i_{\Delta\phi=0} \cdot \exp\left(-\frac{\beta F\Delta\phi_{eq}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right)$$

y como para $\eta = 0$ $i_{\Delta\phi} = i_0$, densidad de corriente de equilibrio:

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right)$$

que es la expresión familiar de la ley exponencial corriente-potencial ya calculada, pero que ahora posee un fundamento que nos permite relacionar densidad de corriente con las propiedades del electrodo sólido y quizás el funcionamiento de procesos biológicos de transferencia de carga.

REFINAMIENTOS

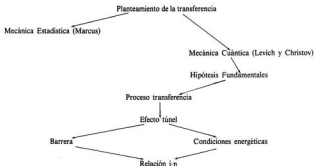
Evidentemente, toda la teoría enunciada hasta aquí posee grandes simplificaciones que conviene advertir.

En primer lugar, sólo a *K no existen electrones en niveles superiores al de Fermi, por lo que en realidad deberían ser tenidos en cuenta como caso aparte. Sin embargo, las modificaciones necesarias para introducir este factor no encierran nuevos principios.

Otra simplificación es emplear las ecuaciones de Morse para representar las interacciones energía-distancias al alargar los enlaces. La aplicación de ecuaciones más apropiadas encierra sin embargo gran complejidad.

Debe quedar completamente claro que la barrera que está siendo atravesada por el electrón es la indicada en la Figura 3, no las que se levantan por el alargamiento de los enlaces $H^+ - H_2O$ o $M - H$. Estas barreras determinan solamente el número de veces por ion H_3O^+ y por segundo que se alcanza la condición túnel.

CUADRO SINOPTICO



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º ¿Por qué clásicamente una partícula no puede atravesar una barrera cuya altura es superior a su energía?

Respuesta: Porque ello exigiría masa negativa o cantidad de movimiento imaginario, siendo ambos casos imposibles para la mecánica clásica.

$$\frac{P_1^2}{2m} + V_1 = \frac{P_2^2}{2m} + V_2$$

$$\frac{P_2^2}{2m} = \frac{P_1^2}{2m} - (V_2 - V_1)$$

$$\text{si } V_2 - V_1 > P_1^2/2m$$

$$P_2^2/2m < 0 \text{ lo que indica } m < 0 \text{ ó } P_2 \text{ imaginario.}$$

2.º ¿Por qué el sistema que experimenta una reducción u oxidación debe colocarse en el plano OHP?

Respuesta: Puesto que la posibilidad de transferencia por efecto túnel decae exponencialmente con la distancia, debe existir un punto a partir del cual esta probabilidad es demasiado pequeña como para explicar las densidades de corriente que se obtienen.

3.º ¿Por qué la energía del sistema $M(e) + H_2O^+$ varía al vibrar el átomo de hidrógeno?

Respuesta: En primer lugar la localización de la carga positiva en un átomo del sistema H_2O^+ , es sólo una forma de aclarar el fenómeno. Sin embargo, la vibración del átomo de hidrógeno más cercano a la superficie metálica es la que nos interesa. Así un aumento de la alargación del sistema origina un incremento en el término L , es decir, un aumento en la energía del sistema.

4.º ¿Cómo varía la energía potencial del sistema $M(e) + H_2O^+$ cuando se aplica un potencial negativo al metal?

Respuesta: La aplicación de un potencial negativo hace aumentar el potencial de extracción Φ , y por tanto la energía del sistema se hará más positiva, favoreciendo la condición túnel para la transferencia catódica.

TEMA IV

SOBREVOLTAJE DE TRANSFERENCIA (Continuación). REACCIONES EN ETAPAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- K. Vetter, *Electrochemical Kinetics: Theoretical and experimental aspects*. Academic Press 1967.
- J. O'M. Bockris, *Modern Electrochemistry*. Vol 2, Plenum Press, 1970.
- T. Erdey-Gruz, *Kinetics of electrode processes*. Adam Hüger, 1972.

INTRODUCCION

Hasta ahora hemos tratado sistemas electroquímicos simples constituidos por una sola etapa de transferencia que era idéntica a la reacción global, es decir, a sistemas representados por la reacción:



que era la única existente.

Evidentemente este es un caso muy simple y que en forma real no se presenta en gran abundancia.

Por ello, en este tema tratamos sistemas electroquímicos constituidos por más de una etapa, sea química o de transferencia, deduciendo la ley que gobierna la relación i vs. η o i vs. E .

De las dos aproximaciones posibles para estudiar este tipo de sistemas hemos escogido la aproximación de estado de equilibrio por su mayor elementalidad matemática.

Esta lección es fundamental para el estudio de mecanismos de procesos electroquímicos puesto que introduce parámetros fundamentales tales como: concepto de etapa determinante de la velocidad, orden de reacción, número estequiométrico, etc.

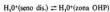
El texto de Bockris hace una introducción a la aproximación del estado de equilibrio en forma muy pedagógica y clara.

La aproximación de estado estacionario aplicada a casos prácticos se encuentra bien descrita en el texto de Erdey-Gruz.

REACCIONES ELECTRODICAS CON VARIAS ETAPAS

Todo el estudio realizado hasta el momento ha estado restringido al tratamiento de reacciones que ocurran en una sola etapa, lo cual no es el caso más normal, puesto que la mayoría de los procesos tienen lugar por intermedio de un número variado de etapas. Así, aun el proceso teóricamente simple de depósito electrolítico de un metal, consta al menos de dos etapas: reducción e incorporación a la red cristalina.

El o los procesos que originan el mecanismo complejo no tienen por qué ser todos de transferencia, ya que pueden incluirse reacciones puramente químicas, como lo demuestra el mecanismo de reducción del ion H_2O^+ que, para ciertos electrodos, transcurre según:



En nuestro tratamiento consideraremos solamente el caso simple en el que el proceso determinante de la velocidad de reacción es la etapa de transferencia de carga, por lo que el proceso de transporte de masas y cualquier otra posible etapa serían infinitamente rápidos.

Si el proceso total de transferencia de carga consiste en un número dado de etapas consecutivas, la velocidad global del proceso estará determinada por la etapa más lenta; ya que la energía de activación de una etapa de transferencia depende del potencial, y esa dependencia es característica de cada etapa, puede suceder que la variación de sobrevoltaje origine que otra etapa de activación pueda devenir en etapa determinante.

Así en la Figura 1, caso a) se indican dos etapas de transferencia A y B que cumplen la ley de Tafel pero con pendientes y densidades de corriente diferentes $b_B > b_A$ y $i_{c,B} > i_{c,A}$.

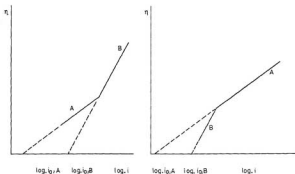


Figura 1.—a) Relación de corriente-sobrepotencial en el caso de dos etapas consecutivas A y B, siendo $b_B > b_A$ (pendientes de Tafel) e $i_{c,B} > i_{c,A}$. b) Relación densidad de corriente-sobrepotencial en el caso de dos etapas paralelas A y B, siendo $b_A > b_B$ e $i_{c,A} > i_{c,B}$.

Consecuentemente, a sobrevoltajes bajos, la etapa con la densidad de corriente más pequeña será la etapa determinante de la velocidad (c. d. v.). Sin embargo, cuando el sobrevoltaje aumenta, la etapa B, debido a su mayor pendiente de Tafel, se convierte en la etapa determinante de la velocidad a pesar de su mayor i_c .

Por el contrario, en el caso de un mecanismo paralelo, la velocidad global está gobernada por la etapa más rápida, que será la e. d. v. Por tanto (Figura 1, caso b), para sobrepotenciales pequeños la cinética global está determinada por la etapa B, pero a sobrepotenciales elevados es la etapa A la que se convierte en e. d. v.

En los dos casos estudiados debe existir un valor del sobrepotencial para el que se cumpla que las dos etapas transcurran a la misma velocidad por lo que ambas contribuyen a la velocidad, global y la ecuación de Tafel no es aplicable.

REACCIONES CONSECUTIVAS: APROXIMACION DE ESTADO DE EQUILIBRIO

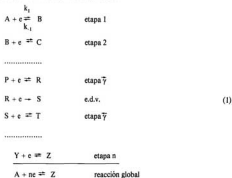
Puesto que este tipo de mecanismo es el más común en los procesos electroquímicos, restringiremos a él nuestro tratamiento. En cinética existen dos métodos generales para el tratamiento de reacciones consecutivas. Uno de ellos es la aproximación de estado estacionario, en la cual se admite que la concentración de los intermedios es independiente del tiempo. El otro es la aproximación del estado de equilibrio, en la que la suposición realizada es que todas las etapas antes de la e. d. v. están en o muy cerca del equilibrio, lo que significa que su constante de velocidad en ambas direcciones excede a la de la etapa determinante de la velocidad en, al menos, cien veces.

En principio, aunque la aproximación de estado estacionario debería ser preferida, conduce en muchos casos a expresiones complejas que sólo pueden ser comparadas con los resultados experimentales después de hacer cierto número de aproximaciones, con lo que pierde gran parte de su rigor.

Por ello escogeremos en nuestro tratamiento la aproximación de estado de equilibrio que es más fácil de desarrollar.

Un tratamiento adecuado de la aproximación de estado estacionario puede encontrarse en el texto de Erdley-Gruz.

Para aplicar la aproximación de estado de equilibrio escogeremos un mecanismo, en el que no existen otro tipo de etapas que las de transferencia, tal como:



en el que la e.d.v. está precedida por $\bar{\gamma}$ etapas de transferencias y seguida por $\bar{\gamma}$ etapas de transferencia por lo que, siendo n el número total de electrones intercambiados, se cumplirá:

$$\bar{\gamma} = n - \bar{\gamma} - 1 \quad (2)$$

La corriente, para el proceso de reducción de la e.d.v. será:

$$i_a = Fk_a C_a \exp\left(-\frac{\beta F \Delta \phi}{RT}\right) \quad (3)$$

La concentración de R estará determinada por las etapas existentes antes de la e.d.v., y su cálculo puede efectuarse de la siguiente manera:

Admitiendo que todas las etapas antes de la e.d.v. están en equilibrio se cumplirá, por ejemplo para la primera etapa:

$$\bar{I}_1 \approx \bar{I}_2$$

es decir:

$$Fk_1 C_A \exp\left(-\frac{\beta F \Delta \phi}{RT}\right) = Fk_{-1} C_B \exp\left((1 - \beta) \frac{F \Delta \phi}{RT}\right)$$

por lo que:

$$C_B = K_1 C_A \exp(-F \Delta \phi / RT)$$

siendo:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

En forma análoga y para los demás equilibrios se cumplirá:

$$C_D = K_2 C_B \exp(-F \Delta \phi / RT)$$

y sustituyendo el valor de C_B dado en la expresión anterior:

$$C_D = K_1 K_2 C_A \exp(-2 F \Delta \phi / RT)$$

lo que conduce a:

$$C_a = \left(\prod k_i\right) C_A \exp(-\bar{\gamma} F \Delta \phi / RT) \quad (4)$$

Sustituyendo (4) en (3) obtenemos:

$$i_a = Fk_a \left(\prod k_i\right) C_A \exp(-(\bar{\gamma} + \beta) F \Delta \phi / RT) \quad (5)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_e + \eta \quad (6)$$

(5) se transforma en:

$$\bar{i}_k = F k_R (\prod K_i) C_A \exp(-(\bar{\gamma} + \beta) F \Delta\phi_e / RT) C_A \exp(-(\bar{\gamma} + \beta) F \eta / RT)$$

que, llamando:

$$i_{k,R} = F k_R (\prod K_i) C_A \exp(-(\bar{\gamma} + \beta) F \Delta\phi_e / RT)$$

se convierte en:

$$i_k = i_{k,R} \exp(-(\bar{\gamma} + \beta) F \eta / RT) \quad (7)$$

Procediendo en forma análoga, la concentración de la especie S puede relacionarse con la Z según:

$$C_S = \left(\prod \frac{K_j}{\bar{\gamma}}\right) C_Z \exp((\bar{\gamma}) F \Delta\phi / RT)$$

por lo que la corriente \bar{i}_k de la e. d. v. será:

$$\bar{i}_k = F k_{R'} \left(\prod \frac{K_j}{\bar{\gamma}}\right) C_Z \exp((\bar{\gamma} + 1 - \beta) F \Delta\phi / RT)$$

y puesto que:

$$i_{k,R} = F k_{R'} \left(\prod \frac{K_j}{\bar{\gamma}}\right) C_Z \exp((\bar{\gamma} + 1 - \beta) F \Delta\phi / RT) \quad (8)$$

resulta:

$$\bar{i}_k = i_{k,R} \exp((\bar{\gamma} + 1 - \beta) F \eta / RT) \quad (9)$$

La densidad de corriente total será:

$$i = n (\bar{i}_k - i_k)$$

que, sustituyendo \bar{i}_k e i_k por los valores proporcionados por (7) y (9), se transforma en:

$$\begin{aligned} i &= n i_{k,R} [\exp((\bar{\gamma} + 1 - \beta) F \eta / RT) - \exp(-(\bar{\gamma} + \beta) F \eta / RT)] = \\ &= i_0 [\exp((\bar{\gamma} + 1 - \beta) F \eta / RT) - \exp(-(\bar{\gamma} + \beta) F \eta / RT)] \end{aligned} \quad (10)$$

en la que:

$$i_0 = n i_{k,R}$$

y que se denomina ecuación de Butler-Volmer para procesos consecutivos.

Admitiendo que el sobrepotencial es elevado, de forma que podamos despreciar un término exponencial frente al otro, en (10) obtenemos para sistemas anódicos:

$$i = i_0 \exp \left(\frac{(\bar{\gamma} + 1 - \beta) F \eta}{RT} \right)$$

que produce:

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{(\bar{\gamma} + 1 - \beta) F \eta}{RT}$$

$$\eta = \frac{RT}{(\bar{\gamma} + 1 - \beta) F} \ln i - \frac{RT}{(\bar{\gamma} + 1 - \beta) F} \ln i_0$$

es decir:

$$\eta = b \log i - a \quad (11)$$

que constituye la ley de Tafel para procesos anódicos y en la que:

$$b = \frac{RT \cdot 2,3}{(\bar{\gamma} + 1 - \beta) F} \quad \text{y} \quad a = \frac{2,3 \cdot RT}{(\bar{\gamma} + 1 - \beta) F} \ln i_0$$

Igualmente para un sistema catódico:

$$i = -i_0 \exp \left[-\frac{(\bar{\gamma} + \beta) F \eta}{RT} \right]$$

que produce:

$$\ln |i| = \ln i_0 - \frac{(\bar{\gamma} + \beta) F \eta}{RT}$$

$$\eta = -\frac{RT}{(\bar{\gamma} + \beta)} \ln |i| + \frac{RT}{\bar{\gamma} + \beta} \ln i_0$$

es decir:

$$\eta = a' - b' \log |i| \quad (12)$$

que constituye la ley de Tafel para procesos catódicos y en la que:

$$a' = \frac{2,3 RT}{(\bar{\gamma} + \beta)} \log i_0 \quad \text{y} \quad b' = \frac{2,3 RT}{(\bar{\gamma} + \beta)}$$

Admitiendo que el sobrepotencial es lo suficientemente pequeño como para permitir la sustitución de e^x por los dos primeros términos de la serie $1 + x + x^2/2! + \dots$, la ecuación (10) se transforma en:

$$i = i_0 \left(1 + \frac{(\bar{\gamma} + 1 - \beta) F \eta}{RT} - 1 + \frac{(\bar{\gamma} + \beta) F \eta}{RT} \right) = i_0 (\bar{\gamma} + \bar{\gamma} + 1) \frac{F \eta}{RT}$$

y teniendo en cuenta que:

$$n = \bar{\gamma} + \bar{\gamma} + 1$$

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta$$

por lo que se podrá definir una resistencia de transferencia según la expresión:

$$R = \left(\frac{i_0 n F}{RT} \right) \eta \rightarrow 0 \quad (13)$$

El tratamiento anterior permanece válido para los casos en que las etapas anteriores y posteriores a la de transferencia de carga sean de tipo químico o bien la etapa química sea la e. d. v. y las otras sean de transferencia.

Todos los considerandos que se hicieron a propósito de los errores cometidos al tomar la aproximación de Tafel o la lineal para un proceso simple son válidos, con las conversiones adecuadas, para un proceso en varias etapas.

Igualmente, las ecuaciones obtenidas anteriormente lo han sido admitiendo implícitamente que $\phi_2 = 0$ es decir, que el proceso transcurre en exceso de electrolito fondo.

BARRERAS DE ENERGIA EN MECANISMOS CON VARIAS ETAPAS

En una primera apreciación parece lógico suponer que en un mecanismo complejo consecutivo la velocidad de reacción debe estar determinada por la etapa que posea una mayor energía de activación. Sin embargo, el problema no es tan fácil de resolver porque ¿cuál es el nivel energético de referencia para la medida de la energía de activación de una etapa intermedia que puede determinar la velocidad de reacción? ¿Es la etapa que posee mayor energía de activación medida con referencia a los reactivos iniciales o medida con referencia a la etapa anterior?

La respuesta a estas cuestiones se puede hallar en base al razonamiento siguiente:

Sea el mecanismo:



Cuya energía de activación en función de las coordenadas de reacción se indica en la Figura 2 y en el que se cumple que

$$\Delta G_{A \rightarrow B}^{\ddagger} > \Delta G_{B \rightarrow C}^{\ddagger} \quad \text{y} \quad \Delta G_{A \rightarrow B}^{\ddagger} < \Delta G_{A \rightarrow C}^{\ddagger}$$

siendo ΔG^{\ddagger} energías libres de tipo electroquímico, es decir, en la que están incluidos términos de potencial.

De acuerdo con la teoría de velocidades de reacción, el valor v_1 (etapa A→B) será:

$$v_1 = \frac{kT}{h} C_c \exp(-\Delta G_{A \rightarrow B}^{\ddagger}/RT) \quad (14)$$

mientras que v_2 será:

$$v_2 = \frac{kT}{h} C_B \exp(-\Delta G_{B \rightarrow C}^{\ddagger}/RT) \quad (15)$$

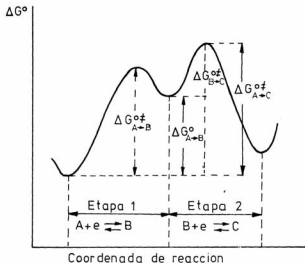


Figura 2. Barreras de energía para un mecanismo en dos etapas.

Si admitimos que la etapa 2 es la e. d. v., la 1 estará en equilibrio virtual (aproximación del estado de equilibrio), por lo que las concentraciones C_A y C_B estarán determinadas por el valor de la constante de equilibrio K_1 , es decir, por:

$$\frac{C_B}{C_A} = \exp(-\Delta G_{A \rightarrow B}^{o} / RT) \quad (16)$$

siendo $\Delta G_{A \rightarrow B}^{o}$ la energía libre tipo de formación de B.

Sustituyendo (16) en (15) se obtiene:

$$v_2 = \frac{kT}{h} C_A \exp(-\Delta G_{A \rightarrow B}^{o} / RT) \exp(-\Delta G_{B \rightarrow C}^{o‡} / RT) = \frac{kT}{h} C_A \exp(-\Delta G_{A \rightarrow C}^{o‡} / RT)$$

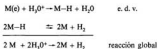
y puesto que:

$$\Delta G_{A \rightarrow C}^{o‡} > \Delta G_{A \rightarrow B}^{o‡} \quad v_2 < v_1$$

Es decir, la etapa determinante de la velocidad no es la etapa que tiene la energía de activación mayor con relación a la etapa anterior sino la etapa que tiene la energía de activación mayor con respecto al estado inicial.

NUMERO ESTEQUIOMETRICO

Hasta ahora hemos admitido que todas las etapas que forman parte del mecanismo sucedan una sola vez en la reacción global. Sin embargo, esto puede no ser cierto en numerosos casos. Así, la reducción del ion H_3O^+ transcurre para algunos metales según la secuencia:



en la cual la etapa determinante debe suceder dos veces para producir una vez la reacción global.

Basado en ello, Horiuti, en 1939, definió el número estequiométrico ν para un proceso electroquímico con una etapa determinante de la velocidad, como el número de veces que esa etapa debe ocurrir para que el proceso global descrito por la ecuación estequiométrica tenga lugar una vez.

Teniendo en cuenta este concepto, es inmediata la obtención de la relación $i-\Delta\phi$ para un proceso del tipo:



.....



.....



en el que el factor r es la unidad si la e. d. v. es de transferencia de carga y cero si es de tipo químico.

Efectuando un razonamiento idéntico al que dio origen a la expresión 1) (puede encontrarse en el texto de Bockris y Reddy), obtenemos:

$$i = i_0 \exp\left(\left(\frac{\bar{v}}{\nu} + r - r\beta\right) \frac{F\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\left(\frac{\bar{v}}{\nu} + r\beta\right) \frac{F\eta}{RT}\right) \quad (17)$$

en donde,

$$i_0 = nFk_{\text{cat}} \prod_{i=1}^{\bar{v}} (K_i)^{1/\nu} C_A \exp\left(-\left(\frac{\bar{v}}{\nu} + r\beta\right) \frac{F\Delta\phi_{\text{e}}}{RT}\right) =$$

$$= nFk_{\text{cat}} \prod_{i=1}^{\bar{v}} (K_i)^{1/\nu} C_A \exp\left(\left(\frac{\bar{v}}{\nu} + r(1-\beta)\right) \frac{F\Delta\phi_{\text{e}}}{RT}\right) \quad (18)$$

Normalmente, los términos $\frac{\bar{y}}{\nu} + r(1 - \beta)$ y $\frac{\bar{y}}{\nu} + r\beta$, suelen denominarse coeficientes de transferencia \bar{a}_{mod} y \bar{a}_{cat} y no deben ser confundidos con β coeficiente de simetría aunque algunos textos emplean el término coeficiente de transferencia para β .

En principio, el valor de α puede ser, y de hecho lo es normalmente, superior a 1 mientras que β está comprendido en todos los casos entre 0 y 1.

Puesto que

$$\frac{\bar{y}}{\nu} + r(1 - \beta) = \frac{n - \bar{y}}{\nu} + r\beta = \bar{a} \quad (19)$$

$$\frac{\bar{y}}{\nu} + r\beta = \bar{a}' \quad (20)$$

fácilmente se deduce que:

$$\bar{a} + \bar{a}' = \frac{n}{\nu}$$

De esta forma, teniendo en cuenta la definición de α_{cat} y α_{mod} , (17) se transforma en:

$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha_{\text{mod}} F \eta}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_{\text{cat}} F \eta}{RT} \right) \right) \quad (22)$$

que constituye la forma más general de la ecuación de Butler-Volmer, y que permite las aproximaciones de sobrevoltaje elevado y bajo de la ecuación más elemental.

Así, la admisión de las condiciones de Tafel (sobrevoltaje elevado) conduce a:

Para $\eta \gg 0$:

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\alpha_{\text{mod}} F \eta}{RT} \right)$$

$$\eta = \frac{2,3RT}{\alpha_{\text{mod}} F} \log i - \frac{2,3RT}{\alpha_{\text{mod}} F} \log i_0$$

$$\eta = b \log i - a \quad (23)$$

en donde:

$$b = \frac{2,3RT}{\alpha_{\text{mod}} F} \quad \text{y} \quad a = \frac{2,3RT}{\alpha_{\text{mod}} F} \log i_0$$

Para $\eta < 0$:

$$\eta = - \frac{2,3RT}{\alpha_{\text{cat}}} \log i + \frac{2,3RT}{\alpha_{\text{cat}}} \log i_0$$

$$\eta = - b' \log |i| + a' \quad (24)$$

Para sobrevoltaje bajo, la linearización de (22) conduce a:

$$i = i_0 \left(1 + \frac{\alpha_{\text{mod}} F \eta}{RT} - 1 + \frac{\alpha_{\text{cat}} F \eta}{RT} \right) = i_0 \frac{nF}{RT}$$

por lo que se puede definir una resistencia de transferencia, de valor:

$$R_t = \frac{R \cdot T}{nF} \quad (25)$$

ORDEN DE REACCION

Supongamos un mecanismo electrodródico en el que la densidad de corriente está relacionada con la concentración de reactivos y productos por medio de la ecuación:

$$i = nF (k_1 C_A^a C_B^b \dots \exp(\alpha_{anod} F\eta/RT) - k_2 C_{A_1}^{a_1} C_{B_1}^{b_1} \dots \exp(-\alpha_{cat} F\eta/RT)) \quad (26)$$

A, B reactivos; A₁, B₁ productos.

Al igual como se define orden de reacción química para un sistema químico normal, podemos definir orden electroquímico de la especie A como:

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_A} \right)_{C_B, C_C, \dots, \Delta \phi}$$

que aplicado a la ecuación (26) para el caso de $\Delta \phi$ anódico, suficientemente elevado como para despreciar la reacción catódica, conduce a la expresión:

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_A} \right)_{C_B, C_C, \dots, \Delta \phi} = a = \text{orden anódico electroquímico}$$

Igualmente para el caso catódico:

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_{A_1}} \right)_{C_{B_1}, C_{C_1}, \dots, \Delta \phi} = a_1$$

El orden de reacción puede determinarse fácilmente manteniendo constante el potencial aplicado, que debe estar situado en la zona en la que se cumple la ley de Tafel, y variando la concentración. De la lectura de la intensidad el cálculo del orden es cuestión trivial.

Al igual que el orden cinético, el orden electroquímico puede hacer referencia a especies que no aparezcan en la reacción global pero que evidentemente son productos intermedios del mecanismo.

REACCIONES HETEROGENEAS

En electroquímica una reacción se define como heterogénea cuando algún reactivo o producto se adsorbe específicamente sobre la superficie electrodródica.

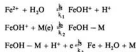
El tratamiento cinético de este tipo de mecanismos exige el conocimiento del tipo de isoterma de adsorción que nosotros vamos a suponer de Langmuir, estando definido θ por número de sitios ocupados/número de sitios totales.

Con esta premisa, el planteamiento cinético de un proceso heterogéneo no difiere grandemente del efectuado en la pregunta anterior para procesos homogéneos.

Así, por ejemplo, la determinación de la ecuación de la intensidad que sigue un proceso heterogéneo se ejemplifica fácilmente con la reacción:



cuyo mecanismo es:



Si admitimos que la tercera etapa es la determinante de la velocidad (en realidad se demuestra que es la segunda), tendremos:

$$i = 2F(v_3 - v_2) = 2F(k_3(1-\theta) \exp(1-\beta) FE/R) - k_2\theta C_M + \exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right)$$

La aproximación de estado de equilibrio exige:

$$v_2 = v_1$$

$$v_4 = v_3$$

por tanto:

$$k_2\theta \exp(1-\beta)F\Delta\phi/RT = k_2C_{\text{FeOH}^+}(1-\theta) \exp(-\beta FE/RT)$$

de donde:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_1 C_{\text{FeOH}^+} \exp(-FE/RT)$$

De la etapa 1:

$$C_{\text{FeOH}^+} = K_1 \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{H}^+}}$$

de este modo:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_1 K_2 \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{H}^+}} \exp(-FE/RT)$$

Haciendo la suposición que $\theta \ll 1$

$$\theta \approx K C_{\text{Fe}^{2+}} (C_{\text{H}^+})^{-1} \exp(-FE/RT)$$

$$K = K_1 K_2$$

lo cual, sustituido en la ecuación de la densidad de corriente, proporciona:

$$i = 2F[k_3 \exp(1-\beta)FE/RT] - k_3 KCFe^{2+} \exp[-(\beta+1)FE/RT]$$

Esta es la reacción $i - E$ para estado estacionario que proporciona un orden anódico cero para cualquier concentración y un orden catódico de +1 para el ion Fe^{2+} . Las pendientes de Tafel son: anódica $(1 - \beta)F/RT$ y catódica $-(1 + \beta) F/RT$.

CUADRO SINOPTICO

Reacciones en varias etapas	<table> <tr> <td rowspan="2"> </td> <td>Procesos consecutivos e.d.v. etapa lenta</td> </tr> <tr> <td>Procesos paralelos e.d.v. etapa rápida</td> </tr> </table>		Procesos consecutivos e.d.v. etapa lenta	Procesos paralelos e.d.v. etapa rápida
	Procesos consecutivos e.d.v. etapa lenta			
	Procesos paralelos e.d.v. etapa rápida			
Tratamiento reacciones consecutivas	<table> <tr> <td rowspan="2"> </td> <td>Aproximación estado de equilibrio</td> </tr> <tr> <td>Aproximación estado estacionario</td> </tr> </table>		Aproximación estado de equilibrio	Aproximación estado estacionario
	Aproximación estado de equilibrio			
	Aproximación estado estacionario			
Cálculo de la relación $i = f(\eta)$ para procesos consecutivos				
Definición de número estequiométrico y orden de reacción				
Reacciones heterogéneas				

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º Trazar la gráfica η vs. $\log i$ para un mecanismo consecutivo en el que se cumpla la ley de Tafel a todos los sobrevoltajes; las dos etapas existentes poseen las características $i_{a,2} > i_{a,1}$ y $b_2 > b_1$.

Respuesta: Es la gráfica de la Figura 1.

2.º Determinar la relación $i - \Delta\phi$ para el mecanismo:



en función de las concentraciones B y E.

Respuesta: Puesto que la etapa determinante es la 2, se cumplirá para la corriente anódica

$$\bar{i}_a = Fk_2 C_c \exp \left((1 - \beta) \frac{F\Delta}{RT} \right)$$

$$C_c = K_1 C_B$$

y por tanto:

$$\bar{i}_a = FK_1 k_2 C_B \exp \left((1 - \beta) F\Delta\phi / RT \right)$$

Para la corriente catódica:

$$\bar{i}_c = Fk_{-2} C_D \exp \left(-\beta F\Delta\phi / RT \right)$$

$$C_D = K_3^{-1} C_E \exp \left(-F\Delta\phi / RT \right)$$

$$\bar{i}_c = Fk_{-2} K_3^{-1} C_E \exp \left(-(1 + \beta) F\Delta\phi / RT \right)$$

La densidad de corriente será:

$$i = 2(\bar{i} - \bar{i}_c) = 2F(K_1 k_2 C_B \exp \left((1 - \beta) F\Delta\phi / RT \right) - k_{-2} K_3^{-1} C_E \exp \left(-(1 + \beta) F\Delta\phi / RT \right))$$

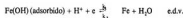
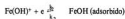
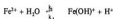
3.º Para un mecanismo en el que se conoce que $\bar{\gamma} = 0$, la e.d.v. es monoeléctrica, $r = 1$, $\bar{\gamma} = 1$; calcular los valores de los coeficientes de transferencia catódico y anódico e indicar el tipo de mecanismo ($\beta = 0,5$).

Respuesta: Puesto que $\bar{\gamma} = 0$ no existe ninguna etapa de transferencia antes de la e.d.v. que al ser monoeléctrica ($r = 1$) y poseer otra etapa de transferencia de carga posterior ($\bar{\gamma} = 1$) origina unos valores de $\alpha_{\text{anod.}}$ y $\alpha_{\text{cat.}}$ de

$$\alpha_{\text{anod.}} = \frac{n - \bar{\gamma}}{r} - r\beta = \frac{2,0}{1} - 0,5 = 1,5$$

$$\alpha_{\text{cat.}} = \frac{\bar{\gamma}}{r} + r\beta = \frac{1}{1} + 0,5 = 1,5$$

4.º Determinar la relación $i = f(\Delta\phi)$ para el proceso de depósito del ion Fe^{2+} admitiendo que el mecanismo es:



siendo la tercera etapa la determinante de la velocidad y la reacción global:



Respuesta:

$$i = 2F (k_3 (1 - \theta_{\text{FeOH}} \exp((1 - \beta)F\Delta\phi/RT) - k_4 C_{\text{H}^+} \theta \exp(-\beta F\Delta\phi/RT))$$

Puesto que la etapa 1 y 2 están en equilibrio

$$k_2 \theta_{\text{FeOH}} \exp((1 - \beta)F\Delta\phi/RT) = k_1 C_{\text{Fe}^{2+}} (1 - \theta_{\text{FeOH}}) \exp(-\beta F\Delta\phi/RT)$$

$$\frac{\theta_{\text{FeOH}}}{1 - \theta_{\text{FeOH}}} = K_1 C_{\text{Fe}^{2+}} \exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)$$

$$C_{\text{FeOH}^+} = K_1 \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{H}^+}}$$

Admitiendo que

$$\theta_{\text{FeOH}} \approx 0 \quad 1 - \theta_{\text{FeOH}} = 1 \quad \text{y}$$

$$\theta_{\text{FeOH}} = K_1 K_2 C_{\text{Fe}^{2+}} (C_{\text{H}^+})^{-1} \exp(-F\Delta\phi/RT)$$

$$i = 2F (k_3 \exp((1 - \beta)F\Delta\phi/RT) - k_4 K_1 K_2 C_{\text{Fe}^{2+}} \exp(-(1 + \beta)F\Delta\phi/RT))$$

5.º Definir: orden de reacción, coeficiente de transferencia anódico y coeficiente de transferencia catódico.

Respuesta: Ver preguntas correspondientes.

6.º El orden de reacción se define a potencial constante. ¿Sería lo mismo definirlo a sobrepotencial constante?

Respuesta: Puesto que, por ejemplo, para un proceso anódico:

$$i = nFk C_A^a C_B^b \exp((1-\beta)F\Delta\phi/RT)$$

el orden electroquímico para C_A sería:

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_A}\right)_{C_B, \Delta\phi} = a$$

Si este proceso se lleva a sobrepotencial constante y teniendo en cuenta que:

$$\Delta\phi = \eta + \Delta\phi_e$$

la expresión se convierte en:

$$i = FkC_A^a C_B^b \exp((1-\beta)F\Delta\phi_e/RT) \exp((1-\beta)F\eta/RT)$$

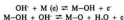
$$\log i = \log n Fk C_A^a + a \log C_A + \frac{F(1-\beta)}{2,3RT} \Delta\phi_e + \frac{F(1-\beta)F\eta}{2,3RT}$$

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_A}\right)_{C_B, \eta} = a + \frac{F(1-\beta)}{2,3RT} \left(\frac{\partial \Delta\phi_e}{\partial \log C_A}\right)_{C_B, \eta}$$

es decir, si definimos $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_A}\right)_{C_B, \eta}$ a η constante aparece el orden electroquímico más un término en el que se expresa la variación del potencial de equilibrio con la concentración.

Debido a que esta variación puede ser complicada, es más fácil definir el orden de reacción a $\Delta\phi = \text{constante}$.

7.º Calcular la relación i-E para el mecanismo indicado admitiendo únicamente el proceso anódico:



La segunda etapa es la determinante.

Respuesta: El grado de cobertura θ_{OH} puede calcularse del equilibrio 1.

$$\frac{\theta_{OH}}{1 - \theta_{OH}} = K_1 C_{OH^-} \cdot \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)$$

$$i_{mod} = 2FK_2 \theta_{OH} C_{OH^-} \cdot \exp((1 - \beta) FE/RT)$$

Si admitimos que $\theta_{OH} \ll 1$ (lo cual a veces no es cierto)

$$\theta_{OH} = K_1 C_{OH^-} \cdot \exp(FE/RT)$$

por lo que

$$i = 2FK_2 K_1 (C_{OH^-})^2 \exp((2 - \beta)FE/RT)$$

orden con respecto al ión OH^- : 2; pendiente de Tafel = $(2 - \beta) F/RT$

7.* Calcular el mismo caso anterior admitiendo que la primera etapa es la lenta, suponiendo $\theta_{OH} \ll 1$.

Respuesta: En este caso

$$i = 2Fk_1 (1 - \theta) C_{OH^-} \exp((1 - \beta) FE/RT) = 2Fk_1 C_{OH^-} \exp((1 - \beta) FE/RT)$$

orden con respecto al ión OH^- = 1; pendiente de Tafel $(1 - \beta) F/RT$.

TEMA V

SOBREVOLTAJE DE DIFUSION

REFERENCIAS

- K. Vetter, *Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects*. Ed. Academic 1967.
- T. Erdey-Gruz, *Kinetics of Electrode processes*. Ed. Adam Hilger, 1972.
- J. Koryta, *Electrochemistry*. Ed. Methuen, 1970.
- J. O'M Bockris and A. K. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Ed. Plenum, 1970.

INTRODUCCION

En esta lección empezamos el estudio del sobrevoltaje de difusión, que desglosaremos en dos lecciones dada su importancia en Cinética Electroquímica.

Algunos autores piensan que este fenómeno no debería ser tratado o considerado en Electroquímica, ya que es un fenómeno general al que la transferencia de carga no modifica en su esencia. Sin embargo, es normal incluirlo en un programa de Electroquímica, ya que se presenta en todo proceso como una etapa precedente o consecuente a la transferencia.

En esta primera lección se aborda el concepto de sobrevoltaje de difusión a la vez que se empieza el estudio de los procesos regidos por la difusión en su caso más simple: difusión plana estacionaria.

El sobrevoltaje de difusión es un fenómeno importante de la Cinética Electrónica que se manifiesta contribuyendo al sobrevoltaje total aun en las condiciones en las que la cinética de difusión no es totalmente aplicable. Por ello, el estudio de la zona o capa de difusión y del sobrevoltaje de difusión es importante desde el punto de vista de la Electrónica general. Sin embargo, es oportuno señalar que el mecanismo de una reacción electrónica no puede ser determinado sobre la base del estudio del sobrevoltaje de difusión.

SOBREVOLTAJE DE DIFUSION

El sobrevoltaje de difusión, cuya definición ya proporcionamos, aparece cuando, existiendo paso de corriente, el aporte de reactivos para la reacción global:



es decir, el proceso:



o la eliminación de productos:



son las etapas determinantes de la velocidad.

Esta definición de sobrevoltaje de difusión admite implícitamente que todas las posibles etapas existentes: transferencia, cristalización, reacciones químicas, etc., están en equilibrio. Es posible por ello calcular el potencial de un electrodo (en estas condiciones) por el que circula una corriente por la aplicación de la ecuación de Nernst, con la salvedad de que las concentraciones de los componentes que intervienen en dicha ecuación deben ser las correspondientes a las existentes en la zona electrónica.

Un transporte de masa o materia puede efectuarse por tres mecanismos distintos: difusión, convección y migración. En nuestro estudio consideraremos únicamente la existencia de difusión, es decir, la densidad es homogénea en todo el sistema, la disolución está quieta y existe un exceso de electrólito fondo que impide la migración de la especie electroactiva.

Como hemos dicho, en una cinética pura de difusión, la densidad de corriente de intercambio es tan elevada que permite el empleo de la ecuación de Nernst. Así, si la especie determinante del potencial es únicamente la A^+ (B es una especie insoluble) y su concentración en la zona electrodrónica es c_{A^+} , el potencial del sistema estará determinado con muy buena aproximación por:

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{A^+}$$

en donde hemos empleado concentraciones en lugar de actividades, ya que la presencia de electrólito mantiene prácticamente constante el coeficiente de actividad.

Si no existe paso de corriente ni adsorción y ϕ_2 es cero, la concentración c_{A^+} corresponderá a la del seno de la disolución.

En el ejemplo que estamos considerando, proceso catódico de descomposición de A^+ , la concentración en la zona electrodrónica disminuirá, a no ser que el proceso de difusión sea capaz de aportar especie A^+ a una velocidad idéntica a la de consumo. Si el proceso de difusión es lento, la concentración de A^+ en la zona electrodrónica disminuirá hasta un valor (c_{A^+}). El potencial de equilibrio correspondiente será ahora:

$$E_{\text{eq}}^i = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (c_{A^+})$$

y el sobrepotencial de difusión será:

$$\eta = E_{\text{eq}}^i - E_{\text{eq}} = \frac{RT}{F} \ln (c_{A^+}) - E_{\text{eq}}^i \quad (1)$$

CONCENTRACION EN LA ZONA SUPERFICIAL O ZONA ELECTRODRONICA

El concepto de concentración en la zona superficial o zona electrodrónica no es simple y requiere una discusión detallada.

En primer lugar, esta concentración no debe confundirse con la concentración sobre el electrodo o cantidad adsorbida de sustancia. Esta última es una concentración superficial (mol/cm^2) y la primera es volumétrica (mol/cm^3).

Como vimos en lecciones precedentes, la concentración iónica en la doble capa varía con la distancia, como se indica aproximadamente en la Figura 1; hasta una distancia a partir de la cual es independiente de la influencia directa del potencial. Si no existe paso de corriente esta concentración es idéntica a la del seno de la disolución estando determinado el potencial del electrodo por este valor.

Sí, por el contrario, existe un paso de corriente en el sistema, la concentración de los iones que determinan el potencial, es decir, de las especies que participan directamente en la reacción de transferencia, cambiará en las proximidades del electrodo, por lo que aparecerá un sobrepotencial de difusión, Figura 2.

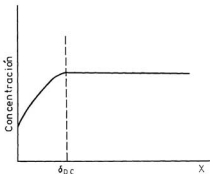


Figura 1.—Variación de la concentración con la distancia a $i = 0$; δ_{DC} anchura de la interfase o doble capa.

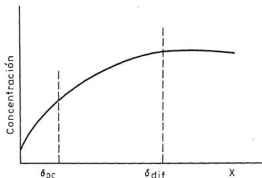


Figura 2.—Variación de la concentración con la distancia con paso de corriente δ_{dif} , anchura de la zona de difusión.

El espesor de la zona en la que las concentraciones varían desde las correspondientes a la zona límite de la doble capa hasta las del seno de la disolución, se conoce como zona de difusión (no debe confundirse con zona difusa, término correspondiente a la estructura de la doble capa). Sin embargo, y dado que el espesor de la doble capa en condiciones normales (10^{-7} cm a 10^{-9} cm) es despreciable frente al de la zona de difusión, se suele definir como zona de difusión la distancia existente entre la superficie electródica y la zona en la que la concentración es independiente de la distancia.

Esta será la aproximación normal efectuada en el proceso matemático de resolución de las ecuaciones diferenciales que plantea la difusión, ya que en ellas las condiciones límites se tomarán para x (distancia hasta la superficie metálica) igual a cero.

De acuerdo con la interpretación normal del potencial de electrodo, éste está determinado por la concentración de la especie electroactiva en el límite de la doble capa, y es a esta concentración a la que los autores denominan concentración en la superficie electródica, concentración en el electrodo o concentración en la vecindad del electrodo.

Debemos volver a repetir que esta concentración no debe ser confundida con la concentración sobre la superficie electródica o concentración superficial.

FENOMENOS DE TRANSPORTE DE MATERIA EN ELECTROLITOS

Una disolución electrolítica está en equilibrio termodinámico (nada neto sucede) si reúne cuatro condiciones en todos los puntos del sistema:

- 1) Todos los potenciales químicos son iguales.
- 2) El potencial eléctrico es constante.
- 3) La temperatura es idéntica en todos los puntos.
- 4) Las posibles fuerzas mecánicas están en equilibrio.

Si alguna de estas condiciones de equilibrio no se cumple en su totalidad, el sistema experimentará un cambio.

Así, si la actividad de un componente no es constante en todo el sistema, es decir, si existe un gradiente de actividad en el electrolito, ocurrirá un fenómeno de transporte de materia por difusión.

Igualmente, si la temperatura no es constante, puede existir un flujo de calor (transferencia térmica) o de materia (convección térmica).

El efecto de la acción de una fuerza mecánica originada por la presión o por la agitación podrá ser la causa de un transporte por convección.

Vemos, pues, que los fenómenos de transporte en una disolución pueden ser muy variados. Sin embargo, en este momento sólo estamos interesados en un transporte de materia por difusión. Por ello, haremos que las condiciones 2, 3 y 4 se cumplan en su totalidad, es decir, eliminamos el transporte por migración y por convección, así como la transferencia térmica.

Mientras que claramente se comprende la forma de eliminación del transporte por convección, disoluciones no agitadas, densidad uniforme, temperatura uniforme, etc., la supresión de la migración no es tan obvia, ya que para que suceda una reacción electródica estamos obligados a aplicar un campo entre dos interfases, es decir, el potencial no será constante en los diferentes puntos de la disolución, lo que originará un transporte por migración.

Como ya sabemos, el número de transporte está relacionado íntimamente con la migración, por lo que un valor cero para este número en una determinada especie indicará que ésta no participa en el proceso de transporte por migración.

Así presentado el problema, la supresión del transporte por migración es evidente: dado que el número de transporte en disoluciones mixtas de electrolitos es:

$$t_i = \frac{u_i c_i}{\sum u_j c_j} \quad (2)$$

en donde el sumatorio se extiende a todas las especies en disolución, bastará hacer que una especie esté en concentración muy superior a la de la especie en estudio para que el número de transporte de ésta sea cero.

Puesto que el proceso de difusión se presenta como un hecho fundamental en el estudio de este tipo de problemas, recordaremos algunos conceptos que serán de suma importancia en el tratamiento del sobrevoltaje.

TIPOS DE DIFUSION

El flujo, es decir, el número de moles que atraviesan la unidad de área por unidad de tiempo ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{seg}^{-1}$) es la magnitud fundamental para los procesos de difusión.

Esta magnitud para el caso de un proceso lineal de difusión plana estacionaria, es decir, para un proceso en el que la difusión se produce hacia un plano y la concentración varía en una sola dirección y es independiente del tiempo, está relacionada con el coeficiente de difusión por la primera ley de Fick:

$$J_i = -D \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3)$$

El signo menos proviene del hecho de que los vectores flujo y gradiente de concentración son de sentidos opuestos, es decir, el transporte de materia por difusión tiene lugar desde la zona de mayor concentración hacia la de menor concentración.

En el caso de difusión lineal no estacionaria, la variación de concentración con el tiempo está relacionada con el coeficiente de difusión por la segunda ley de Fick:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}\right)_t \quad (4)$$

PROCESOS REGIDOS POR DIFUSION

Puesto que es la difusión el fenómeno que gobierna la relación intensidad-voltaje, es lógico que, según el tipo de difusión, esta función sea distinta.

Por ello, y en una clasificación aproximada, estudiaremos los mecanismos siguientes:

- Procesos regidos por difusión lineal estacionaria.
- Procesos regidos por difusión lineal no estacionaria.

CORRIENTE DE DIFUSION PARA UN PROCESO LINEAL ESTACIONARIO

Admitiendo que el proceso electroquímico está regido por la etapa de difusión y que existe un gran exceso de electrólito soporte o fondo, la densidad de corriente estará determinada por el flujo de difusión según la expresión:

$$i = nFJ_d$$

en donde n = número de electrones intercambiados en el proceso global.

Puesto que el proceso de difusión obedece a la primera ley de Fick (3), particularizando el gradiente de concentración para la zona electroquímica, $x = 0$, se cumplirá:

$$i = nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$$

en la que no se ha tenido en cuenta el signo.

En estado estacionario se debe cumplir:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

es decir:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \text{cte.}$$

lo cual significa que en estado estacionario el gradiente de concentración es constante a través de toda la capa de difusión.

Así, si la concentración de iones es $c_{j,s}$ en la superficie del electrodo, y $c_{j,o}$ en el seno de la disolución, se cumplirá:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_{j,o} - c_{j,s}}{\delta_d}$$

en la que δ_d es el espesor de la zona de difusión.

La densidad de corriente de difusión será:

$$i = nFD_j \frac{c_{j,o} - c_{j,s}}{\delta_d} \quad (5)$$

La concentración estacionaria en la proximidad del electrodo, $c_{j,s}$, es, por tanto, una función de la densidad de corriente. Si ésta es muy baja, es decir, si los iones son consumidos lentamente, $c_{j,s}$ y $c_{j,o}$ serán muy parecidos. Sin embargo, conforme aumenta i , $c_{j,s}$ se hace más pequeña, hasta que llega a ser despreciable, casi cero, frente a $c_{j,o}$. A este valor particular de corriente se le conoce como corriente límite de difusión o corriente máxima de difusión, que, evidentemente, estará expresada por:

$$i_l = nFD \frac{c_{j,o}}{\delta_d} \quad (6)$$

lo cual significa que la corriente límite es proporcional a la concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución e inversamente proporcional al espesor de la zona de difusión.

Si después de que se ha alcanzado esta corriente de difusión se sigue aumentando (en sentido catódico o anódico, según el proceso) el potencial del electrodo, la densidad de corriente (volvemos a repetir que normalmente no se hace diferencia entre densidad e intensidad) permanece estacionaria hasta que con el aumento constante del potencial da comienzo una nueva reacción, Figura 3.

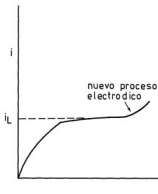


Figura 3.-Proceso de difusión lineal estacionario.

Puesto que en el sistema que estamos admitiendo la reacción de transferencia está en equilibrio, la relación $i - E$ se podrá calcular con ayuda de la ecuación de Nernst.

Como habíamos visto en la ecuación (1), el sobrepotencial de difusión está proporcionado por:

$$\eta = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{j,a}}{c_{j,o}}$$

De las ecuaciones (5) y (6) se deduce fácilmente que:

$$\frac{c_{j,a}}{c_{j,o}} = 1 - i/i_L$$

y, por tanto:

$$c_{j,a} = c_{j,o} (1 - i/i_L)$$

lo que conduce a:

$$\eta = -\frac{RT}{nF} \ln (1 - i/i_L) \quad (7)$$

Esta ecuación está calculada, como hemos indicado, para un gran exceso de electrolito fondo, lo que permite, entre otros hechos, que el coeficiente de actividad no varíe entre el seno de la disolución y la zona electródica y puedan emplearse concentraciones en lugar de actividades.

Para un valor de i tal que:

$$i/i_L \ll 1$$

la ecuación (7) se transforma en:

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_L}$$

Consecuentemente, para bajas densidades de corriente el sobrevoltaje de difusión es proporcional a la densidad de corriente, es decir, el sistema obedece a la ley de Ohm.

Por otra parte, cuando i aumenta acercándose a i_L , el sobrevoltaje aumenta, tendiendo a infinito, lo cual, evidentemente, nunca puede ocurrir, puesto que antes de que η se haga infinito tendrá lugar un nuevo proceso electródico (en caso extremo la descomposición del disolvente).

Como queda claramente expuesto, sólo se puede obtener una corriente límite si la especie se consume durante el proceso electródico y debe ser aportada por difusión desde el seno de la disolución.

Si la especie que se difunde se produce durante el proceso electródico (disolución anódica de un metal), la concentración $c_{j,s}$ aumenta incesantemente y el flujo de difusión tiene lugar hacia el seno de la disolución. Bajo estas condiciones:

$$\frac{i}{i_L} = \frac{c_{j,e} - c_{j,s}}{c_{j,s}}$$

por lo que no existirá corriente límite, ya que $c_{j,s} > c_{j,e}$ a no ser que intervengan problemas de solubilidad de la especie j .

INFLUENCIA DE LA MIGRACION SOBRE LA CORRIENTE DE DIFUSION

A menos que exista un electrolito fondo, como hemos indicado anteriormente, en concentración tan elevada que el número de transporte de la especie iónica que se oxida o reduce sea cero, el transporte de materia puede tener una componente de migración que se añada al transporte por difusión. Si esta migración posee el mismo sentido que la difusión, es lógico esperar que la densidad de corriente aumentará en relación a la existente cuando el único fenómeno de transporte era la difusión.

El cálculo de la nueva densidad de corriente es bastante fácil, aceptando algunas hipótesis previas. Así, por ejemplo, admitiremos que no hay cambios en el coeficiente de actividad y que el proceso de difusión es estacionario y lineal.

El número de moles de iones que llegan a 1 cm.² de superficie electródica en 1 seg. transportados por difusión será:

$$J_1 = -D_j \frac{\partial c_j}{\partial x}$$

Por tanto, la contribución de la difusión a la densidad de corriente total i será:

$$i_{diff} = D \frac{c_{j,e} - c_{j,s}}{\delta}$$

sin tener en cuenta el signo.

Si el ion j posee un número de transporte t , la fracción de densidad de corriente transportada por el ion será:

$$i = i_{diff} + i_{mig} = D \frac{c_{j,e} - c_{j,s}}{\delta} + t \frac{i}{nF}$$

$$i = \frac{DnF}{1-t} \frac{c_{j,e} - c_{j,s}}{\delta}$$

y la densidad de corriente límite total (para $c_{j,s} = 0$):

$$i_l = \frac{DnF}{1-t} \frac{c_{j,e}}{\delta}$$

Puesto que $t > 0$ en todos los casos, la densidad de corriente con migración (evidentemente sólo en el caso de que la migración y la difusión tengan el mismo sentido) será superior a la existente en presencia de un electrólito fondo. Por tanto, en algunos casos, es conveniente no trabajar con electrólito fondo si se pretende obtener las máximas corrientes.

CAPA DE DIFUSIÓN

Las especies consumidas o producidas por el proceso electroquímico son suministradas o eliminadas a través de una zona inmóvil de líquido adherido a la superficie electroquímica.

Cualquier intento de interpretar adecuadamente un proceso de difusión requiere el conocimiento de las particularidades de esta zona, con especial atención al efecto que pueda tener sobre ella el movimiento del líquido.

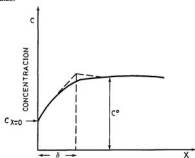


Figura 4.-Zona de difusión de Nernst.

Junto a la difusión puede presentarse la convección natural o forzada (agitación), por lo que el transporte de materia tiene lugar por el efecto combinado de los dos fenómenos (difusión convectiva).

De acuerdo con la teoría original de Nernst, sobre la superficie de un sólido en contacto con un líquido existe siempre una capa de líquido inmóvil de espesor δ (capa de Nernst), a través de la cual sólo hay transporte por difusión. El límite de la capa de Nernst puede ser identificado por la extrapolación lineal de la variación de la concentración con la distancia en la capa de difusión, Figura 4.

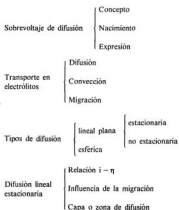
El flujo de difusión en esta zona está fijado por la primera ley de Fick, por lo que la densidad de corriente determinada por la difusión a través de esta zona estará indicada por la expresión (5).

La formación de esta capa laminar requiere la existencia de un flujo laminar, ya que para flujo turbulento la situación puede ser muy complicada. La agitación de la disolución disminuye extraordinariamente el espesor δ , aunque en ningún caso puede ser reducido a cero.

El problema hidrodinámico que plantea la convección ha sido resuelto por Levich, pero dada su gran complejidad no entraremos en él.

CUADRO SINOPTICO

SOBREVOLTAJE DE DIFUSION



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

Pregunta: ¿Cuál será el signo del sobrepotencial de difusión del proceso:



admitiendo que esté regido por difusión?

Respuesta: Para este caso cuando $i = 0$ se cumplirá:

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_{\text{Fe}^{3+}})_{i=0}}{(c_{\text{Fe}^{2+}})_{i=0}}$$

El paso de una corriente i originará:

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_{\text{Fe}^{3+}})_i}{(c_{\text{Fe}^{2+}})_i}$$

y por tanto:

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_{\text{Fe}^{3+}})_i}{(c_{\text{Fe}^{2+}})_i} - \frac{(c_{\text{Fe}^{3+}})_{i=0}}{(c_{\text{Fe}^{2+}})_{i=0}}$$

Evidentemente se cumplirá $(c_{\text{Fe}^{3+}})_i < (c_{\text{Fe}^{3+}})_{i=0}$ y $(c_{\text{Fe}^{2+}})_i > (c_{\text{Fe}^{2+}})_{i=0}$ por lo que queda claro que en todos los casos $\eta < 0$.

Pregunta: ¿Cuál es una de las necesidades de la adición de electrólito fondo en concentración elevada?

Respuesta: La supresión del transporte por migración, ya que logra que el número de transporte de la especie iónica que se oxida o reduce se haga cero. Ver expresión (2).

Pregunta: A partir de la relación $\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_c}\right)$ demostrar que para un proceso anódico $M(\text{metal}) \rightleftharpoons M^+ + e$, $\eta > 0$.

Respuesta: Dado que:

$$\frac{i}{i_L} = \frac{c_{j,s} - c_{j,\infty}}{c_{j,\infty}}$$

y en este caso $c_{j,s} > c_{j,\infty}$ evidentemente $\eta > 0$.

Pregunta: ¿No sería lógico que el sobrepotencial de difusión fuese negativo para un proceso en el que la especie A se oxida a una B insoluble según la reacción:



al producirse un agotamiento superficial de A?

Respuesta: No, ya que en este caso se cumplirá:

$$\eta = E_i - E_{\text{red}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(B)_s \cdot (A)_{\infty}}{(B)_{\infty} \cdot (A)_s}$$

y como evidentemente

$$(B)_{\infty} < (B)_s \text{ y } (A)_{\infty} > (A)_s \quad \eta > 0$$

Pregunta: Demostrar que en un proceso regido por difusión lineal estacionaria, la gráfica η vs. i pasa por el origen de coordenadas.

Respuesta: Dado que:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

lógicamente para $\eta = 0$, $i = 0$.

TEMA VI

SOBREVOLTAJE DE DIFUSION (Continuación)

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Idénticas a las de la lección anterior.

RELACION ENTRE SOBREVOLTAJE DE DIFUSION Y REACCION GLOBAL

Supongamos que la reacción global es



en la que n = número de electrones intercambiados y σ simboliza el coeficiente estequiométrico de la reacción que, según convenio, será negativo para reactivos (formas reducidas) y positivo para productos (formas oxidadas). El potencial de equilibrio del sistema electroquímico anterior será:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \sum \sigma_j \ln \bar{C}_j$$

en donde se admite concentración = actividad y \bar{C}_j es la concentración de la especie j en el equilibrio.

Si la corriente pasa a través del electrodo, las concentraciones variarán en el entorno a éste y serán función de i y t , por lo que, consecuentemente, el potencial del electrodo será también una función de la densidad de corriente y del tiempo:

$$E(i, t) = E^0 + \frac{RT}{nF} \sum \sigma_j \ln C_j(\bar{C}_j, t) \quad (2)$$

por lo que el sobrevoltaje de difusión será:

$$\eta_d = E(i, t) - E_{eq} = \frac{RT}{nF} \sum \sigma_j \ln \frac{C_j(i, t)}{\bar{C}_j} \quad (3)$$

Así, por ejemplo, la reacción global para el electrodo Cd(Hg)/Cd²⁺ es:



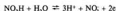
por lo que:

$$\sigma_{\text{Cd(Hg)}} = -1 \quad \sigma_{\text{Cd}^{2+}} = +2$$

y el valor del sobrevoltaje:

$$\eta_d = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Cd}^{2+}} \bar{C}_{\text{Cd}}}{\bar{C}_{\text{Cd}^{2+}} C_{\text{Cd}}}$$

Igualmente, para el electrodo $\text{NO}_2\text{H}/\text{NO}_3\text{H}$ en medio ácido, la reacción global es:



siendo $\sigma_{\text{NO}_2\text{H}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} = -1$ $\sigma_{\text{H}^+} = +3$ $\sigma_{\text{NO}_3^-} = -1$

El sobrepotencial de difusión será:

$$\eta_d = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{C}_{\text{NO}_2\text{H}} \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{NO}_3^-}}{C_{\text{NO}_2\text{H}} C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{NO}_3^-}} \left(\frac{C_{\text{H}^+}}{\bar{C}_{\text{H}^+}} \right)^3$$

El transporte de materia por difusión hacia y desde el electrodo puede calcularse para cada sustancia conforme se ha indicado en la lección anterior; de igual forma, la corriente límite de difusión (proceso estacionario, plano) estará dada para cada especie por:

$$i_{j,L} = \frac{n}{\sigma_j} \frac{FD_j}{\delta} C_j$$

siendo C_j^* = concentración seno de la disolución que en ausencia de ϕ_1 será \bar{C}_j , y haciendo intervenir σ_j para indicar que el flujo de difusión está expresado por mol.

El sobrepotencial de difusión total será la suma de los sobrepotenciales parciales de difusión, por lo que se cumplirá que (admitiendo que todas las demás etapas están en equilibrio):

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \sum \sigma_j \ln \left(1 - \frac{i}{i_{j,L}} \right) \quad (4)$$

Así por ejemplo, para el electrodo $\text{NO}_2\text{H}/\text{NO}_3\text{H}$:

$$\eta_d = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\left(1 - \frac{i}{i_{\text{NO}_3^-,L}} \right) \left(1 - \frac{i}{i_{\text{H}^+,L}} \right)^3}{\left(1 - \frac{i}{i_{\text{NO}_2\text{H},L}} \right) \left(1 - \frac{i}{i_{\text{H}_2\text{O},L}} \right)}$$

El sobrepotencial estará determinado por aquella especie cuya densidad de corriente sea menor ya que si, por ejemplo, la $i_{\text{H}^+,L}$ es la menor de todas, para un cierto valor de i que cumplirá $i_{\text{NO}_3^-,L} > i$ $i_{\text{NO}_2\text{H},L} > i$ $i_{\text{H}_2\text{O},L} > i$ $\eta_d \rightarrow -\infty$.

Puesto que el valor de la densidad de corriente límite es directamente proporcional a la concentración de la especie en el seno de la disolución, el mecanismo podrá estar regido por una o por otra especie según su concentración en la disolución.

Bajo las condiciones de difusión pura, todos los procesos que ocurren en la superficie electrolítica y a través de la zona de difusión, incluyendo la transferencia de carga, son sólo ligeramente pertur-

bados y por ello están en equilibrio, equilibrio que, por tanto, no será perturbado por el paso de una corriente.

En otras palabras, la reacción global electroquímica está en equilibrio termodinámico en la interfase.

La única diferencia con respecto a un equilibrio en el que no pase corriente es que la composición del electrolito en la interfase es diferente de la del seno de la disolución.

En tanto que equilibrio termodinámico, sólo son importantes las propiedades de los estados iniciales y finales, es decir, el camino de transformación no influye en los resultados del equilibrio, por lo que varios mecanismos que conduzcan a un mismo equilibrio proporcionan el mismo potencial; así, se infiere que esta magnitud no proporciona información inequívoca acerca del camino de reacción.

A pesar de todo, las propiedades de la zona de difusión y del valor del sobrepotencial pueden contribuir al conocimiento de los mecanismos de reacción.

PROCESOS DE DIFUSION PLANA NO ESTACIONARIA

Al tratar en la lección anterior la difusión, admitimos que la concentración, en cualquier punto del espacio, era independiente del tiempo, es decir, que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

Sin embargo, el caso más general es aquel en que esta igualdad no se cumple, es decir, la concentración en un punto no es sólo función de la distancia a la superficie, sino también del tiempo.

Dos son los métodos normales que en Electroquímica dan origen a una difusión no estacionaria: la aplicación de una diferencia de potencial constante a un electrodo de área fija, o que varía con el tiempo, sumergido en una disolución quieta, o la aplicación de una corriente constante a ese mismo sistema.

El primero de ellos da origen fundamentalmente a la polarografía, lo cual no quiere decir que este nombre abarque sólo a los procesos regidos por difusión, y el segundo a la cronopotenciometría, en la que la salvedad anterior es también aplicable.

Sin embargo, antes de tratar estos dos métodos o fenómenos y para mayor claridad, estudiaremos el caso más simple de la variación de la corriente límite de un sistema (como respuesta a la aplicación de un potencial) antes de alcanzar el estado estacionario.

VARIACION DE LA CORRIENTE LIMITE CON EL TIEMPO PARA UN POTENCIAL DADO, ANTES DE ALCANZAR EL ESTADO ESTACIONARIO. METODO POTENCIOSTATICO

Supongamos que a un electrodo plano sumergido en una disolución quieta de volumen infinito se le aplica un potencial (método potencioestático) tal que un sistema electroquímico funcionando a este potencial esté regido por la difusión de Ox y desplazado catódicamente:



Debido a la reacción de transferencia, la especie Ox ve disminuir su concentración en la interfase rápidamente, por lo que se origina un gradiente de concentración en relación al seno de la disolución. Para el caso de difusión lineal, la concentración en función del tiempo en diferentes puntos de la zona de difusión de la sustancia Ox puede ser calculada a partir de la segunda ley de Fick:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_t \quad (5)$$

en donde t = tiempo; x = distancia a la superficie electrodo; $C = C(x,t)$.

La resolución de la ecuación anterior exige fijar unas condiciones límites:

para $t = 0$ $C(x,0) = C^0$ (concentración seno disolución de Ox)

para $t > 0$ $C(0,t) = 0$

y con ellas se alcanza la solución:

$$C(x,t) = C^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{4Dt}} e^{-y^2} dy \quad (6)$$

en donde y es una variable auxiliar que no aparece en la solución (la solución de esta ecuación puede encontrarse en cualquier texto de ecuaciones diferenciales).

Puesto que la corriente de difusión será:

$$i = nD \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) \quad (7)$$

el valor de $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ puede calcularse fácilmente de (6) para un tiempo t , obteniéndose:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C^0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (8)$$

la corriente límite de difusión estará dada por (7) particularizando $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ para $x = 0$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C^0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

es decir:

$$i_{\text{lim},t} = \frac{n F C^0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (9)$$

Por tanto, antes de que se alcance el estado estacionario, la corriente de difusión es proporcional a la concentración de la especie que mantiene el proceso electrodo e inversamente proporcional a $t^{1/2}$.

Para tales condiciones (superficie infinita, volumen de la disolución infinito y no presencia de la convección) la corriente límite tiende a cero cuando $t \rightarrow \infty$.

VARIACION DEL SOBREVOLTAJE DE DIFUSION CON EL TIEMPO A INTENSIDAD CONSTANTE (METODO GALVANOSTATICO): CRONOPOTENCIOMETRIA

El método galvanostático consiste en estudiar la variación del sobrevoltaje a una intensidad determinada.

Al igual que en el caso anterior, supondremos que el proceso está regido por la difusión plana lineal sin convección y estudiaremos la variación del potencial en función del tiempo al paso de una densidad de corriente catódica i .

La variación de la concentración con el tiempo para la especie electroactiva estará regida por la segunda ley de Fick:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \quad (10)$$

Puesto que la densidad de corriente es fijada por nosotros y mantenida constante se cumplirá, para la reacción:



$$i = n F J \quad (11)$$

J = Flujo de difusión.

Puesto que:

$$i = -n F D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (12)$$

Integrando la ecuación diferencial (10) con esta condición límite y la

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x, t) = C^0$$

junto a

$$C(x, 0) = C^0$$

en donde C^0 = concentración de Ox en el seno de la disolución.

Obtenemos:

$$C(x,t) = C^0 - \frac{2Jt^{1/2}}{\sqrt{D\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + \frac{Jx}{D} \text{ c.f.e. } (x/\sqrt{4Dt}) \quad (13)$$

en donde: $C(x,t)$ = concentración de Ox para una distancia x al tiempo t ; c.f.e. = complemento de la función error: c.f.e. = $1 - f.e.$

$$f.e. = \frac{1}{\pi} \int_0^{x/\sqrt{4Dt}} e^{-y^2} dy$$

Teniendo en cuenta (11) y particularizando (13) para $x=0$ (concentración en el plano OHP):

$$C(o,t) = C^o - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{D}} \quad (14)$$

Si para simplificar llamamos:

$$P = \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{D}}$$

obtenemos:

$$C(o,t) = C^o - Pt^{1/2} \quad (15)$$

Esta expresión, conocida como ecuación de Sand, da la variación de la concentración interfacial $C(O,t)$ de la especie Ox en función del tiempo después de aplicar una densidad de corriente constante.

Un razonamiento análogo para la especie R, conducirá a la expresión:

$$C(o,t) = \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{D_R}} \quad (16)$$

Puesto que el proceso de transferencia de carga es reversible, el potencial del sistema estará proporcionado por la ecuación de Nernst:

$$\begin{aligned} E &= E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(R)} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(o,t)_{Ox}}{C(o,t)_R} = \\ &= E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}^o - Pt^{1/2}}{C_R^o + Pt^{1/2}} \end{aligned} \quad (17)$$

Esta ecuación constituye una de las bases de la cronopotenciometría (estudio de la variación del potencial con respecto al mismo tiempo al paso de una densidad de corriente constante).

Estudiando la ecuación (17), se advierte claramente que para $t = 0$, $E_{eq} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}^o}{C_R^o}$ ó potencial de equilibrio del sistema, es decir, la curva E . vs. t del sistema, Figura 1, parte del valor E_{eq} .

Al cabo de un cierto tiempo τ se cumplirá:

$$C_{Ox}^o - Pt^{1/2} = 0$$

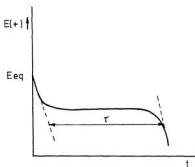


Figura 1.-Curva cronopotenciométrica

y en ese momento $E \rightarrow -\infty$, es decir, la curva presentará para $t > \tau$ una variación muy brusca de E con t . Ello es debido a que la concentración de la especie Ox en la zona interfacial es cero puesto que:

$$C_{Ox}(0, t) = C_{Ox} - Pt^{1/2} = 0 \quad (18)$$

lo que indica que $t^{1/2}$ es proporcional a la concentración de Ox en el seno de la disolución.

Este tiempo τ es conocido como tiempo de transición y es un parámetro importante en las medidas cronopotenciométricas ya que en función de él, (17) puede convertirse en (para $C_1^0=0$ y $D_1=D_2$):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (17)$$

CORRIENTE DE DIFUSION A POTENCIAL CONSTANTE EN UN ELECTRODO DE GOTAS DE MERCURIO: POLAROGRAFIA

La proporcionalidad (que después demostraremos) entre la corriente límite de difusión y la concentración, constituyó la base de partida de una poderosa técnica electroanalítica introducida por Heyrovsky en 1922 (por su contribución a la electroquímica fue premio Nobel en 1959).

El esquema elemental de un circuito polarográfico se indica en la Figura 2 y consta de un capilar de vidrio a través del cual se hace gotear al mercurio a una velocidad de una gota cada pocos segundos. La disolución contiene la sustancia electroactiva a una concentración baja ($10^{-3}M$), y electrolito fondo a elevada concentración (1M); la gran diferencia de concentraciones hace que el transporte por migración de la especie electroactiva sea prácticamente nulo.

En el experimento polarográfico se aplica una diferencia de potencial entre el electrodo de gotas de mercurio y un electrodo de referencia (normalmente calomelanos) y, en respuesta a este potencial, fluye una corriente a través del sistema.

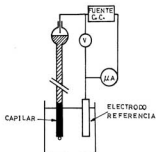


Figura 2.—Esquema polarográfico elemental

Puesto que el área de cada gota aumenta con el tiempo hasta que la gota cae, la corriente instantánea varía con el tiempo desde un valor cero hasta un valor máximo (Figura 3).

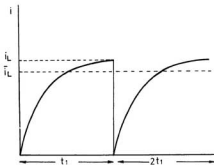


Figura 3.—Variación de la corriente con el tiempo de vida de gota

La relación entre corriente y potencial es fácil de obtener si aceptamos algunas restricciones.

Supongamos que la reacción electroquímica que tiene lugar es:



reacción infinitamente rápida, reversible y sin complicaciones cinéticas. Las especies Ox y R serán solubles en la disolución o (R) formarán una amalgama.

En el transcurso de la reacción se producirá un flujo de la sustancia oxidada desde el seno de la disolución hacia el electrodo y de la especie reducida en sentido contrario, difusión que aunque se produce hacia un electrodo esférico, consideramos lineal. Esta aproximación es válida para tiempos de goteo grandes (varios segundos) y gotas de radio superior a 0,05 cms.

La segunda ley de Fick proporciona:

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \quad (20)$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (20)$$

Las condiciones iniciales, es decir, antes de la aplicación del potencial, serán:

$$C_{Ox}(0, t) = C_{Ox}^0 \quad C_R(0, t) = 0 \quad (\text{no hay R en la disolución})$$

La primera condición límite que deben satisfacer las soluciones de la ecuación (20) está determinada por el hecho de que el flujo total de Ox y R para $x=0$ debe ser cero:

$$D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \left(\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$$

La segunda condición límite hace la suposición de reversibilidad ideal para la reacción electroquímica; es decir, las actividades $a_{Ox}(0, t)$ y $a_R(0, t)$ están relacionadas por:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}(0,t)}{a_R(0,t)} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} C_{Ox}(0,t)}{f_R C_R(0,t)}$$

f_{Ox} y f_R son los coeficientes de actividad.

Finalmente, para un punto suficientemente alejado de la superficie electroquímica:

$$C_{Ox}(\infty, t) = C_{Ox}^0$$

$$C_R(\infty, t) = 0$$

La resolución de la ecuación (20) con estas condiciones conduce a (el cálculo completo se puede encontrar en el libro de Bockris):

$$C_{Ox}(x,t) = C^0 \left(\frac{\theta m + f \cdot e \cdot (x/\sqrt{4D_{Ox}t})}{1 + \theta m} \right)$$

$$C_R(x,t) = \frac{C^0 m c \cdot f \cdot e \cdot (x/\sqrt{4D_Rt})}{1 + \theta m} \quad (21)$$

en donde:

$$\theta = \frac{i_k}{i_{Ox}} \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right) \quad m = \sqrt{D_{Ox}/D_R} \quad (22)$$

Para el tiempo t , la corriente instantánea (I_t) estará proporcionada por la primera ley de Fick:

$$I_t = nFA_t D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (23)$$

A_t = área de la gota para el tiempo t . Debemos señalar que numerosos autores emplean como símbolo de la corriente polarográfica i_t empleada normalmente para indicar densidades de corriente.

El valor de $\left(\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0}$ se obtiene de (21) y resulta ser:

$$\left(\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C^0}{\sqrt{\pi D_{Ox} t}} \frac{1}{1 + \theta_m} \quad (24)$$

Combinando (23) y (24) se obtiene:

$$I_t = \frac{nFA_t \cdot \sqrt{D_{Ox}} \cdot C^0}{\sqrt{\pi t}} \cdot \frac{1}{1 + \theta_m}$$

Ahora bien, como i_t será máximo cuando $\theta = 0$, ya que si $C_{Ox}(0, t) = 0$ el gradiente de concentración será máximo, se obtiene como valor de la corriente límite:

$$I_L = \frac{nFA_t \sqrt{D_{Ox}} C^0}{t} \quad (25)$$

por lo que combinando (25) y (22) resulta:

$$\begin{aligned} E - E^0 &= \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_k}{i_{Ox}} \right) \left(\frac{D_{Ox}}{D_R} \right)^{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_t}{I_L - I_t} \\ &= E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_t}{I_L - I_t} \end{aligned} \quad (26)$$

en la que $E_{1/2}$ se denomina potencial de semionda por corresponder al valor de E cuando $i_t = 1/2 i_L$.

La ecuación (26) expresa la relación I vs. E , cuya forma se indica en la Figura 4.

El potencial de semionda es una magnitud característica del sistema electrodoico, por lo que, con ciertas reservas, puede emplearse como criterio de análisis cualitativo.

se obtiene (para 25°C):

$$I_{lim} = 7,08 \cdot 10^4 \cdot n \cdot m^{3/2} \cdot t^{1/2} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot C^0 \quad \text{(Ecuación de Ilkovic)} \quad (28)$$

en donde I está expresada en Amp, m en gr/seg, t en seg, D_{Ox} en $cm^2 \cdot seg^{-1}$ y C^0 en M.

Evidentemente, la ecuación de Ilkovic es solamente aproximada, existiendo en la actualidad diversas mejoras.

La corriente media durante el tiempo de vida de gota τ está dada por:

$$\bar{I}_L = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I_L dt = 6/7 I_L = 6,07 \cdot 10^4 \cdot n \cdot m^{3/2} \cdot t^{1/2} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot C_{Ox}^0$$

La corriente media es entonces independiente de t para un flujo dado m , y puede emplearse para el cálculo de $E_{1/2}$ ya que es fácil transformar a (26) en:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_R}{f_{Ox}} \left(\frac{D_{Ox}}{D_R} \right)^{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}}{\bar{I}_L - \bar{I}}$$

en donde \bar{I}_L = corriente límite media de difusión.

Para que el proceso de transporte de la especie Ox esté regido únicamente por difusión, debe emplearse un gran exceso de electrólito fondo para hacer que el número de transporte de Ox sea cero.

Aunque el razonamiento ha sido efectuado a $E = cte.$, los sistemas polarográficos trabajan de tal modo que E varía con el tiempo. Sin embargo, esta variación es tan lenta que puede considerarse que la obtención de I ha sido hecha a $E = cte.$

CUADRO SINOPTICO

Relación: Sobrevoltaje de difusión y Reacción global

Difusión plana
no estacionaria

Relación $I-t$ antes de alcanzar el estado estacionario

Relación $E-t$ a $i = cte.$ Cronopotenciometría

Relación $I-t$ a $E = cte.$ Polarografía

Curva polarográfica: relación $I-E$ a t fijado
por el tiempo de goteo

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º ¿Cuál será el valor del sobrepotaje de difusión para la reacción



Respuesta: Puesto que

$$\eta = \frac{RT}{nF} \sum \sigma_j \ln \frac{c_j(i,t)}{\bar{c}_j}$$

y para la reacción $\sigma_{\text{Fe}^{3+}} = 1$ y $\sigma_{\text{Fe}^{2+}} = -1$ ya que σ es positivo para especies oxidadas y negativo para reducidas, resultará:

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{c}_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{Fe}^{3+}}}{\bar{c}_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

2.º Si el proceso de difusión fuese infinitamente rápido, ¿cuál será el valor del sobrepotaje de difusión?

Respuesta: Cero, ya que $c_j(i,t) = \bar{c}_j$ puesto que cualquier variación de concentración es anulada instantáneamente.

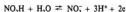
3.º ¿Cuál será el valor del sobrepotaje de difusión para el electrodo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en función de la densidad de corriente?

Respuesta: $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

$$\sigma_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \quad \sigma_{\text{Fe}^{2+}} = -1$$

$$\eta_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{\left(1 - \frac{i}{i_{\text{Fe}^{3+}, l}}\right)}{\left(1 - \frac{i}{i_{\text{Fe}^{2+}, l}}\right)}$$

4.º Admitiendo que la difusión del ion H^+ posee la corriente límite más baja, ¿cómo podría hacer que el sobrepotaje de la reacción global



estuviese regido por la difusión del NO_2H ?

Respuesta: Aumentando la concentración de NO_2 y H^+ de forma que:

$$i_{\text{NO}_2, \text{H}^+, \text{L}} \ll i_{\text{H}^+, \text{L}} \quad i_{\text{NO}_2, \text{H}^+, \text{L}} \ll i_{\text{NO}_2, \text{L}}$$

5.º De acuerdo con la expresión (9), i para $t = 0$ debería ser infinito, ¿qué quiere ello decir?

Respuesta: Evidentemente es un resultado sin sentido físico real y fruto de la aproximación efectuada al decir que c^0 disminuye instantáneamente a cero al aplicar la corriente o el potencial. Es decir, la ecuación (9) no sirve en los primeros momentos.

6.º La expresión $i_{\text{ox}, \text{L}} = \frac{n F C^0}{\sqrt{\pi D t}}$

tal y como ha sido calculada, ¿tiene en cuenta la existencia del potencial ϕ_2 ?

Respuesta: Evidentemente no, ya que si $\phi_2 \neq 0$ la condición $C(x, 0) = C^0$ no se cumpliría, ya que la concentración para un valor particular de x , por ejemplo, el correspondiente al plano OHP, no será C^0 sino que estará fijada por la magnitud de ϕ_2 (ver estructura de la interfase).

7.º ¿Por qué la expresión (15) que proporciona la concentración de Ox en función de t tiene signo menos y la (16), concentración de R en función de t , lo posee más?

Respuesta: Puesto que el valor de i para el que han sido calculadas es catódico existirá una disminución con el tiempo de la especie Ox y un aumento de la especie R.

8.º Deducir la expresión $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}$

Respuesta: Puesto que $C_{\text{Ox}}^0 = P^{1/2}$ y $C_{\text{R}}^0 = 0$ es evidente que:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}^0 + P t^{1/2}}{P t^{1/2}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}$$

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE
EDUCACION A DISTANCIA**

ELECTROQUIMICA

UNIDAD DIDACTICA/3

Autor:

Dr. D. ANTONIO ALDAZ RIERA

TEMA I

SOBREVOLTAJE DE REACCION

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

T. Erdey-Gruz, *Kinetics of electrode processes*. Ed. Adam Hilger. 1972.

K. Vetter, *Electrochemical kinetics: Theoretical and experimental aspects*. Ed. Academic. 1967.

J. Koryta, *Electrochemistry*. Ed. Methuen. 1970.

R. Guidelli, *Electroanalytical Chemistry*. Vol. 5, cap. 3 Editor A. Bard. Ed. Marcel Dekker. 1971.

INTRODUCCION

En esta lección tratamos brevemente el concepto de sobrevoltaje de reacción, diferenciando entre los diferentes mecanismos cinéticos según la situación de la etapa química en relación con la de transferencia de carga.

Puesto que un tratamiento a fondo del tema sobrepasaría con exceso los límites de estas notas, únicamente haremos una breve referencia a este tipo de sobrevoltaje e incluso citaremos muy sucintamente las reacciones heterogéneas.

Como siempre, en el texto de Vetter podrá encontrar este tema tratado con gran profundidad. En forma resumida, el libro de Erdey-Gruz aborda algunos de los aspectos fundamentales tratados por el texto de Vetter.

El texto de Guidelli es muy útil por el enfoque global del problema aunque lo particularice al de un electrodo de gotas de mercurio.

SOBREVOLTAJE DE REACCION

El sobrevoltaje de reacción está originado por la existencia de una etapa química lenta (etapa determinante de la velocidad e. d. v.) en el mecanismo del proceso electrodoico. Por definición, la etapa química posee una constante de velocidad que no depende del potencial aunque, como después veremos, la velocidad de reacción sí puede estar influenciada, si bien en forma indirecta, por el potencial.

Si admitimos que sólo existe sobrevoltaje de reacción, el equilibrio de transferencia de carga existente en la doble capa debe permanecer sin perturbar aunque la reacción electroquímica se produzca de acuerdo con la ley de Faraday.

Para ello, es imprescindible que el valor de la densidad de corriente de intercambio, i_0 , sea infinita, aunque en la práctica baste con la condición $i_0 \gg i$ ya que en este caso la alteración del equilibrio de transferencia es casi nula.

Igualmente, y para simplificar el tratamiento, admitiremos que sólo existe una reacción química determinante de la velocidad.

TIPOS DE PROCESOS

Según el tipo y posición de la reacción química, los mecanismos regidos por reacción se clasifican en diferente forma.

Así, por el tipo de reacción, los procesos electroquímicos se clasifican en:

- 1.º Sistemas regidos por reacciones químicas homogéneas.
- 2.º Sistemas regidos por reacciones químicas heterogéneas.

En los primeros, la reacción química tiene lugar en una zona, que definiremos como zona de reacción, que está situada en las proximidades del electrodo, siendo su espesor inferior al de la zona de difusión.

Como ejemplo de este tipo tenemos los sistemas regidos por la reacción de disociación:



o por la de hidratación de un grupo carbonilo:



En los procesos heterogéneos, la etapa química determinante de la velocidad es la adsorción o desorción de una especie sobre la superficie electroquímica y como ejemplo típico orgánico podemos indicar la reducción del azul de metileno sobre electrodo de mercurio, que transcurre por adsorción de la forma leuco del colorante.

Como ejemplo clásico inorgánico, la reducción del ion H_3O^+ según el mecanismo de Volmer-Tafel:



Otra forma de clasificar las reacciones regidas por un proceso químico es hacerlo basándose en la posición que posee la etapa química en relación con la etapa de transferencia.

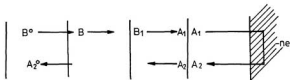
De este modo, los procesos cinéticos se clasifican en:

- a) Procesos precinéticos.
- b) Procesos postcinéticos.
- c) Procesos catalíticos.

a) Procesos precinéticos. En ellos la etapa química (e. d. v.) precede a la de transferencia de carga y pueden esquematizarse, para un proceso de oxidación, por:



El esquema de oxidación está indicado en la figura 1.



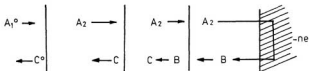
Senso disolución zona difusión zona reacción zona pre-electrónica

Figura 1. Esquema de un mecanismo pre-cinético.

Como ejemplo clásico de este tipo de procesos está la reacción de reducción de compuestos orgánicos que contengan grupos carbonilo, según indicamos en párrafos anteriores.

b) Procesos post-cinéticos. En ellos la etapa química es posterior a la de transferencia de carga.

Su esquema reaccional es, para un proceso de oxidación, Figura 2:



Senso disolución zona difusión zona reacción zona pre-electrónica

Figura 2. Esquema de un mecanismo post-cinético.

Ejemplo típico es la oxidación de la vitamina C sobre electrodo de mercurio que transcurre por el mecanismo:



c) Procesos catalíticos. Se denomina así a los procesos en los que la especie electroactiva, es decir, la especie que se oxida o reduce, se regenera a partir de un producto de reacción:

El esquema reaccional se indica en la Figura 3 y puede ser indicado por:



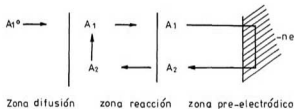
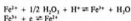


Figura 3. Esquema de un mecanismo catalítico.

o bien:



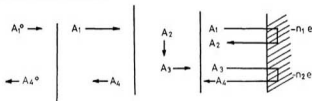
Un ejemplo de este tipo de procesos es la reducción del ion Fe^{3+} en medio H_2O_2 :



Aunque el mecanismo compuesto por dos etapas de transferencia entre las que existe una etapa química lenta no es frecuente y por tanto no se incluyó en el esquema anterior, debemos indicar cuando menos su esquema. Un mecanismo de este tipo denominado E. C. E. (electrochemical-chemical-electrochemical) puede representarse por:



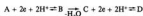
y queda expuesto en la figura 4.



Seno disolución zona difusión zona reacción zona pre-electrónica

Figura 4. Esquema de un mecanismo E. C. E.

El proceso de reducción del p-nitrosfenol a p-aminofenol sobre electrodo de mercurio que tiene lugar según el esquema:



puede citarse como ejemplo de este mecanismo.

NACIMIENTO DEL SOBREVOLTAJE DE REACCION

Como sabemos, la velocidad de las etapas consecutivas en un proceso global son idénticas a la de la etapa determinante de la velocidad siempre que el proceso esté en estado estacionario.

Evidentemente, aunque el equilibrio de transferencia de carga no sea perturbado por el paso de la corriente si posee una i_0 de valor adecuado, el potencial del electrodo puede cambiar aun en esas condiciones si el aporte o la eliminación de las sustancias consumidas o producidas, respectivamente, no es suficientemente rápido, ya que ello originará un cambio en la concentración de las especies participantes en el proceso de transferencia de carga y, por tanto, la aparición de un sobrevoltaje.

Supongamos que el proceso de transferencia está representado por:



que está en equilibrio.

El potencial estará determinado por:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(M^{n+})$$

Puesto que existe una etapa química lenta, el paso de corriente originará que la concentración varíe en relación a su valor en el equilibrio, por lo que, llamando M_1^{n+} a la nueva concentración, el potencial, al paso de la corriente i , será:

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(M_1^{n+})$$

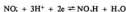
El sobrevoltaje de reacción será por tanto:

$$\eta = E_1 - E_{eq} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(M^{n+})_1}{(M^{n+})} \quad (1)$$

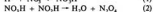
Lógicamente, la concentración de todas las especies determinantes del potencial en la superficie electrodródica está influenciada por la velocidad de difusión hacia o desde el electrodo de las sustancias consumidas o producidas en la reacción electrodródica. La difusión es, generalmente, lenta y origina la aparición de un sobrevoltaje, sobrevoltaje de difusión, que contribuirá junto con el sobrevoltaje de reacción al sobrevoltaje total. Sin embargo, y para simplificar el tratamiento, admitiremos que el proceso de difusión es infinitamente rápido.

Para mayor claridad vamos a estudiar el proceso que ocurre en el electrodo NO_3H/NO_2H tal y como ha sido discutido por Vetter.

La reacción global en medio ácido es:



que procede por intermedio de la secuencia:



La reacción 4 es la etapa de transferencia de carga que debe suceder dos veces en cada reacción global (número estequiométrico 2).

Cuando el proceso se desplaza del lado catódico, la especie NO_2 se consume en la transferencia siendo regenerado por las etapas químicas 2 y 3 de la que la 2 es la etapa lenta. De este modo la concentración de NO_2 , que determina el potencial, disminuye, ya que la reacción 2 no proporciona N_2O_4 capaz de transformarse a NO_2 a la velocidad suficiente como para que sea capaz de anular la disminución de la concentración de NO_2 .

La variación de NO_2 origina, consecuentemente, la alteración del potencial del valor que posea para paso de corriente cero, es decir, origina la aparición de un sobrevoltaje de reacción.

REACCIÓN QUÍMICA HOMOGÉNEA COMO ETAPA DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD

La teoría aplicable a los procesos electroquímicos con reacción química acoplada ha sido desarrollada hace algún tiempo por Vetter y Gerischer.

La base del desarrollo teórico es suponer que, llamando S a la especie que se consume en la transferencia de carga, la velocidad de agotamiento de ésta será:

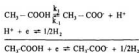
$$v = inF \quad (2)$$

siendo n el número de electrones implicados en el proceso global.

La reacción química, que supondremos precedente y de coeficientes estequiométricos unidad, debe proveer la cantidad de sustancia consumida, y este aporte ocurrirá dentro de la capa de reacción de espesor δ_r , espesor que, normalmente, suele ser inferior al de la zona de difusión.

La sustancia S se consume sobre la superficie electroquímica (proximidades de la OHP) y la cantidad consumida se reemplaza por difusión desde la zona de reacción, por lo que el gradiente de concentración aumentará al irse aproximando a la superficie electroquímica (plano OHP), adoptando en esta zona el valor que corresponde a la densidad de corriente i.

Para fijar ideas, supongamos que el proceso que estamos estudiando es la reducción del ion H^+ proveniente de la disociación del ácido acético y que la etapa lenta es el proceso de disociación de este ácido. El mecanismo será:



Admitiendo que la reacción de disociación es de primer orden en el sentido derecha-izquierda, y de segundo orden en el sentido contrario (lo cual ya es una suposición a demostrar en el planteamiento general), la velocidad de reacción expresada para la formación del ion H^+ será:

$$v = k_1 (\text{AcH}) - k_{-1} (\text{Ac}^-) (\text{H}^+) \quad (3)$$

cumpléndose para el equilibrio:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{(\text{Ac}^-)_{\text{eq}} (\text{H}^+)_{\text{eq}}}{(\text{AcH})_{\text{eq}}} \quad (4)$$

en donde el subíndice eq indica concentración en el equilibrio.

Sustituyendo el valor de k_{-1} obtenido de (4) en (3) resulta:

$$v = k_1 (\text{AcH}) - k_1 (\text{AcH})_{\text{eq}} \frac{(\text{Ac}^-) (\text{H}^+)}{(\text{Ac}^-)_{\text{eq}} (\text{H}^+)_{\text{eq}}} \quad (5)$$

Como el proceso de difusión fuera de la zona de reacción es, en nuestra suposición, infinitamente rápido, la concentración de las especies fuera de la zona de reacción son las de equilibrio, y, dentro de la zona de reacción, al no consumirse las especies Ac^- y AcH , su concentración será aproximadamente igual a la de equilibrio, no ocurriendo así con la especie H^+ , cuya concentración, debido al consumo de H^+ por la transferencia de carga, disminuye al acercarnos al plano OHP.

Por todo ello, (5) se transforma en:

$$v = k_1 (\text{AcH}) - k_1 \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}^+)_{\text{eq}}} = v_0 \left(1 - \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}^+)_{\text{eq}}} \right) \quad (6)$$

en donde v_0 representa el valor $k_1 (\text{AcH})_{\text{eq}}$ y significa el valor de la velocidad de la reacción directa en el equilibrio.

El sobrepotencial de reacción será, de acuerdo con (1):

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}^+)_{\text{eq}}}$$

que, generalizando para un proceso cualquiera, resulta:

$$\eta = \frac{RT\alpha}{nF} \ln \frac{C(x=0)}{C^0} \quad (7)$$

en donde α , coeficiente estequiométrico de la especie S, $C(x=0)$ concentración de S en el plano OHP y C^0 concentración en el seno de la disolución.

Para intentar calcular el valor del sobrepotencial debemos conocer el valor de $C(x=0)$ que, como veremos, está relacionado con el valor de la densidad de corriente i .

La aplicación de la segunda ley de Fick combinada con la existencia de una reacción química, proporciona la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \quad (8)$$

es decir, la variación de la concentración con el tiempo está proporcionada por el flujo de difusión y la velocidad de reacción.

Si efectuamos la aproximación del estado estacionario y por tanto admitimos

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

obtenemos:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = -v = v_o \left(1 - \frac{C(x=0)}{C^o} \right) \quad (9)$$

La resolución de esta ecuación, con las condiciones límites apropiadas (ver texto de Yetter), y teniendo en cuenta que

$$i = \frac{nFD}{\sigma} \frac{dC(x=0)}{dx}$$

ya que:

$$i = \frac{nFJ}{\sigma} = \frac{nF}{\sigma} \frac{dC}{dx} \quad (10)$$

J = flujo de difusión.

conduce a la expresión de la densidad de corriente para una etapa química de primer orden en función del sobrevoltaje como:

$$i = \pm i_o \left(1 + \exp \left(\frac{2nF\eta}{RT} \right) - 2 \exp \left(\frac{nF\eta}{RT} \right) \right)^{1/2} \quad (11)$$

teniendo la densidad de corriente el mismo signo que el sobrevoltaje, y en donde i_o , densidad de corriente límite, está proporcionada por:

$$i_o = \frac{nF}{\sigma} v_o C^o D \quad (12)$$

y que será alcanzada cuando $\eta/\sigma \rightarrow \infty$ (estamos tratando una etapa química precedente y el coeficiente estequiométrico σ será mayor que cero cuando la especie se reduce y menor que cero cuando se oxida).

El espesor de la zona de reacción para una reacción de primer orden es:

$$\delta_r = \sqrt{\frac{DC^o}{v_o}} \quad (13)$$

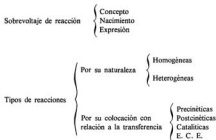
es decir, es inversamente proporcional a $v_o^{1/2}$, por lo que a mayor rapidez del sistema químico sucede una disminución del espesor de la capa de reacción.

REACCION QUIMICA HETEROGENEA COMO ETAPA DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD

La formación o la eliminación de la sustancia S que participa directamente en el proceso electrodo puede estar originada por una reacción química heterogénea que, si es lenta, será la etapa determinante de la velocidad.

Al igual que en el caso anterior, el coeficiente estequiométrico será positivo si hace referencia a la especie oxidada o negativo si lo hace a la reducida. Ejemplo típico de este tipo de proceso es el mecanismo de evolución de hidrógeno y de oxígeno. Sin embargo, dada la complejidad del tema no consideramos imprescindible exponerlo en estas notas. Un buen tratamiento del tema se halla en los textos de Vetter y Erdey-Gruz.

CUADRO SINOPTICO



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º El hecho de que una etapa química sea parte de un mecanismo electrodoico ¿origina necesariamente un sobrepotencial de reacción?

Respuesta: No. Si la velocidad de todas las etapas químicas anteriores o posteriores a la transferencia es elevada en las dos direcciones, el equilibrio no será perturbado por la existencia de estas reacciones, no apareciendo por tanto sobrepotencial de reacción.

2.º En función de la naturaleza de la etapa química y de su posición en relación con la de transferencia, clasificar los procesos regidos por reacción.

Respuesta: Ver texto.

3.º ¿Qué significado tiene el coeficiente estequiométrico?

Respuesta: Para la reacción:



a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos que se admiten negativos para especies que se oxidan y positivos para las que se reducen.

4.º Concepto de sobrepotencial de reacción.

Respuesta: Ver texto.

5.º ¿Cómo influye la velocidad de reacción en el espesor de la zona de reacción?

Respuesta: Puesto que según la expresión (13) es inversamente proporcional a $v_0^{1/2}$, un aumento de la velocidad origina una disminución del espesor.

EXAMEN

(Se acompaña para que sirva de ejercicio a los alumnos)

Tema: Reacciones homogéneas como etapas determinantes de la velocidad.

1.º Clasificar los mecanismos electroquímicos en los que la etapa química sea la determinante de la velocidad en función de la posición de la etapa de transferencia.

Respuesta: Ver texto.

2.º Definir zona o capa de reacción.

Respuesta. Es la zona comprendida entre la superficie electroquímica y un plano situado dentro de la zona de difusión en la que se producen las reacciones químicas por desplazamiento del equilibrio originado por el paso de corriente.

3.º Resume muy brevemente el concepto de sobrepotencial de reacción.

Respuesta: Ver texto.

4.º Defina procesos catalíticos y de tipo E. C. E.

Respuesta: Ver texto.

5.º ¿Cuál será el espesor de la capa de reacción si la etapa química es reversible?

Respuesta: Cero.

TEMA II

CORROSION

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

J. O'M Bockris and A. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Vol. 2, Plenum Press. 1970.

K. J. Vetter, *Electrochemical kinetics: Theoretical and Experimental Aspects*, Academic Press. 1967.

M. Pourbaix, *Lectures on electrochemical corrosion*. Plenum Press. 1973.

H. Uhlig, *Corrosión y control de la corrosión*. Urmo.

INTRODUCCION

La palabra corrosión significa la destrucción de un material por acción del medio que lo rodea, por lo que en nuestro tratamiento restringiremos el término a la acción electroquímica del medio ejercida sobre un metal.

Muy pocos metales existen en la naturaleza en estado elemental y la conversión de un compuesto metálico en el elemento puro exige, normalmente, una gran cantidad de energía. Por tanto, y hablando en términos generales, el estado combinado de un metal puede considerarse como la forma estable del mismo, por lo que un elemento puro tenderá a convertirse en un compuesto, es decir, tenderá a corroerse.

El coste directo de la corrosión, es decir, el coste que implica la protección y la sustitución de los materiales defectuosos, supone, para los países desarrollados, cantidades exorbitantes y que aumentan de día en día; en estas cantidades no están incluidas las pérdidas indirectas debidas a la corrosión tales como pérdidas de productos, contaminación ambiental, detención del funcionamiento de instalaciones, etc.

Uhlig, ya en 1949, valoraba el coste de la corrosión en los E. E. U. U. en 5.000.000 de dólares (dólares de 1949), cantidad que se transforma, según cálculo de Liechtenstein, en 10.000.000 para 1966. Estas cantidades son superiores en la actualidad al presupuesto nacional de muchos países.

La importancia económica de la corrosión se ha incrementado en los últimos años debido al desarrollo de nuevos sistemas cuyo funcionamiento satisfactorio requiere velocidades de corrosión muy bajas: la corrosión puede causar, y realmente ha causado ya, graves problemas a los reactores nucleares, aviones, sistemas automáticos, sistemas electrónicos, etc.

Queda, pues, indicado que el estudio de la corrosión puede permitir, si no su eliminación total, sí el logro de una protección adecuada o la elección de un material conveniente.

Es por ello, por lo que hemos introducido el tema de la corrosión en estas lecciones, tema que estudiaremos únicamente bajo el punto de vista electroquímico y que ocupará esta lección y la siguiente.

NATURALEZA ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION

La corrosión metálica es debida a un proceso de disolución anódica de un metal en contacto con un medio ambiente, por ejemplo, aire húmedo marino conteniendo ClNa en suspensión, que puede esquematizarse por:



Dos son las teorías o modelos que intentan explicar la corrosión: la teoría de la corrosión por formación de pilas locales y la teoría de la corrosión de metales ultrapuros.

a) Corrosión por formación de pilas locales (corrosión galvánica).

Esta teoría es aplicable a metales que presentan impurezas metálicas o a aleaciones de los mismos.

Supongamos que una pieza de Zn y otra de Cu se introducen en dos disoluciones separadas conteniendo iones Zn^{2+} y Cu^{2+} respectivamente. Como sabemos, la pila de Daniell, formada al poner en contacto las dos disoluciones, funciona según la reacción:



es decir, se produce la disolución, corrosión, del ánodo de Zn.

¿Qué sucede si unimos los dos metales, o si el Zn posee al Cu como impureza? En ese caso la resistencia entre ambos metales será cero y, evidentemente, la diferencia de potencial existente entre ellos será también cero (no tenemos en cuenta la existencia de potenciales de contacto metal-metal). El Zn continuará oxidándose y el Cu depositándose durante cierto tiempo.

No es imprescindible para que se produzca la corrosión del Zn que existan en la disolución iones Cu^{2+} ; bastará con que exista cualquier otra reacción que se realice sobre el Cu en régimen catódico al potencial existente y que, como después veremos, será normalmente la reducción de iones H_3O^+ o del O_2 disuelto.

Por tanto, el que un metal se corroa o no dependerá de que su potencial de equilibrio, en las condiciones experimentales, sea más catódico (más negativo) o más anódico (más positivo) que el del otro metal o que el de la reacción que se produzca sobre él.

Un metal impuro que se corroe, Figura 1, consiste en una zona anódica en la que ocurre una reacción de oxidación, corrosión; en un flujo electrónico desde esta zona a la impureza en la que ocurre una reacción de reducción y en un electrólito que asegura el transporte de carga desde una zona a la otra y actúa como medio para la reacción electroquímica.

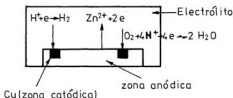


Figura 1. Corrosión por formación de pilas locales.

b) Teoría de la corrosión de metales ultrapuros.

Sobre la base de la teoría anterior, un metal ultrapuro, es decir, un metal que no contenga teóricamente ninguna impureza, no debería ser corroible, y en general se cumple que cuanto más puro es el

metal mayor es su estabilidad frente al medio corroyente. Sin embargo, la corrosión existe siempre, ya que para ello basta con que pueda existir una reacción de reducción simultáneamente con la reacción de corrosión, y esto podrá ser siempre que la diferencia de potencial a través de la interfase sea más positiva que el potencial de equilibrio, en las condiciones experimentales, de la reacción de corrosión:



y más negativo que el de la reacción de reducción:



En realidad esta teoría, desarrollada por Wagner y Traud en 1938, es conceptualmente idéntica a la anterior; la única diferencia radica que en ésta, las zonas anódicas y catódicas se distribuyen al azar y en aquélla estaban localizadas en el metal.

REACCIONES DE REDUCCION EN LOS PROCESOS DE CORROSION

Puesto que, normalmente, los procesos de corrosión tienen lugar en disolución acuosa (una atmósfera húmeda forma una película acuosa sobre una superficie metálica), las reacciones más corrientes que se presentan acompañando al proceso de corrosión son la reducción del ion H_3O^+ y la del O_2 según:



que pueden estar acompañadas por otros procesos de reducción simultáneos. Así, por ejemplo, en medio NO_3^- puede existir la reacción:



En el caso de que varias reacciones puedan ocurrir a la vez, el mecanismo escogido por el sistema en su corrosión será aquel en el que intervenga la reacción que proceda con mayor velocidad (el criterio de potenciales sólo indica posibilidad; la realidad, velocidad, es un concepto cinético), ya que, como vimos en lecciones anteriores, la velocidad (corriente) está controlada por la reacción más rápida (sistema en paralelo).

Puesto que el potencial de equilibrio para las reacciones anteriores está dado por (a 25°C):

$$E = -0,059 \log (H_3O^+) = 0,059 \text{ pH} \quad (\text{hidrógeno})$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{4} \log p_{O_2} \cdot (H_3O^+)^4 \quad (\text{oxígeno medio ácido})$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{4} \log p_{O_2} \cdot (OH^-)^4 \quad (\text{oxígeno medio básico})$$

un aumento de la acidez del medio, para la reacción de evolución de hidrógeno, hace más anódico al sistema H_2/H^+ , y, por tanto, la reacción de corrosión por esta especie se hace más intensa. Igualmente, un aumento de la presión parcial del oxígeno hará aumentar la velocidad de corrosión por este agente.

La presencia de alguna otra reacción catódica que pueda ocurrir simultáneamente hará aumentar también la velocidad de corrosión. Así, la velocidad de corrosión puede acentuarse por la presencia de NO_3^- , Cl_2 , Fe^{3+} , etc.

Debemos señalar el hecho de que, hasta ahora, hemos estudiado la corrosión desde un punto de vista termodinámico, ya que, en realidad, lo hecho ha sido calcular el signo y valor del ΔG de la reacción global de corrosión, puesto que a eso se reduce la medida de la diferencia de potencial total del sistema. Por ello, sólo podemos indicar, hasta este momento, la posibilidad termodinámica de que la reacción ocurra, ya que la realidad de esta ocurrencia estará determinada por causas cinéticas, que serán las que fijarán la velocidad de corrosión.

El conocimiento tanto del potencial del sistema que se corroe como el del sistema reductor y sus variaciones, según las condiciones del medio, es un hecho fundamental en el estudio de la corrosión, y a ello, es decir, a la confección de los diagramas de equilibrio en función del pH, diagramas conocidos como de Pourbaix, dedicamos la pregunta siguiente.

DIAGRAMAS DE POURBAIX

Son diagramas en los que se muestra gráficamente la posibilidad de corrosión de un metal en función del pH mediante la representación de la dependencia del potencial de equilibrio con el pH y la determinación de la zona de estabilidad de las diferentes especies.

En estos diagramas suele fijarse, para su construcción, la concentración de la especie metálica en la disolución en un valor de 10^{-6}M , puesto que se admite que un metal empieza a corroerse cuando la concentración de iones metálicos en la disolución procedentes de la disolución del metal es superior a 10^{-6}M .

Antes de construir un diagrama de Pourbaix complejo, comenzaremos con el trazado de uno sencillo con pocas especies en disolución, tal y como puede ser el diagrama de estabilidad del agua.

Es de sobra conocido que el agua y las especies H^+ y OH^- pueden ser reducidas u oxidadas de acuerdo con las reacciones:



existiendo entre las especies H^+ y OH^- el equilibrio:



Por tanto, en el equilibrio, la variación del potencial con el pH para las reacciones anteriores será:

$$\begin{aligned} E_{\text{H}_2} &= -0,059\text{pH} - 0,0295 \log P_{\text{H}_2} \\ E_{\text{O}_2} &= 1,228 - 0,059\text{pH} + 0,0147 \log P_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

que, particularizadas para presiones parciales de una atmósfera, resultan:

$$\begin{aligned} E_{\text{H}_2} &= -0,059\text{pH} \\ E_{\text{O}_2} &= 1,228 - 0,059\text{pH} \end{aligned}$$

Estas dos condiciones de equilibrio se representan en la Figura 2 por dos líneas paralelas, a y b, que abarcan la zona de estabilidad del agua bajo una presión de una atmósfera.

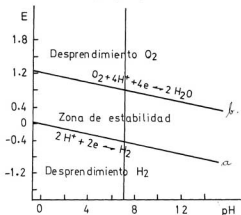


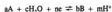
Figura 2. Diagrama de estabilidad del agua.

Por debajo de la línea a, el agua, bajo presión de H_2 de una atmósfera, tenderá a descomponerse desprendiendo H_2 , es decir, cualquier sistema cuyo potencial sea más catódico que el del par H_2/H^+ a ese mismo pH, descompondrá al agua con desprendimiento de H_2 .

Por encima de la línea b, el agua será inestable frente a un sistema con un potencial superior al del par H_2O/O_2 , por lo que se oxidará desprendiendo O_2 .

La región en la que predomina el ion H^+ o el OH^- se determina con facilidad fijando la condición de que $(H^+)/(OH^-) > 1$ indica la zona de predominio del ion H^+ (zona ácida) y la $(H^+)/(OH^-) < 1$ la de predominio del ion OH^- (zona básica). La separación de estas dos zonas está indicada por la línea vertical trazada a $pH = 7$.

En general, para especies metálicas las reacciones redox siguen el esquema general:



en el que si $n = 0$ corresponde a una reacción química simple.

Las condiciones de equilibrio de estas reacciones suelen ser expresadas en la forma siguiente (en realidad () debe representar actividades aunque nosotros empleemos concentraciones):

Para la reacción química: $\log \frac{(A)^a}{(B)^b} = \log K + mpH$

Para la reacción electroquímica:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \text{pH} + \frac{0,059}{n} \log \frac{(A)^n}{(B)^n}$$

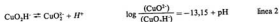
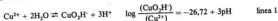
Cada una de estas condiciones de equilibrio puede ser representada sobre un diagrama potencial-pH por una familia de líneas rectas, verticales, horizontales u oblicuas, correspondiente a diferentes valores del término $\log \frac{(A)^n}{(B)^n}$.

Cuando la relación anterior es la unidad, la línea construida con esta condición separa regiones de predominio relativo de las dos especies disueltas.

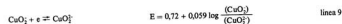
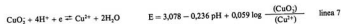
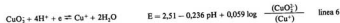
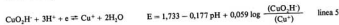
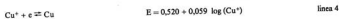
Como ejemplo de construcción de un diagrama de Pourbaix vamos a escoger el del sistema Cu-Cu⁺-Cu²⁺ en disolución acuosa.

Para ello admitamos que las reacciones existentes son:

Químicas:



Electroquímicas:



Admitiendo que las regiones de predominio relativo se determinan para los casos en los que la actividad de las dos formas disueltas sea igual, podemos obtener con facilidad el diagrama de la Figura 3, que está calculado para la concentración 10⁻⁴M.

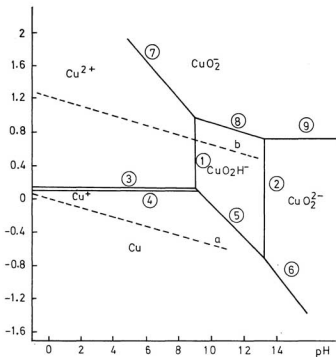


Figura 3. Diagrama de Pourbaix para el Cu (parcial).

Puesto que los equilibrios químicos no envuelven transferencia electrónica, su existencia estará indicada por una línea vertical en el diagrama y, obviamente, partirá del valor del pH obtenido para el equilibrio químico en el que se cumple que $(A)^n/(B)^m = 1$.

Los equilibrios electroquímicos están representados por líneas no perpendiculares, y, de este modo, la línea 3 representa la variación de potencial del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ con el pH y que claramente muestra la independencia de esta magnitud con la concentración de H^+ .

Igualmente, la línea 8 representa la variación del potencial con el pH para el sistema $\text{CuO}_2/\text{CuO}_2\text{H}^-$, y las líneas a y b, la variación del potencial de equilibrio con el pH para los sistemas hidrógeno y oxígeno de acuerdo con las reacciones ya conocidas.

De modo parecido se puede calcular el diagrama potencial-pH para el hierro, Figura 4, que para nosotros presenta mayor interés al ser éste el metal más común que experimenta la corrosión.

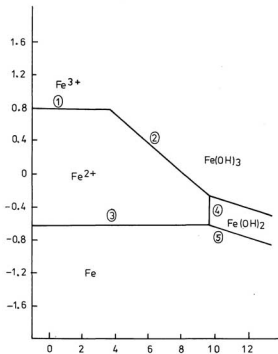


Figura 4. Diagrama de Pourbaix para el Fe (parcial).

INTERPRETACION DE LOS DIAGRAMAS DE POURBAIX

Los diagramas potencial-pH para el Cu y el Fe definen regiones en las que los metales son solubles en forma de, para el Cu, Cu^{2+} , CuO_2H^+ y CuO_2^- ; y para el Fe, Fe^{2+} y Fe^{3+} y en las que existen fases sólidas tales como el propio metal o algún óxido insoluble (en el Cu no se ha incluido ninguno pero para el Fe serán $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$ o Fe_2O_3).

Si el pH y el potencial del sistema metal-medio circundante son tales que su representación en el diagrama corresponde a una zona en la que los iones Cu^{2+} o Fe^{2+} son estables, entonces el metal se disolverá hasta que se alcance una concentración de Cu^{2+} o Fe^{2+} tal que el sistema esté en equilibrio; a partir de este momento el metal no se corroerá.

Si, por el contrario, el sistema metal-medio circundante existe en una zona en la que la fase estable es el metal, éste no se corroerá, o, lo que es lo mismo, será inmune a la corrosión.

Finalmente, si el sistema existe en una región en la que es estable un producto sólido (distinto al metal), puede esperarse entonces que la corrosión sea mínima debido a que el metal estará recubierto de una capa de, normalmente, un óxido sólido. En este caso existe entonces pasivación del metal. Sin embargo, la pasivación perfecta sólo se alcanza si el producto sólido protege perfectamente a la superficie, hecho sobre el cual no puede informar la termodinámica; por ello, pasivación no significa necesariamente pasividad. Así, por ejemplo, los óxidos de hierro pasivan parcialmente en algunos casos al metal mientras que los de aluminio lo pasivan totalmente en la mayoría de las ocasiones.

En la Figura 5 se muestra el diagrama de corrosión-pasivación-inmunidad para el hierro.

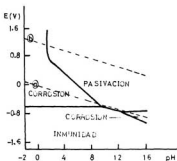


Figura 5. Diagrama de la inmunidad y pasivación del hierro admitiendo formación de Fe_2O_3 .

Para comprender mejor el empleo de los diagramas de Pourbaix, vamos a estudiar si el Cu sumergido en una disolución de SO_4Cu 0,01M se corroerá o no.

En este caso, admitiendo que la concentración es igual a la actividad, el potencial del sistema Cu/Cu^{2+} será:

$$E = 0,337 + 0,0295 \log(\text{Cu}^{2+}) = 0,278 \text{ volts.}$$

En la Figura 3 se comprueba que este potencial está cercano a la región de predominio del ion Cu^+ , por lo que la concentración de éste en la disolución será:

$$E = 0,153 + 0,059 \log \frac{(\text{Cu}^{2+})}{(\text{Cu}^+)} = 0,278. \quad \text{y } (\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+) = 128$$

$$(\text{Cu}^+) = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{M.} = 4,95 \text{ mgr/ltr}$$

Puesto que el ion Cu^+ proviene de la reacción:



la cantidad de Cu^{2+} que ha reaccionado será aproximadamente 2,5 mgr/lit., por lo que la concentración de Cu^{2+} que permanece en la disolución será $9,92 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

El Cu metal se corroerá hasta que se alcance el equilibrio determinado por una concentración de Cu^+ de $7,8 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y de Cu^{2+} de $9,92 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

CUADRO SINOPTICO

Naturaleza electroquímica de la corrosión	{ Teoría de la corrosión por formación de pilas. Teoría heterogénea o galvánica Teoría de la corrosión de metales ultrapuros (Teoría homogénea)
Reacciones de reducción que normalmente acompañan a la corrosión	{ $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$
Condiciones termodinámicas para la existencia de la corrosión	{ Diagramas de Pourbaix Confección y empleo

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º ¿Cuál es la velocidad de corrosión expresada en gramos/hora para un electrodo de hierro que se corroe según: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$, siendo la corriente de corrosión de 1mamp?

Respuesta:

$$\text{velocidad de corrosión} = \frac{55,8 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 96500} = 0,69 \text{ mgr/hora.} =$$

2.º ¿Qué condición se exige para que un sistema se corroa en presencia de otro?

Respuesta: Que el potencial de equilibrio del sistema que se va a corroer sea más catódico que el del otro sistema.

3.º ¿Qué diferencia existe entre pasividad y pasivación?

Respuesta: Pasivación significa la formación de una capa sobre una superficie metálica que dificulta la corrosión. Pasividad indica que esta capa protege totalmente de la corrosión.

4.º Teniendo en cuenta la Figura 3, ¿se corroerá el Cu frente a un sistema que presente un potencial de 1.º) -0,8 volts, pH = 4. 2.º) -0,2 volts, pH = 12; 3.º) 0,4 volts, pH = 2.

Respuesta: 1.º) el punto (-0,8,4) está situado en la zona de estabilidad del Cu, por lo que éste no se corroerá. La concentración de Cu^{2+} que estaría en equilibrio con el Cu metal a este potencial sería:

$$-0,8 = 0,337 + 0,029 \log (\text{Cu}^{2+}); (\text{Cu}^{2+}) = 6,2 \cdot 10^{-10} \text{M.}$$

2.º) A 0,2 volts, pH = 12, la especie estable es el CuO_2H , por lo que el Cu se corroerá.

3.) Para 0,4 volts, pH = 2, la especie estable es el Cu^{2+} , por lo que el Cu se corroerá, siendo la concentración teórica de Cu^{2+} de 148,7M.

5.º Sean dos barras de Cu y Zn sumergidas en dos disoluciones separadas de iones Cu^{2+} ($3 \cdot 10^{-3} \text{M}$) y $\text{Zn}(1 \text{M})$. ¿Se producirá la corrosión del Zn? El contacto entre las disoluciones se realiza por medio de un puente salino.

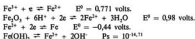
Respuesta: En estas condiciones $E_{\text{Cu}} = -0,69$ y $E_{\text{Zn}} = -0,7$; por tanto se producirá la corrosión del Zn.

6.º Calcular el pH necesario para que el agua ataque a una barra metálica de Cu con desprendimiento de hidrógeno. $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 = 0,337$; $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$.

Respuesta: El equilibrio se obtendrá cuando $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = E_{\text{Fe/Fe}^{2+}}$ lo cual sucede para $\text{pH} = -2,76$.

7.º Admitiendo que las especies presentes son: Fe^{3+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y Fe_2O_3 , calcular el diagrama de Pourbaix para estas condiciones.

Reacciones:



Respuesta:

Línea 1. $E = 0,771 + 0,059 \log \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})} = 0,771 \text{ volts.}$

Línea 2. $E = 0,728 - 0,1773\text{pH} - 0,059 \log (\text{Fe}^{2+}) = 1,082 - 0,1773\text{pH.}$

Línea 3. $E = -0,44 + 0,0295 \log (\text{Fe}^{2+}) = -0,617 \text{ volts.}$

Línea 4. La región de existencia del ion Fe^{2+} a 10^{-6}M estará fijada para $\text{pH} = 9,64$.

Línea 5. A partir del $\text{pH} 9,64$, la concentración de Fe^{2+} en el par Fe/Fe^{2+} debe ser función del pH del medio:

$$E = -0,05 - 0,059\text{pH.}$$

Con estos datos se puede construir la Figura 4.

EXAMEN

(Se acompaña para que sirva de ejercicio a los alumnos)

Tema: Teorías homogénea y heterogénea de la corrosión

1.º Admitiendo que las únicas reacciones que pueden producirse en el sistema son las representadas por los equilibrios:



¿Se corroerá una barra de Zn sumergida en una disolución de iones Zn^{2+} (1M) puesta en contacto con otra barra de Cu sumergida en agua pura estando ambas disoluciones conectadas por un puente salino? $E^\circ \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} = -0,7$ volts; $E^\circ \text{Cu}/\text{Cu}^{2+} = 0,3$. $R = 8,314 \text{ joul.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96500 \text{ coul}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Respuesta: Puesto que sólo pueden ocurrir las reacciones indicadas y dado que el potencial de Cu en agua es menos infinito, se producirá la corrosión de este metal. El equilibrio se producirá para una concentración de Cu^{2+} de $1,26 \cdot 10^{-24} \text{M}$.

2.º Admitiendo que la reacción que se produce acoplada a la corrosión del metal M es la reducción del oxígeno, ¿hará aumentar la velocidad de corrosión a) un aumento del pH; b) un aumento de la riqueza del oxígeno? La reacción de oxidación es $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^+ + e$.

Respuesta: Puesto que la reacción del O_2 es:



$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln (\text{H}_3\text{O}^+)^4 \cdot P_{\text{O}_2}$$

a) Un aumento del pH hará más catódico el potencial con lo que la velocidad de corrosión disminuirá.

b) En forma análoga al caso anterior, un aumento de la concentración de oxígeno hará más anódico el potencial y por tanto la velocidad de corrosión aumentará.

3.º ¿Se corroerá el cadmio metálico en presencia de una disolución ácida de $\text{pH} = 3$ que posee una concentración de Cd^{2+} de 10^{-3}M ? ¿Será más fácil de corroer una amalgama de Cd de concentración 10^{-3}M de cadmio metal que una barra de Cd puro? Admitir en todos los casos $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. $E^\circ \text{Cd}/\text{Cd}^{2+} = -0,41$ volts.

Respuesta: El potencial del sistema Cd/Cd²⁺ en estas condiciones es -0,469 para la barra metálica y de -0,38 volts para la amalgama.

El potencial del par H₂/H⁺ a pH = 3 es -0,177 volts.

Por tanto el Cd se corroerá a este pH, siendo más fácil para el Cd metal que para el Cd amalgamado.

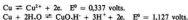
4.º ¿Podrá oxidar al agua el sistema:



siendo A y B solubles y estando en la relación (A)/(B) = 1? E^o_{A/B} = 0,2 volts. E^o para la reacción de oxidación del agua 1,228 volts.

Respuesta: Cuando los potenciales sean iguales el sistema estará en equilibrio, lo que sucede para pH = 8,71. Para pH superiores a este valor se producirá la oxidación del agua.

5.º Teniendo en cuenta que dos posibles reacciones de corrosión del Cu son:



y que la constante de equilibrio de la reacción:



es 2,39·10⁻¹⁸.

Calcular si a los pH 12 y 4 tendrá lugar la corrosión del Cu por un sistema, cuyo potencial en esas condiciones sea 0 volts. En caso afirmativo indicar la naturaleza de las especies en disolución.

Respuesta: Para pH 4 y potencial 0 la especie estable es el Cu metálico.

La concentración de iones Cu²⁺ que a ese potencial están en equilibrio con Cu metal es 2,4·10⁻¹²M.

Para pH = 12 la única especie existente es la CuO₂H⁻, ya que la relación de concentraciones (CuO₂H⁻)/(Cu²⁺) es 4,1·10⁶.

Se produce la corrosión del Cu, siendo la concentración de CuO₂H⁻ en equilibrio con Cu metal de 6,8·10⁻⁹M.

6.º ¿Se corroerá el hierro frente al ataque del agua a pH = 5 si P_{H₂} = 1 atm. y la concentración de Fe²⁺ es 2M. E_{Fe²⁺/Fe}^o = -0,44 volts.

Respuesta: El potencial del agua a ese pH es -0,295 volts y el del Fe/Fe²⁺, -0,43, por lo que existirá corrosión.

TEMA III

CORROSION (Continuación)

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Idénticas a las de la lección anterior.



INTRODUCCION

En esta lección continuamos el estudio de la corrosión planteada bajo un aspecto cinético, determinando la relación potencial de corrosión-corriente de corrosión.

Aunque muy brevemente, se indican los diferentes tipos de corrosión y la posibilidad de prevenirla mediante los distintos métodos: protección catódica, inhibidores, etc.

POTENCIAL DE CORROSION Y CORRIENTE DE CORROSION

Sea un metal que se corroe mediante un mecanismo homogéneo; evidentemente la corriente que circula en la zona anódica, corriente de disolución metálica, debe ser igual y de signo contrario a la corriente catódica, es decir:

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{anod}} = I_{\text{cat}}$$

Puesto que las zonas anódica y catódica de la especie metálica están cortocircuitadas por el mismo metal, la diferencia de potencial de la pila será cero, cumpliéndose por tanto:

$$0 = \Delta\phi_{\text{cat}} - \Delta\phi_{\text{anod}} + IR$$

Si la distancia entre la zona anódica y la zona catódica es grande o el electrolito muy diluido, la caída óhmica en la disolución puede ser muy apreciable.

Admitiendo que R sea aproximadamente cero, es decir, zona anódica y catódica muy próximas o concentraciones muy elevadas, la expresión anterior se transforma en:

$$\Delta\phi_{\text{cat}} = \Delta\phi_{\text{anod}} = \Delta\phi_{\text{corr}}$$

denominándose a esta diferencia de potencial, potencial de corrosión.

Ello significa que las reacciones anódica y catódica se están produciendo al mismo potencial, Figura 1, que será, por tanto, lo que se denomina un potencial mixto, nombre que se aplica a un potencial no determinado por la ecuación de Nernst, sino por la cinética de las reacciones que están ocurriendo en el cátodo y en el ánodo.

Admitiendo que los dos procesos, anódico y catódico, están regidos por sobrevoltaje de transferencia, deberá cumplirse:

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{anod}} = I_{\text{cat}} = A_M \cdot i_M = A_C \cdot i_C$$

en donde: A_M área anódica; A_C área catódica; i_a densidad de corriente anódica e i_c densidad de corriente catódica.

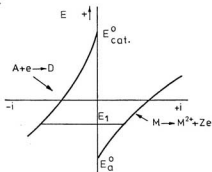


Figura 1. Condición para la existencia de corrosión. El origen de potenciales puede no coincidir con el indicado en la Figura.

Es, igualmente:

$$I_{\text{corr}} = A_M \cdot i_{a,M} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a^M F}{RT} \eta_a \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c^M F}{RT} \eta_a \right) \right]$$

en donde: $i_{a,M}$ densidad anódica de intercambio; α_a^M y α_c^M coeficientes de transferencia anódico y catódico de la reacción de corrosión; η_a sobrepotencial de transferencia anódico.

Puesto que:

$$\eta_a = \Delta \phi_{\text{corr}} - \Delta \phi_{M}^{\text{e}}$$

en la que $\Delta \phi_{M}^{\text{e}}$ es el potencial de equilibrio de metal que se corroe, y llamando para simplificar:

$$\lambda_a^M = \frac{RT}{\alpha_a^M F} \quad \text{y} \quad \lambda_c^M = \frac{RT}{\alpha_c^M F}$$

obtenemos:

$$I_{\text{corr}} = I_{a,M} \left(\exp \left(\frac{\Delta \phi_{\text{corr}} - \Delta \phi_{M}^{\text{e}}}{\lambda_a^M} \right) - \exp \left(-\frac{\Delta \phi_{\text{corr}} - \Delta \phi_{M}^{\text{e}}}{\lambda_c^M} \right) \right)$$

en la que $I_{a,M} = A_M \cdot i_{a,M}$.

En modo idéntico, para la reacción de reducción que transcurre simultáneamente con la de corrosión, se cumplirá:

$$I_{\text{corr}} = -I_{c,\text{cat}} \left(\exp \left(\frac{\Delta \phi_{\text{corr}} - \Delta \phi_{\text{cat}}^{\text{e}}}{\lambda_a^{\text{cat}}} \right) - \exp \left(-\frac{\Delta \phi_{\text{corr}} - \Delta \phi_{\text{cat}}^{\text{e}}}{\lambda_c^{\text{cat}}} \right) \right)$$

en la que:

$$i_{c,cor} = A_{cat} \cdot i_{c,cat}$$

y donde A_{cat} , área catódica; $i_{c,cat}$, densidad de corriente de intercambio catódico, y manteniendo:

$$\lambda_a^{cat} = \frac{RT}{\alpha_a^{cat}}; \lambda_c^{cat} = \frac{RT}{\alpha_c^{cat}}$$

Evidentemente, la corriente de corrosión dependerá del área de la zona anódica o catódica, de la corriente de intercambio y de los coeficientes de transferencia de las reacciones de reducción y de corrosión.

Admitiendo que el sobrepotencial anódico y el sobrepotencial catódico son lo suficientemente elevados como para permitir la aproximación de Tafel, se obtiene fácilmente:

$$i_{cor} = i_{a,M} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta\phi_{cor} - \Delta\phi_M^*}{\lambda_a^M}\right) = i_{c,cat} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta\phi_{cor} - \Delta\phi_{cat}^*}{\lambda_c^{cat}}\right)$$

que a su vez se transforma en:

$$i_{cor} = i_{a,M} \left(\lambda_a^a / \lambda_a^a + \lambda_{cat}^c\right) \cdot i_{c,cat} \cdot \left(\lambda_{cat}^c / \lambda_a^a + \lambda_{cat}^c\right) \exp\left(\frac{\Delta\phi_{cat}^c - \Delta\phi_M^a}{\lambda_a^a + \lambda_{cat}^c}\right)$$

De esta expresión se desprende fácilmente que, a igualdad de los demás factores, cuanto más anódico sea el potencial de equilibrio de la reacción catódica y más catódico el potencial de equilibrio del metal que se corroe, mayor será la velocidad de corrosión. Igualmente, valores de la pendiente de Tafel elevados disminuyen la velocidad de corrosión.

El estudio cinético del proceso de corrosión permite comprender la causa de que algunos mecanismos de corrosión sean preferidos frente a otros.

Así, la expresión que determina la velocidad de corrosión (o la intensidad de corrosión) indicada en las líneas anteriores, señala claramente que esta velocidad está influenciada, no sólo por la diferencia de potencial $\Delta\phi_{cat}^c - \Delta\phi_M^a$, sino también por las magnitudes de las corrientes de intercambio. Por todo ello, sin el conocimiento de estos parámetros no se puede predecir si un proceso de corrosión sobre un metal será determinado por una reacción, ataque del oxígeno, por ejemplo, o por otro, ataque del ion hidrógeno.

Las relaciones obtenidas hasta aquí son en realidad aproximadas, ya que sólo son aplicables a reacciones regidas por transferencia con una caída IR despreciable y sin existencia de capas de óxidos. A pesar de ello permiten la comprensión del fenómeno de la corrosión sobre todo empleando los diagramas de Evans.

DIAGRAMAS DE EVANS

En esencia, un diagrama de Evans está constituido por la representación de las curvas corriente potencial o log I-potencial, para los procesos anódico y catódico, sobre el mismo dibujo sin tener en cuenta el signo de la corriente.

En la Figura 2 (b) se indica la forma de los diagramas y en ellos, el cálculo del potencial y de la corriente de corrosión es inmediato, pues está determinado por el punto de corte de las dos gráficas, o punto en el que la corriente anódica es igual a la catódica.

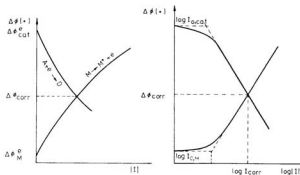


Figura 2. Diagramas de Evans.

La influencia de la magnitud de la corriente de intercambio de los procesos anódico y catódico sobre el valor del potencial de corrosión y de la corriente de corrosión, se indica claramente en las Figuras 3 y 4.

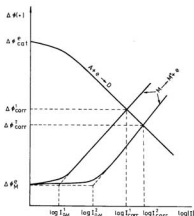


Figura 3. Influencia de la variación de $I_{0,M}$ sobre I_{corr} y $\Delta \phi_{corr}$.

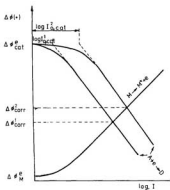


Figura 4. Influencia de la variación de I_{cat} sobre I_{corr} y $\Delta\phi_{corr}$

Así, un aumento en el valor de I_0 para el proceso de corrosión (disolución del metal), a igualdad de otros parámetros, se traduce por un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores catódicos y un aumento de la intensidad de corrosión.

La influencia de la pendiente de Tafel, sobre los valores antes indicados, es fácilmente comprensible, según se indica en la Figura 5. Un aumento de la pendiente de Tafel del proceso catódico hace más catódico el potencial de corrosión y disminuye la corriente de corrosión; por el contrario, un aumento de la pendiente de Tafel del proceso anódico hace más anódico el potencial, a la vez que también disminuye la corriente de corrosión.

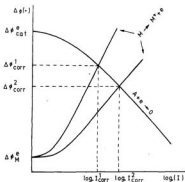


Figura 5. Influencia de la variación de la pendiente de Tafel anódica sobre I_{corr} y $\Delta\phi_{corr}$

TIPOS DE CORROSION

Los tipos de corrosión existentes son prácticamente infinitos, por lo que sólo daremos cuenta de algunos de los ejemplos más corrientes.

Así, un ejemplo curioso e interesante es el de corrosión por aireación diferencial o corrosión debida a la presencia de O_2 en diferentes zonas metálicas y en diferentes concentraciones. Muy típico es el ejemplo de una lámina metálica recubierta por una capa de pintura que presenta un poro, con lo que existe una porción metálica expuesta al aire. Podría pensarse que esta zona, al estar expuesta directamente al medio ambiente en el que existe O_2 , debería corroerse más que la zona próxima recubierta de pintura; sin embargo, el proceso es el inverso, la corrosión se localiza con mayor intensidad en la zona recubierta con la pintura.

La explicación es sencilla: la zona metálica descubierta está enfrentada a un medio con mayor contenido de O_2 que la zona cubierta y por tanto sobre ella tenderá a producirse la reacción de reducción del O_2 :



cuyo potencial:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log p_{O_2} - 0,059 \text{ pH}$$

tenderá hacia valores más anódicos al aumentar la concentración de O_2 .

La reacción de corrosión:



se producirá precisamente en las zonas en las que el contenido de O_2 sea menor, es decir, en las zonas recubiertas de pintura.

Existen numerosos ejemplos de corrosión de este tipo en los que la disolución en contacto con el metal contiene cantidades diferentes de O_2 en distintas regiones. Así, la Figura 6 muestra el tipo de corrosión que se produce en una superficie de hierro sobre la que existe una gota de agua. El oxígeno del aire puede alcanzar las proximidades del metal cerca del extremo de la gota con más facilidad que en el centro de ella por lo que las zonas extremas de la gota se convierten en zona catódica y el centro en zona anódica, produciéndose la corrosión, por tanto, en el centro de la gota. El depósito de óxidos de hierro de composición compleja tiene lugar en aquella zona en la que por transporte de las especies generadas en la reacción, OH^- y Fe^{2+} , por ejemplo, se alcanza la condición de solubilidad máxima para algún compuesto.

Otro ejemplo de corrosión diferencial es el que presenta una barra de hierro introducida parcialmente en una disolución electrolítica (agua marina, por ejemplo), ya que el ataque se produce en la zona inferior, en la que el contenido del oxígeno es menor.

Existen también procesos de corrosión que se presentan en estructuras metálicas enterradas, causadas por corrientes vagabundas que, al atravesar el metal, originan zonas anódicas y catódicas con la consiguiente corrosión.

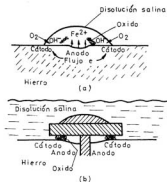


Figura 6. Corrosión por situación diferencial.

Los recubrimientos metálicos empleados para proteger a algunos metales contra la corrosión pueden ser causa también de una corrosión intensa. Así, la Figura 7 muestra el proceso de corrosión galvánica (o corrosión que ocurre por la presencia de dos metales diferentes, uno más noble que el otro) para un hierro galvanizado (hierro recubierto por un depósito de zinc) y para un hierro recubierto por estaño, en los que la presencia de un poro origina la corrosión intensa del zinc en presencia del hierro y la del hierro cuando el metal presente es el estaño.

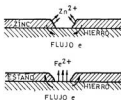


Figura 7. Corrosión galvánica en recubrimientos.

La extensión de esta corrosión galvánica depende del área relativa de los dos metales. Así, si el área del metal anódico es pequeña, comparada con la del metal catódico, la corrosión puede ser muy localizada con formación de picardas en la pieza.

Un tipo de corrosión sumamente curioso es el causado por la presencia de ciertas bacterias en tierras húmedas que contienen sulfatos y que son capaces de reducir este anión a sulfuro, reacción que sólo puede ocurrir en ausencia de oxígeno. La presencia del anión sulfuro acelera extraordinariamente la velocidad de corrosión del hierro, siendo la reacción catódica el desprendimiento de hidrógeno. Este tipo de corrosión suele denominarse corrosión anaeróbica, por realizarse en ausencia de oxígeno.

PROTECCION CONTRA LA CORROSION

Los procesos de corrosión son muchos y variados, y la disolución de un metal en un medio dado puede estar originada por más de uno de ellos. Debido a esto, los métodos de protección contra la corrosión pueden ser, a su vez, diferentes y aplicables a la misma situación.

En general, existen tres métodos principales de protección contra la corrosión, que pueden ser fácilmente comprendidos si recordamos que la intensidad de corrosión aumenta al hacerlo los factores $I_{o,M}$, $I_{o,cat}$ y $\Delta\phi_{cat}^e - \Delta\phi_M^e$.

Así, un primer método de prevención actúa disminuyendo el producto $I_{o,M} \cdot I_{o,cat}$ y suele denominarse inhibidor de la corrosión.

Un segundo método se basa en hacer que el potencial del metal que se corroe sea igual o menor que su potencial de equilibrio para la reacción de disolución; este método es denominado de protección catódica.

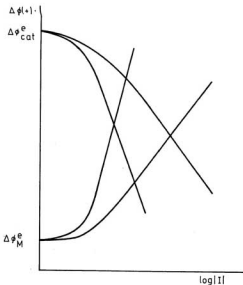


Figura 8. Influencia de la variación de las pendientes de Tafel anódica y catódica sobre I_{corr} y $\Delta\phi_{corr}$.

El último consiste en separar al metal del medio ambiente activo por medio de una capa aisladora, depósito metálico, pintura, etc.

a) Inhibición de la corrosión.— Como hemos dicho, el método se basa en la disminución del término $I_{a,M} \cdot I_{c,cat}$, o, lo que es lo mismo, de $A_m \cdot i_{a,M} \cdot A_{cat} \cdot i_{c,cat}$.

Como primera medida se puede intentar disminuir los valores de las densidades de corriente de intercambio para las dos reacciones. Así, por ejemplo, la adición de sustancias que se adsorben sobre la superficie metálica, aumentando la pendiente de Tafel de la reacción anódica (inhibidor anódico) o de la catódica (inhibidor catódico), hacen disminuir el valor de la intensidad de corrosión.

Los compuestos más empleados para este propósito son sustancias orgánicas nitrogenadas, tioureas y sus derivados, aldehídos, etc.

Un segundo método de reducir el valor del producto $I_{a,M} \cdot I_{c,cat}$ es disminuir las áreas de las zonas anódica y, o, catódica, mediante la formación de películas sólidas que reduzcan la superficie expuesta al medio.

Un ejemplo de compuesto inhibidor de este tipo es el ion CO_3H^- , que reacciona con los iones OH^- producidos en la reducción del O_2 y hace precipitar una película de carbonato sobre la zona catódica. Otro ejemplo típico es la utilización del anión fosfato, que sobre el hierro origina una película de fosfato ferrico y fosfato ferroso.

b) Protección catódica.— Como sabemos, un metal se corroe porque la diferencia de potencial, a través de la interfase metal-disolución es positiva con respecto al potencial de equilibrio del metal. Si por cualquier método esta diferencia fuese más negativa que el potencial de equilibrio, evidentemente esta disolución no se producirá.

Esta disminución de potencial puede lograrse inyectando electrones en el metal, lo cual se hace normalmente de dos formas diferentes.

Una de ellas es la de situar un metal que posea un potencial de equilibrio en el medio dado más negativo que el metal en cuestión y cortocircuitado con él. En este momento, el metal auxiliar (ánodo de sacrificio) se disuelve, mientras que el metal protegido experimenta sobre él la reacción de reducción.

Como ánodos de sacrificio se emplean los metales, magnesio, zinc y aluminio aleados o entre sí o con algún otro metal.

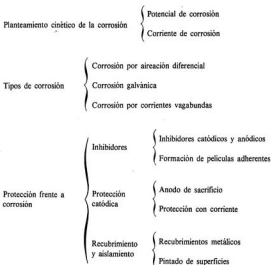
Igual efecto se logra si inyectamos en el metal a proteger, electrones procedentes del polo negativo de una fuente de corriente continua. Para completar el circuito se introduce un electrodo inerte en el medio para suministrar un camino de retorno a los electrones. Este método proporciona un mejor control de la corrosión que el ánodo de sacrificio y suele ser más barato. Algunas veces se emplean electrodos auxiliares que no son inertes y que se corroen por el paso de corriente; escogiéndolos de precio conveniente el proceso es económico.

c) Aislamiento del metal.— La separación del metal del medio corrosivo no es simple y a veces tiene como peligro el hecho de que una ruptura parcial de la capa aisladora puede provocar un aumento de la corrosión.

Así, la separación puede lograrse o bien mediante la utilización de pinturas, termoplásticos, resinas, etc., o empleando otro metal estable o que se pasive con facilidad para formar una película protectora.

En algunos casos, el metal depositado como protector no actúa meramente como aislante, sino que al poseer un potencial de equilibrio más catódico que el metal protegido es él quien se oxida, si bien la oxidación no tiene lugar en gran extensión porque estos metales suelen formar una capa de óxido en su superficie, estable y adherente (pasividad); como ejemplo típico está el hierro galvanizado.

CUADRO SINOPTICO



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º Defina potencial de corrosión y corriente de corrosión.

Respuesta: Potencial de corrosión es aquel potencial del sistema para el que se cumple que la corriente anódica de la reacción de disolución es igual a la corriente catódica, siendo la resistencia electrolytica R igual a cero. A la magnitud de la corriente para lo cual sucede esto se le denomina corriente de corrosión.

2.º Suponiendo que en el proceso de corrosión la reacción catódica estuviera regida por difusión, ¿cómo afectaría al potencial de corrosión y a la corriente de corrosión una agitación de la disolución?

Respuesta: De acuerdo con la Figura 9, la corriente de corrosión estará determinada por la corriente límite de difusión. Un aumento de ella por agitación originará un crecimiento en la corriente de corrosión a la vez que hará más anódico el potencial.

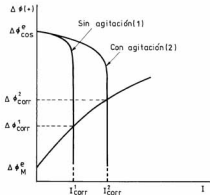


Figura 9. Influencia de la corriente límite sobre i_{corr} y $\Delta\phi_{corr}$.

3.º Indicar la zona de corrosión en una tubería de hierro que atraviesa enterrada dos zonas de diferente permeabilidad frente al oxígeno.

Respuesta: En la zona de unión de los dos terrenos puede producirse la corrosión del hierro por aireación diferencial en la región de tubería que está enterrada en el terreno menos permeable (menor contenido en oxígeno).

4.º ¿Qué es la protección catódica? ¿Qué es un ánodo de sacrificio?

Respuesta: Ver contestación en el texto.

5.º ¿Qué le sucede al hierro protegido por una película de Zn que presenta un poro?

Respuesta: Puesto que el potencial de Zn es más negativo que el del Fe, se producirá la disolución del Zn, la cual no progresará mucho ya que, en ausencia de cloruros, la película de ZnO es estable; el Fe queda por tanto protegido y no se corroerá.

6.º Determinación de I_{cor} y $\Delta\phi_{cor}$ con ayuda del diagrama de Evans.

Respuesta: Ver contestación en el texto.

7. Construir el diagrama de Evans para la corrosión del Fe en una disolución sin oxígeno saturada de hidrógeno a pH = 3 y a $a_{Fe^{2+}} = 0,02$ (escala molar). Datos: $i_{0,Fe^{2+}} = 9 \cdot 10^{-7}$ amp. cm⁻²; pendiente de Tafel anódica 0,04 volts.; potencial de corrosión -0,215 volts. (ERH); $E^{\circ}_{Fe/Fe^{2+}} = -0,44$ volts. (E.N.H.); pendiente de Tafel catódica para el H₂ -0,12 volts.

Calcular: Velocidad de corrosión; valor de i_{0,H_2} ; corriente de protección catódica requerida para hacer $I_{cor} = 0$.

Respuesta: El potencial de corrosión está dado en la escala del electrodo reversible de hidrógeno, es decir, está referido al potencial del electrodo de hidrógeno sumergido en la disolución problema. Para referir este potencial al del par Fe/Fe²⁺ ($E^{\circ} = -0,44$ volts E. N. H.) se cumplirá

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \text{pH} = -0,307$$

La construcción de Evans se indica en la Figura 10.

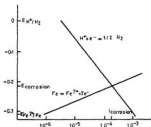


Figura 10. Diagrama de Evans para el sistema Fe/Fe²⁺, H₂/H⁺.

La curva de disolución del hierro, línea recta, se puede trazar, ya que i_0 es conocido y E^0 también.

La recta del hidrógeno puede trazarse con facilidad, ya que se conoce el valor de $i_{\text{lim}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ amp. cm^{-2} a partir del de $E_{\text{rev}} = -0,215$ y de la magnitud de la pendiente. El valor de i_0 resulta ser de $3 \cdot 10^{-4}$ amp. cm^{-2} .

La disolución del metal cesará cuando el potencial sea inferior al valor del potencial reversible, para lo cual es necesario como mínimo una corriente catódica de $1,2 \cdot 10^{-3}$ amp. cm^{-2} .

EXAMEN

(Se acompaña para que sirva de ejercicio a los alumnos)

Tema: Potencial de corrosión y corriente de corrosión; tratamiento cinético

1.º Indicar, empleando el diagrama de Evans, la influencia que posee sobre la velocidad de corrosión y sobre el potencial de corrosión un aumento del valor de $I_{o,M}$ y de $I_{o,cat}$. Considerar el caso sucesivamente.

Respuesta: El diagrama de Evans corresponde con el de las Figuras 3 y 4 de la lección: Corrosión (continuación).

2.º Indicar, empleando un diagrama de Evans, la influencia que posee sobre la intensidad de corrosión y sobre el potencial de corrosión: a) Un aumento de la pendiente de Tafel del proceso anódico. b) Una disminución de la pendiente de Tafel del proceso catódico. La ley de Tafel se expresa en la forma $\eta = f(i)$.

Respuesta: El diagrama se indica en la Figura 8. Un aumento de la pendiente de Tafel anódica (catódica) produce una disminución de I_{corr} y un desplazamiento hacia valores anódicos (catódicos) de $\Delta\phi_{corr}$.

3.º Influencia sobre la velocidad de corrosión de un metal de: a) El desplazamiento del potencial de equilibrio de la reacción catódica hacia valores anódicos. b) El desplazamiento del potencial de equilibrio del proceso anódico hacia valores catódicos. c) Un desplazamiento del potencial de equilibrio del proceso anódico hacia potenciales más anódicos. d) Un aumento del área de la zona anódica.

Respuesta: a) Aumenta la velocidad. b) Aumenta la velocidad. c) Disminuye la velocidad. d) Aumenta la velocidad.

4.º Sea una barra de hierro sumergida en agua de mar y clavada en una zona arenosa. ¿En qué región de la barra se producirá la corrosión en forma más acentuada? La arena es menos permeable al oxígeno que el agua.

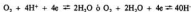
Respuesta: Es un ejemplo típico de corrosión por aireación diferencial. La zona más catódica, es decir, aquella en la que con más facilidad se producirá la reacción de reducción del O_2 , será la zona sumergida, por lo que la corrosión se manifiesta en la parte de la barra introducida en la arena.

5.º En una superficie de hierro pintada existe un poro. ¿Se producirá la corrosión en la parte metálica expuesta al medio ambiente?

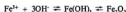
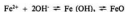
Respuesta: La zona de menor contenido en O_2 es la situada en la región más interna del poro, que se convertirá en zona anódica en relación a la parte metálica más descubierta, por lo que esta zona externa no se corroe, mientras que si lo hace la interna.

6.* ¿Por qué tiene lugar la formación de óxido de hierro en la corrosión del hierro por un medio ambiente oxigenado?

Respuesta: Las reacciones que se producen son:



El aumento de pH debido a la primera reacción del oxígeno o la presencia de grupos OH^- debido a la segunda, originan la reacción:



7.* Indicar brevemente el concepto de protección catódica.

Respuesta: Ver texto.

8.* ¿Qué procesos ocurren en un poro de un recubrimiento de plata o estaño sobre una superficie de hierro?

Respuesta: Como los dos metales son más anódicos, más nobles que el hierro, la presencia de un poro origina una corrosión localizada del hierro, exacerbada por la presencia de Ag o Zn.

9.* Obtener la expresión que determina el potencial de corrosión en función de la corriente de corrosión, admitiendo que $\alpha_{cat} = \alpha_{anod} = 0,5$.

Respuesta: A partir de la relación $I_{cat} = I_{anod}$ es fácil de obtener:

$$\Delta \phi_{cor} = \frac{RT}{F} \ln \frac{I_{o, cat} \cdot \exp(F\Delta \phi_{cat}^0/2RT) + I_{o, M} \cdot \exp(F\Delta \phi_{M}^0/2RT)}{I_{o, cat} \cdot \exp(-F\Delta \phi_{cat}^0/2RT) + I_{o, M} \cdot \exp(-F\Delta \phi_{M}^0/2RT)}$$

TEMA IV

PILAS Y ACUMULADORES

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

J. O'M. Bockris y S. Srinivassan, *Fuell cells: Their Electrochemistry*. McGraw hill.

J. O'M. Bockris y A. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Vol. 2, Plenum Press.

INTRODUCCION

En esta lección comenzaremos el tratamiento de sistemas electroquímicos capaces de producir corriente, es decir, de pilas en funcionamiento y por tanto separadas de su estado de equilibrio.

La construcción de la primera pila data de 1800 y fue efectuada por Volta sobre la base de un par de discos, uno de cobre y otro de zinc, separados por un trapo humedecido en una disolución de ClNa . El sistema, mejorado por Daniell en 1836, constituyó por aquel tiempo la única fuente de corriente continua hasta que apareció la pila de Leclanché en 1865 y el acumulador de plomo de Planté.

Aunque el primer acumulador de plomo fue introducido por Planté en 1859, estos sistemas sólo comenzaron a desplazar a los anteriores (pilas o baterías primarias) cuando se desarrollaron los sistemas de carga con el advenimiento de la dinamo. En realidad, la sustitución de las pilas primarias por dinamos y acumuladores como fuentes de energía de corriente continua tuvo lugar en el último cuarto del siglo XIX.

La pila pequeña y portátil, tal como se conoce ahora a la de Leclanché, apareció en el principio de este siglo y su uso (y el de sistemas parecidos) se ha limitado casi exclusivamente a sistemas portátiles de pequeña potencia.

El desarrollo del transistor y la posterior miniaturización de sistemas, tanto en tamaño como en potencia, ha dado un considerable ímpetu a las baterías primarias y secundarias (acumuladores) quizá en parte eclipsado por el desarrollo y prometedor futuro de las pilas de combustible.

El principio de funcionamiento de las pilas de combustible se conoce desde hace bastante tiempo puesto que ya en 1839 Grove obtuvo energía a partir de la reacción electroquímica de O_2 e H_2 sobre electrodos de platino. En 1959, Bacon obtuvo una pila $\text{H}_2\text{-O}_2$ capaz de producir 6 kw y, en el mismo año, Ihrlin construyó un tractor de 20 CV movido por una pila $\text{H}_2\text{-O}_2$.

En principio, una pila de combustible puede producir energía indefinidamente, suministrándole los reactivos en cantidad adecuada; el problema radica no en la pila en sí, sino en las limitaciones al empleo indefinido proporcionadas por las bombas, separadores, convertidores, etc.

CELULAS ELECTROQUIMICAS Y CUBAS DE ELECTROLISIS

En esencia, llamaremos célula electroquímica, a un sistema capaz de producir energía eléctrica a través de reacciones químicas que ocurren en los electrodos; por el contrario, una cuba o célula de electrólisis será un sistema capaz de producir energía química (producción de sustancias) a partir de energía eléctrica.

En forma contraria a cuando estudiábamos las pilas termodinámicas, estas células electroquímicas deben funcionar produciendo una intensidad de corriente elevada a una diferencia de potencial también elevada. El flujo de electrones, por el circuito externo, tiene el sentido ánodo → cátodo, siendo éste el polo positivo y aquél el negativo.

Debido al paso de corriente se producirá en cada electrodo la aparición de un sobrepotaje.

Así, en el ánodo, como el paso neto de corriente será anódico se cumplirá:

$$i = i_{o,a} \left(\exp\left(\alpha_a \frac{F\eta_a}{RT}\right) \right)$$

en donde: i = paso de corriente total; $i_{o,a}$ = densidad de corriente de intercambio anódica; α_a = coeficiente de transferencia anódico; η_a = sobrepotaje anódico.

Igualmente en el cátodo se cumplirá:

$$i = i_{o,c} \left(\exp\left(-\frac{\alpha_c F\eta_c}{RT}\right) \right)$$

i = densidad de corriente; $i_{o,c}$ = densidad de corriente catódica de intercambio; α_c = coeficiente de transferencia catódico.

La diferencia de potencial de la pila, sin paso de corriente, será:

$$V_1 = E_c^{eq} - E_a^{eq}$$

La nueva diferencia de potencial, con paso de corriente, es ahora:

$$V_2 = E_c - E_a$$

Teniendo en cuenta que:

$$E_a = E_a^{eq} + \eta_a \quad \text{y} \quad E_c = E_c^{eq} + \eta_c$$

$$V_2 = E_c^{eq} - E_a^{eq} - (\eta_a - \eta_c)$$

como $\eta_a > 0$ y $\eta_c < 0$

$$V_2 < V_1$$

Es decir, cuando una pila produce corriente su potencial disminuye, y, evidentemente, cuanto mayor sea esta disminución menor será su capacidad de producción de energía (Figura 1).

Por tanto, la eliminación de la aparición de cualquier tipo de sobrepotencial es fundamental en la aplicación práctica de cualquier sistema productor de corriente y este fin, intentan alcanzar los diferentes diseños de pilas que afectan, tanto a su geometría, como a la naturaleza de los electrodos y de las reacciones que se producen en ellas.

Fenómeno parecido sucede en las cubas de electrólisis, es decir, en los sistemas productores de materia a partir de la energía eléctrica suministrada.

En ellas, Figura 2, el ánodo es ahora el polo positivo y el cátodo el negativo. Por tanto la diferencia de potencial necesaria para producir una electrólisis será $E_a - E_c$.

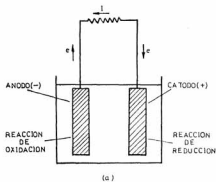


Figura 1. a) Esquema elemental de una pila o celda electroquímica. b) V , d.d.p. en equilibrio; V , d.d.p. al paso de corriente.

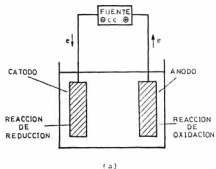
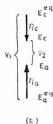
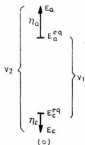


Figura 2. a) Esquema elemental de una celda o celda electroquímica. b) V , d.d.p. en el equilibrio; V , d.d.p. aplicada para lograr un paso de corriente.



La diferencia de potencial en equilibrio será $E_2^{eq} - E_1^{eq}$, por lo que, para producir el paso de corriente en sentido contrario al de funcionamiento como pila, habrá que aplicar una diferencia de potencial infinitesimalmente superior a $E_2^{eq} - E_1^{eq}$ pero de sentido contrario, es decir:

$$V_1 \approx E_2^{eq} - E_1^{eq}$$

El paso de corriente en el ánodo originará un $\eta_a > 0$ mientras que en el cátodo aparecerá un $\eta_c < 0$. La diferencia de potencial necesaria para producir la reacción será, al paso de una corriente i :

$$V_2 - E_a - E_c = E_2^{eq} - E_1^{eq} + (\eta_a - \eta_c) = V_1 + (\eta_a - \eta_c)$$

ya que $\eta_a - \eta_c > 0$ la aparición de un sobrepotencial origina que ahora, para llevar a cabo una electrólisis, hará falta aplicar una diferencia de potencial superior (y de sentido contrario) a la fuerza electromotriz de la pila.

Vemos, pues, que en ambos casos el sistema se opone a la perturbación que le aparta de su estado en equilibrio.

Por ello, el rendimiento de este tipo de sistemas será máximo si se logra un comportamiento reversible ($\eta = 0$). Sin embargo, no debemos olvidar que aunque este imposible se lograra, un sistema en el cual se produce corriente es irreversible al menos por la pérdida de calor que se origina en la resistencia del electrolito (efecto Joule).

En la actualidad, el estudio de sistemas productores de energía eléctrica a partir de energía química, debido a la actual crisis energética y a su ausencia de contaminación, está siendo potenciado en numerosos países y constituye una rama avanzada de la investigación electroquímica (a este respecto conviene leer el capítulo 1 del texto Fuel cells).

RELACION ENTRE CORRIENTE Y DIFERENCIA DE POTENCIAL EN UNA PILA

Basándonos en los principios fundamentales de cinética electroquímica discutidos en las lecciones anteriores, podemos obtener fácilmente la relación entre la intensidad de corriente y el potencial para una pila en funcionamiento.

Supongamos, en una primera aproximación, que en los dos electrodos de la pila de áreas A_1 y A_2 sólo se produce sobrepotencial de transferencia y que el electrodo 1 es el cátodo y el 2 el ánodo (es decir $E_1 > E_2$). Igualmente admitiremos que el sobrepotencial producido en los dos electrodos es suficientemente grande como para poder aplicar sin error la ley de Tafel.

En este caso

$$i_2 = i_{a,2} \exp\left(\frac{\alpha_{a,2} F \eta_2}{RT}\right) = i_{c,2} \left(\exp \frac{\eta_2}{\lambda_2}\right)$$

en donde $i_{c,2}$ = densidad de corriente de intercambio en el electrodo 2 (ánodo); $\alpha_{a,2}$ = coeficiente de transferencia anódica; $\lambda_2 = RT/\alpha_{a,2} F$ para facilidad de expresión.

$$\text{Similarmente: } i_1 = i_{c,1} \exp\left(-\alpha_{c,1} \frac{F \eta_1}{RT}\right) = i_{a,1} \exp\left(-\frac{\eta_1}{\lambda_1}\right)$$

con la misma simbología que la expresión anterior.

Según hemos visto en la pregunta anterior, la fuerza electromotriz de la pila circulando corriente, será:

$$E = E_2^0 - E_1^0 - (E_1^0 + \eta_1) - (E_2^0 + \eta_2) = E_{\text{no}} + (\eta_1 - \eta_2)$$

despejando η_1 y η_2 de las ecuaciones anteriores:

$$E = E_{\text{no}} - \ln(i_1)^{\lambda_1} + \ln(i_{\text{no},1})^{\lambda_1} - \ln(i_2)^{\lambda_2} + \ln(i_{\text{no},2})^{\lambda_2}$$

$$E = E_{\text{no}} - \ln [(i_1)^{\lambda_1} (i_2)^{\lambda_2}] + \ln [(i_{\text{no},1})^{\lambda_1} (i_{\text{no},2})^{\lambda_2}]$$

Como la corriente que circula será I , debe cumplirse que:

$$i_1 A_1 = I = i_2 A_2$$

haciendo, para simplificar

$$A_1 = A_2 \quad i_1 = i_2$$

y llamando:

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 \quad e \quad i_0 = (i_{\text{no},1})^{\lambda_1} (i_{\text{no},2})^{\lambda_2}$$

$$E = E_{\text{no}} - \ln I^\lambda + \ln (i_0)^\lambda$$

es decir:

$$I = i_0 \exp \left(-\frac{(E - E_{\text{no}})}{\lambda} \right)$$

lo cual indica un comportamiento análogo a la ley de Tafel, tal como indica la Figura 3.

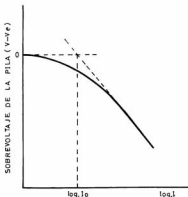


Figura 3. Variación del potencial de una pila en función de $\log I$.

La fuerza electromotriz de la pila, E , está, pues, relacionada a la corriente producida (en las condiciones de la aproximación efectuada) por:

$$E = E_{em} - \lambda \ln \frac{i}{i_0}$$

Evidentemente, el caso tratado hasta ahora ha sido bastante elemental, ya que no hemos considerado dos factores importantes: 1) El paso de una corriente i a lo largo de un electrolito de resistencia R origina una diferencia de potencial IR de carácter puramente óhmico. 2) El sobrevoltaje de transferencia de carga suele estar complicado con la aparición del sobrevoltaje de difusión que está relacionado con la densidad de corriente, según vimos por la expresión:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right)$$

Así pues, y teniendo en cuenta estos factores, la diferencia de potencial de la pila será (admitiendo electrodos de área diferente):

$$E = E_{em} + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \frac{I/A_c}{i_{0,c}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I/A_c}{i_{L,c}} \right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \frac{I/A_a}{i_{0,a}} - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I/A_a}{i_{L,a}} \right)$$

en donde: α_c y α_a = coeficientes de transferencia catódico y anódico; A_c y A_a = áreas del cátodo y ánodo; $i_{0,c}$ e $i_{0,a}$ = densidades de intercambio catódica y anódica; $i_{L,c}$ e $i_{L,a}$ = corrientes límite de difusión catódica y anódica.

Para condiciones en las que la densidad de corriente sea muy inferior a la densidad límite de difusión y la pérdida óhmica despreciable ($R = 0$), la relación E vs. i está dominada por el sobrevoltaje de transferencia (Figura 4).

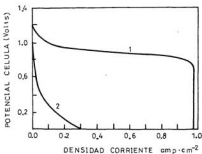


Figura 4.—Variación del potencial de una pila frente a la densidad de corriente. Curva 1 $i_{0,c} > 1$ amp cm^{-2} ; $i_{0,a} = 10^{-2}$ amp cm^{-2} ; $i_{L,c} = 1$ amp cm^{-2} ; $i_{L,a} = 1$ amp cm^{-2} ; $\alpha_c = \infty$; $\alpha_a = 1/2$; $R_{em} = 10^2$ ohm.

Si el proceso está regido por el término IR (R resistencia interna de la célula), la relación $E - I$ puede ser expresada por:

$$E = E_0 + \text{cte.} - IR$$

por lo que las variaciones de E con I (aunque no sus valores absolutos) están dominadas por el término IR (figura 5).

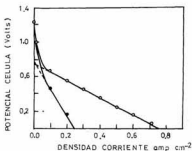


Figura 5. Influencia de la resistencia interna sobre el voltaje de una pila sin sobrevoltaje de difusión.

Para densidades de corriente comparables a la de la corriente límite de difusión, el potencial empieza a disminuir rápidamente, puesto que el sobrevoltaje está debido prácticamente a la difusión (Figura 6), cumpliendo que

$$E = E_0 + \text{cte.} + RT/nF \ln \left(1 - \frac{I/A_s}{i_{l,e}} \right) + RT/nF \ln \left(1 - \frac{I/A_s}{i_{l,s}} \right)$$

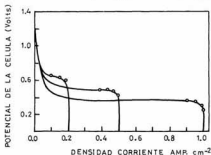


Figura 6.—Variación de la d.d.p. de una pila frente a la densidad de corriente. Curva 1 $i_l = 0.2 \text{ amp cm}^{-2}$; Curva 2 $i_l = 0.5 \text{ amp cm}^{-2}$; Curva 3 $i_l = 1 \text{ amp cm}^{-2}$.

Vemos, por tanto, que el potencial de una pila en funcionamiento está determinado generalmente por: sobrevoltaje de transferencia (para densidades de corriente bajas), conductividad (resistencia) electrolítica (densidades de corrientes medias) y sobrevoltaje de difusión (densidades de corriente elevadas).

RENDIMIENTO DE UNA PILA

Está claro que algunos de los sistemas actuales y más usuales de producción de energía eléctrica a partir de la energía química que poseen los cuerpos, poseen grandes inconvenientes que limitan extraordinariamente su rendimiento.

Así, la utilización de un material combustible para producir energía térmica, que después será convertida en energía eléctrica según el esquema:

Energía química → Energía térmica → Energía mecánica → Energía eléctrica

posee varias limitaciones importantes.

La primera de ellas es que un sistema que funcione según este esquema debe obedecer al teorema de Carnot que obliga a que su rendimiento venga determinado por la expresión:

$$\epsilon_1 = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

T_1 = temperatura foco caliente T_2 = temperatura foco frío

Puesto que $T_1 - T_2 < T_1$, el rendimiento siempre será menor que el 100 %.

Además, la resistencia de los materiales obliga a que T_1 no pueda ser muy superior a T_2 , por lo que los rendimientos teóricos obtenidos (máquina de vapor, por ejemplo) suelen ser del orden del 40-50 %.

Junto a esta limitación se incluye el hecho de que en la conversión de energía térmica en mecánica, el rendimiento disminuye extraordinariamente, y así en un sistema automotor suele estar comprendido entre el 10 % y el 20 %. Si a esto añadimos las pérdidas producidas en la conversión de la energía mecánica en eléctrica, comprenderemos fácilmente que la utilización de combustibles, para obtener energía eléctrica por combustión de las mismas, supone un desaprovechamiento energético muy considerable.

Sin embargo, puesto que en la conversión electroquímica de la energía química en eléctrica, el esquema de funcionamiento es simplemente:

Energía química → Energía eléctrica

y, además, no está sujeto a las limitaciones intrínsecas al ciclo de Carnot, claramente se comprende que el empleo de sistemas electroquímicos para la obtención de energía eléctrica es la forma más racional de la utilización de la energía química contenida en los cuerpos.

Así, puesto que el trabajo total reversible (excluímos el trabajo de expansión p δ v en este término) que puede ser obtenido en una reacción química es:

$$\Delta G = -W_{rev}$$

y

$$\Delta G = -nF E_{eq}$$

si el trabajo útil del sistema es únicamente trabajo eléctrico (no hay trabajo gravitacional ni de creación de superficies etc.):

$$W_{\text{útil}} = n F E_{\text{eq}}$$

y, por tanto, el rendimiento intrínseco del sistema puede ser la unidad (recuérdese que para máquinas térmicas el teorema de Carnot impide que se alcance este valor).

Por ello, en un sistema electroquímico el rendimiento intrínseco máximo de conversión de energía química en eléctrica puede ser del 100 %.

Sin embargo, y teniendo en cuenta que no toda la diferencia de energía entre reactivos y productos puede ser empleada para realizar un trabajo eléctrico debido a la existencia de variaciones entrópicas en el sistema, es más útil emplear la variación entálpica como índice de la cantidad de energía que puede ser empleada, teóricamente, para la realización de un trabajo.

Por ello, se suele definir el rendimiento intrínseco máximo para un sistema electroquímico ideal por:

$$\epsilon_1 = \frac{\Delta G}{\Delta H} = - \frac{n F E_{\text{eq}}}{\Delta H}$$

rendimiento que en los sistemas normales alcanza el valor medio del 90 %, lo cual puede ser comparado con el 40 % teórico obtenido para máquinas térmicas.

Sin embargo, ya que al sistema electroquímico se le impuso como condición la de realizarse reversiblemente, el rendimiento así definido no tiene sentido práctico.

Además, debemos considerar que cuando un sistema electroquímico produce corriente, su diferencia de potencial E difiere del valor de E_{eq} , disminuyendo progresivamente con el aumento de la densidad de corriente (aparición de sobrepotenciales).

Es por ello por lo que es más conveniente definir el rendimiento práctico de una pila por el producto de dos rendimientos: rendimiento máximo o teórico y rendimiento de voltaje o relación E (actual)/ E_{eq} , ya que:

$$\epsilon = - \frac{n F E}{\Delta H} = - \frac{n F E_{\text{eq}}}{\Delta H} \cdot \frac{E}{E_{\text{eq}}} = \epsilon_1 \cdot \epsilon_v$$

Evidentemente, esta expresión sólo será cierta si la reacción tiene un rendimiento farádico (ϵ_f) del 100 %, o, lo que es lo mismo, la única reacción que ocurre es la considerada. En otro caso, el rendimiento total será expresado por:

$$\epsilon = \epsilon_1 \cdot \epsilon_v \cdot \epsilon_f$$

Claramente se observa que para lograr el máximo rendimiento se deben cumplir dos condiciones:

1. La diferencia de potencial de la pila en funcionamiento debe diferir lo menos posible del potencial de equilibrio del sistema. Ello se logra con la elección adecuada de electrocatalizador (electrodo) y de reactivos (supresión del sobrepotencial de transferencia), y con un diseño geométrico conveniente tanto de la célula en sí como de los electrodos (supresión del sobrepotencial de difusión, y de la resistencia interna de la pila).

2. La reacción de la pila debe producirse con un rendimiento farádico del 100 %, es decir, no deben existir reacciones colaterales con la de la pila y los reactivos deben convertirse totalmente en productos.

POTENCIA DE UNA PILA

Se define como el producto de la intensidad de corriente por la diferencia de potencial de la pila correspondiente a esa intensidad, es decir, por:

$$W = E \cdot I$$

Según se desprende de esta expresión, la potencia proporcionada por una pila será pequeña siempre que E o I lo sean. Es decir, cuando el sistema trabaja a un potencial E muy cercano al equilibrio la intensidad que circula es muy pequeña y, por tanto, la potencia lo será también; o sea, cuando el sistema trabaja con el rendimiento de voltaje más elevado la potencia es mínima, siendo cero cuando el rendimiento sea máximo.

De igual modo, si la intensidad proporcionada por el sistema es elevada, la diferencia de potencial de la pila será pequeña, siéndolo, por tanto, igualmente la potencia de la pila.

La situación queda claramente descrita en la Figura 7.

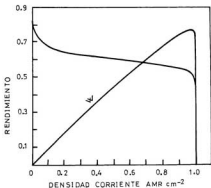


Figura 7. Representación de W vs. i y Rendimiento vs. i para una pila. Datos calculados a partir de la Figura 4.

TIPOS DE PILAS

Dados los numerosos tipos de pilas existentes, realizaremos una clasificación basada en tres tipos básicos de células, no sin antes señalar que aunque el término batería debería ser reservado a aquel sistema formado por dos o más pilas simples, suele ser utilizado por numerosos autores como sinónimo, en algunos casos, de pila o célula.

Igualmente, el término batería no indica la capacidad del sistema de admitir o no sucesivas cargas o descargas, es decir, batería y acumulador no son términos sinónimos; existen por tanto baterías recargables (acumuladores) y no recargables (pilas primarias).

Aclarado esto, los tipos básicos de pilas son:

a) Pilas (o celdas) primarias formadas por un sistema cerrado que contiene electrodos y reactivos y que son capaces de proporcionar potencia, hasta que todo el reactivo haya sido consumido. No aceptan la carga (realización de la reacción en sentido contrario) o lo hacen en muy pequeña proporción.

b) Pilas secundarias o acumuladores, cuya única diferencia con las anteriores es que por el paso de una corriente los productos pueden ser convertidos en reactivos, quedando el sistema nuevamente capacitado para producir corriente.

c) Pilas de combustible son sistemas abiertos constituidos por una unidad básica que contiene electrodos y electrolitos y a la que se suministran en forma continua los reactivos, por lo que, en teoría, son capaces de funcionar ininterrumpidamente.

Como casi todas, esta clasificación no posee límites estrictos y existen casos de solapamiento entre unos tipos y otros.

PILAS PRIMARIAS

Suelen ser empleadas como sistemas productores de potencia utilizables en sistemas portátiles de baja potencia. Aunque existe un elevado número de tipos diferentes, sólo citaremos las de Leclanché, manganeso-alcalina y de mercurio.

PILA DE LECLANCHE

Llamada también pila seca, es la más empleada de este tipo de pilas y existe en diversas versiones, siendo su forma normal \bullet cilíndrica.

Consta, Figura 8, de un ánodo de zinc, que forma la caja que contiene al resto de la célula, y un cátodo de carbón, que actúa meramente como fuente electrónica o colector de corriente.

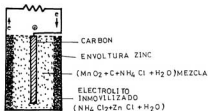


Figura 8. Diagrama de una pila de Leclanché.

El reactivo es una mezcla de disolución de cloruro amónico, que forma una pasta con dióxido de manganeso sólido y carbón en polvo.

La variante, pila de Leclanché leak-proof o hermética, es idéntica a la anterior, pero rodeada de un plástico a prueba de pérdidas y con una base de acero, que está en contacto con la base de zinc.

Las reacciones que se producen en la pila son:



o, según otros autores:



La pila no es recargable debido a las reacciones irreversibles colaterales:



Al MnO_2 suele llamársele despolarizador, término aplicable a todos los materiales activos catódicos de las otras pilas primarias.

El voltaje nominal de la pila es de 1,5 volts (entre 1,55 a 1,65 a circuito abierto) y la polarización de este tipo de células es tal que si la descarga es discontinua la pila puede recuperarse en alguna extensión (mayor duración).

El tiempo de vida de la pila depende, evidentemente, de la potencia solicitada de ella.

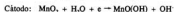
PILA MANGANESO-ALCALINA

Este tipo de pila posee mejor rendimiento que la de Leclanché, aunque es menos económica, y fue desarrollada inicialmente por Leuchs.

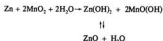
El ánodo es una barra de zinc y el cátodo es también de carbón puesto en contacto con acero en la parte superior de la pila, presentando un aspecto exterior análogo al de la pila seca.

El reactivo está formado por una disolución de hidróxido potásico, que contiene óxido de zinc disuelto para prevenir la disolución del zinc, que forma una mezcla gelatinosa con el dióxido de manganeso y el carbón.

Las reacciones son:



la reacción total sería:



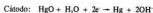
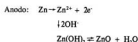
El voltaje nominal es de 1,5 voltios y presenta una resistencia interna mucho más baja que la de la pila de Leclanché.

PILA DE MERCURIO

Se desarrolló a partir de los trabajos de Ruben y es muy utilizada en áreas que requieren fuentes de potencia miniaturizadas.

El ánodo está formado por zinc en polvo amalgamado por un 10 % de mercurio. El cátodo consiste en óxido mercurico en polvo con un pequeño porcentaje de carbón en polvo. El electrolito es una disolución de hidróxido potásico (35 % al 40 %) con óxido de zinc disuelto, embebido en un material celulósico.

Las reacciones son:



Reacción total:

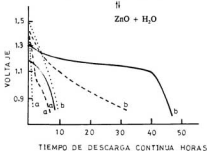
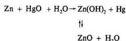


Figura 9. Variación del voltaje de una pila en régimen de descarga continua para: pila de Leclanché; pila manganeso-alcálica; ——— pila de mercurio. Resistencia de descarga: a) 6.25 ohms y b) 10 25 ohms.

Si comparamos esta reacción total con la de la pila manganeso-alkalina, comprobaremos que en ésta se emplean dos moles de MnO_2 para producir la misma cantidad de corriente que la proporcionada por un mol de HgO , por tanto, en condiciones análogas, el peso del material activo catódico en la pila de mercurio es menor que el de la pila de manganeso-alkalina. El voltaje nominal es de 1,35 voltios y presenta una resistencia interna inferior a la de la pila de Leclanché. Su voltaje es tan estable que se emplea como una referencia secundaria de voltaje. Su superior rendimiento queda claramente expuesto en la Figura 9.

CUADRO SINOPTICO

Evolución del potencial de una pila al paso de corriente



Tipos de pilas { Pilas primarias
Pilas secundarias o acumuladores
Pilas de combustible

Pilas primarias { Leclanché o pila seca
Manganeso-alkalina
Mercurio

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º Critique la frase "Un sistema por el cual circula corriente se comporta reversiblemente si su $\eta = 0$ ".

Respuesta: Es una frase evidentemente falsa por varias razones. Si se entiende reversible termodinámicamente esta reversibilidad es el transcurso de infinitos estados de equilibrio en un tiempo infinito, por tanto, no puede existir paso neto de corriente.

Si la reversibilidad es entendida en sentido electroquímico, si $\eta = 0$ será electroquímicamente reversible, pero sin olvidar que cuando menos el paso de una corriente por una disolución de resistencia R origina un desprendimiento de calor (Ley de Joule), que transforma el fenómeno en irreversible.

2.º ¿Por qué la f.e.m. de una pila disminuye cuando ésta proporciona corriente?

Respuesta: El potencial de la pila será $E_p - E_a$.

En el cátodo, al paso de la corriente, el potencial será $E_c^i = E_c^{eq} + \eta_c$, siendo $\eta_c < 0$.

En el ánodo, al paso de la corriente, el potencial será $E_a^i = E_a^{eq} + \eta_a$, siendo $\eta_a > 0$.

3.º En una pila ¿pueden ser η_c y η_a diferentes?

Respuesta: Evidentemente, puesto que pertenecen a procesos electroquímicos distintos.

4.º ¿Es cierta la frase: "Por una pila en la que circula corriente, la densidad de corriente es idéntica en cada electrodo"?

Respuesta: No, es falsa. Lo que es idéntico es la intensidad de corriente (no la densidad de corriente) que circula en cada electrodo cumpliendo:

$$i_1 \cdot A_1 = i_2 \cdot A_2$$

5.º Comente la Figura 5, indicando qué representa la pendiente de los tramos lineales y el hecho de que las curvas partan del mismo punto. ¿Qué indican los tramos no lineales iniciales?

Respuesta: Lógicamente, la pendiente del tramo lineal representa el valor de la resistencia interna de la pila, que es más elevada en el sistema 2 que en el 1. El hecho de partir del mismo punto (potencial de equilibrio) indica que debe tratarse, probablemente, del mismo sistema.

Los tramos no lineales iniciales indican la parte de la gráfica regida por el proceso de transferencia, que obviamente se manifiesta para densidades de corriente poco elevadas, en relación con aquellos en que aparece el dominio de la resistencia.

6.º Defina en una pila: rendimiento teórico, rendimiento de voltaje, rendimiento farádico y rendimiento total.

Respuesta: Rendimiento teórico $\epsilon_t = -\frac{nFE_{\text{te}}}{\Delta H}$, es la relación entre la energía libre y la entalpía del sistema.

Rendimiento voltaje $\epsilon_v = \frac{E}{E_{\text{te}}}$ relación entre el voltaje de la pila en funcionamiento y el voltaje a circuito abierto.

Rendimiento farádico: un sistema posee rendimiento farádico unidad cuando los reactivos se convierten totalmente en productos, no existen otras reacciones diferentes a las de la pila.

Rendimiento total: producto de $\epsilon_t \cdot \epsilon_v \cdot \epsilon_f$.

EXAMEN

(Se acompaña para que sirva de ejercicio a los alumnos)

Tema: Relación corriente-potencial en una pila en funcionamiento

1.º ¿Cómo influye la aparición de un sobrevoltaje en la diferencia de potencial necesaria para efectuar una electrólisis y en la fuerza electromotriz de una pila?

Respuesta: Puesto que para una electrólisis la diferencia de potencial necesaria para que el proceso se produzca (en sistemas reversibles) está dada por la expresión:

$$E_{\text{rev}} = E_2^{\text{eq}} - E_1^{\text{eq}}$$

la aparición de un sobrevoltaje originará que la diferencia de potencial necesaria sea:

$$\begin{aligned} E_2 &= E_2^{\text{eq}} + \eta_2 & E_1 &= E_1^{\text{eq}} + \eta_1 \\ V &= E_2 - E_1 = E_{\text{rev}} + (\eta_2 - \eta_1) \end{aligned}$$

y teniendo en cuenta que $\eta_2 > 0$ y $\eta_1 < 0$, la aparición del sobrevoltaje origina que la diferencia de potencial necesaria para producir la electrólisis sea más elevada.

Por el contrario en una pila:

$$V = E_2 - E_1 = (E_2^{\text{eq}} - E_1^{\text{eq}}) + (\eta_1 - \eta_2)$$

y puesto que $\eta_2 > 0$ y $\eta_1 < 0$, la aparición del sobrevoltaje origina una disminución en la fuerza electromotriz de la pila.

2.º ¿Cuál será la relación E vs. I para una pila en la que $i_{a,s} = i_{c,s} = \infty$, $i_{d,s} = i_{d,e} = \infty$ y R (resistencia interna) $\neq 0$?

Respuesta: Puesto que si $i_a = \infty$ el sobrevoltaje de transferencia es cero, si $i_c = \infty$ el de difusión también lo es; la fuerza electromotriz de la pila sólo está regida por la resistencia interna, es decir:

$$V = E_{\text{rev}} - IR$$

3.º De los sistemas indicados a continuación, ¿cuál escogería para la fabricación de una pila? ¿Por qué? Indicar orden de mejor a peor.

- 1.º $i_{o,c} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ amp/cm}^2$ $i_{o,a} > 1 \text{ amp/cm}^2$ $i_{L,c} = 1 \text{ amp/cm}^2$ $i_{L,a} = 1 \text{ amp/cm}^2$
 2.º $i_{o,c} = 10^{-3} \text{ amp/cm}^2$ $i_{o,a} > 1 \text{ amp/cm}^2$ $i_{L,c} = 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$ $i_{L,a} = 1 \text{ amp/cm}^2$
 3.º $i_{o,c} = 10^{-3} \text{ amp/cm}^2$ $i_{o,a} = 10^{-2} \text{ amp/cm}^2$ $i_{L,c} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ amp/cm}^2$ $i_{L,a} = 1 \text{ amp/cm}^2$

Respuesta: Puesto que un sistema está regido por el proceso lento, el orden será lógicamente: 1, 3 y 2.

4.º ¿Se podrá obtener de una pila, en algún caso extremo, una densidad de corriente superior a la menor densidad de corriente límite de difusión que presentan los electrodos?

Respuesta: No, ya que el proceso limitativo, difusión, no puede transcurrir a velocidad superior a la impuesta por la corriente límite de difusión.

5.º ¿Puede tener un sistema electroquímico un rendimiento intrínseco máximo $\left(\epsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H}\right)$ superior al 100 %?

Respuesta: Sí, con tal que $\Delta G > \Delta H$ y puesto que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ como $\Delta G < 0$ $\Delta H < 0$, cualquier sistema en el que $\Delta S > 0$ tendría un $\epsilon > 100\%$.

6.º En una pila el rendimiento voltaje (relación E/E_{eq}) ¿dependerá de la intensidad que en cada momento proporcione la pila, o será una magnitud característica de la pila independiente de las condiciones de trabajo?

Respuesta: Puesto que E depende de la aparición del sobrevoltaje es, lógicamente, dependiente de la intensidad que en cada momento circula por la pila.

7.º ¿Cuál será el potencial de una pila en la que el cátodo se comporta reversiblemente ($\eta_{\text{cátodo}} = 0$) y el ánodo no, y la intensidad de corriente que circula coincide con el valor de la densidad de corriente límite de difusión?

Respuesta: El potencial será 0 ya que cuando $i_c = i_{L,c}$ $\eta \rightarrow +\infty$ y los potenciales de cátodo y ánodo se igualan.

8.º ¿Por qué la potencia proporcionada por una pila es cero cuando el sistema trabaja a un rendimiento de voltaje del 100 % ó del 0 %.

Respuesta: Cuando $\epsilon_v = 100\%$ el potencial de la pila corresponde al del equilibrio del sistema para el que $I \rightarrow 0$ y, por tanto, $W = I \cdot E = 0$.

Cuando $\epsilon_v = 0\%$ el potencial de la pila es 0 y la potencia también.

TEMA V

PILAS Y ACUMULADORES (Continuación)

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Idénticas a las de la lección anterior.

INTRODUCCION

En esta lección continuamos el estudio de los diferentes tipos de pilas, haciendo mención de las pilas de combustible y de su importancia en el contexto energético actual.

PILAS SECUNDARIAS

Como ya indicábamos en la lección anterior, las pilas secundarias (normalmente dispuestas en baterías) difieren de las primarias únicamente en su capacidad de recargarse al hacer pasar una corriente en sentido contrario al proporcionado por la pila.

Por ello, todas las reacciones, electródicas o no, que ocurran en estas pilas deben ser reversibles, por lo que, en realidad, existen pocos sistemas capaces de cumplir esta condición, siendo ellas las bases de los acumuladores comerciales.

De todos es conocido el amplio uso de los acumuladores, siendo interesante señalar que la potencia almacenada en todos los acumuladores de plomo utilizados en los coches puede suponer, con facilidad, el 1 % de toda la capacidad de potencia eléctrica nacional.

CARACTERISTICAS DE LOS ACUMULADORES

Aunque para un acumulador los conceptos de rendimiento y potencia son idénticos a los indicados para pilas primarias, su especial comportamiento exige definir otras magnitudes o características que ayuden a describir su comportamiento. Así, por ejemplo, como muchos de ellos son utilizados para proporcionar potencia en sistemas que se desplazan, es muy importante conocer la potencia que es capaz de suministrar el sistema por unidad de peso o de volumen.

Es por ello por lo que haremos mención de tres características importantes en un acumulador: a) Densidad de almacenamiento de electricidad, b) Densidad de energía y c) Potencia por unidad de peso.

a) Densidad de almacenamiento de electricidad. Este parámetro indica la cantidad de electricidad que se puede obtener de una sustancia por unidad de peso cuando experimenta una reacción electroquímica.

Teniendo en cuenta que un equivalente de una sustancia capaz de reaccionar electroquímicamente proporciona 96.500 coulombios, se cumplirá que:

$$PM = nF$$

PM = peso molecular; n = número de electrones que intervienen en la reacción, por lo que:

$$\text{Densidad de almacenamiento} = \frac{96.500 \cdot n}{PM} \text{ coul} \cdot \text{Kg}^{-1}$$

Suele expresarse también en amp.hora.kg⁻¹

b) Densidad de energía. Este parámetro expresa la energía que puede ser extraída de un sistema por unidad de peso, y evidentemente será:

$$\text{Densidad de energía} = \text{Densidad de electricidad} \cdot \text{d.d.p. célula.}$$

Puesto que la diferencia de potencial de la pila varía con la corriente, existirá una densidad de energía máxima dada por:

$$\text{Densidad máxima} = \frac{96.500 \cdot n \cdot E_{\text{eq}}}{PM} \text{ coul} \cdot \text{volt} \cdot \text{Kg}^{-1} = \frac{26,8 \cdot n \cdot E_{\text{eq}}}{PM} \text{ Kwh} \cdot \text{Kg}^{-1},$$

siendo E_{eq} = potencial reversible de la sustancia que experimenta la reacción.

Las densidades reales de las células son muy inferiores a las proporcionadas por la expresión anterior.

c) Potencia por unidad de peso. Como su nombre indica representa la potencia que es capaz de suministrar el acumulador por unidad de peso del mismo y su valor aumenta inicialmente con la corriente para disminuir posteriormente, según indica la Figura 7 de la lección anterior.

d) Rendimiento práctico de una batería. Este tipo de rendimiento puede ser definido de dos modos. El rendimiento en amp.hora indica la relación entre la cantidad de electricidad proporcionada en la descarga y la necesaria para efectuar la carga completa.

El rendimiento en vatios-hora es la relación entre la energía proporcionada en la descarga y la necesaria para efectuar la carga.

Así, teniendo en cuenta los requerimientos que debe reunir un acumulador, podríamos establecer como características que debe poseer el sistema, las siguientes:

a) La reacción de la pila debe poseer una diferencia de potencial reversible lo más elevada posible.

b) En la reacción electroquímica global se debe intercambiar el mayor número de electrones posible.

c) Los reactivos deben tener peso molecular mínimo.

d) El valor de la i_0 del sistema debe ser muy elevado (al menos del orden del mA.cm⁻²).

e) La estructura de los electrodos y de la célula debe ser tal que se obtengan resistencias internas muy bajas y corrientes límites de difusión elevadas.

f) Sistema de construcción de escaso tamaño y peso.

g) Reactivos y productos altamente insolubles (para evitar la difusión de uno a otro electrodo y que la pila se autodescargue cuando está cargada).

ACUMULADOR DE PLOMO

A pesar del gran desarrollo experimentado por otros sistemas de almacenamiento de electricidad, el acumulador de plomo es, con mucho, el más común de todos.

Aunque su principio básico de funcionamiento no ha cambiado, las mejoras técnicas experimentales lo hacen muy diferente al sistema inicial introducido por Planté en 1859.

Básicamente, consiste en dos electrodos, uno de Pb y otro de PbO₂, sumergidos en una disolución de SO₄H₂.

Aunque las reacciones que tienen lugar no están definitivamente aclaradas, los procesos básicos son (cuando la pila está produciendo corriente):

En el cátodo (polo positivo):



En el ánodo:



debido a la insolubilidad del SO₄Pb éste se deposita sobre el electrodo cuando se forma.

La reacción global en la descarga será pues:

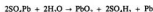


con un potencial a circuito abierto de 2,04 voltios.

Como se observa en la reacción anterior, cuando la descarga tiene lugar disminuye la concentración del SO₄H₂ en el electrolito, ya que se consume ácido y se forma agua.

Cuando la célula se conecta a una fuente externa y se produce un paso de corriente en sentido contrario (proceso de carga del acumulador), en los electrodos se regeneran Pb y PbO₂ a partir del SO₄Pb depositado, por lo que aparecen en su estado y posición iniciales.

La reacción de carga es:



Entre los procesos secundarios que pueden ocurrir durante la carga de una pila de este tipo se encuentra la electrólisis del agua, liberándose O₂ y H₂ en los electrodos en los que se están formando PbO₂ y Pb, respectivamente.

La extensión en que ocurren estas reacciones depende de las condiciones de carga y aumenta cuando la pila está prácticamente cargada. Esta electrólisis origina un consumo de agua del acumulador y la necesidad de que existan orificios de ventilación.

Con esta pila pueden obtenerse densidades de corriente relativamente altas durante la descarga, y resiste pasos de corriente muy elevados durante cierto tiempo sin sufrir deterioro (el consumo del motor de arranque de un automóvil es bastante elevado).

La densidad de energía del acumulador de plomo por peso total de la pila es 0,18 kWh.kg⁻¹ teórico que se reduce a un 0,022 ó 0,026 kWh.kg⁻¹ práctico.

El rendimiento en amp.hora es cercano al 90 %, mientras que el de watio-hora es de un 75 a 80 %.

La vida de un acumulador de plomo depende principalmente del modo en que ha sido tratado, pero aun en las mejores condiciones operatorias su duración es definida.

Entre las causas del deterioro de una batería de plomo está el hecho de que el sulfato de plomo no es idealmente insoluble, por lo que, aunque en pequeña extensión, existirá la reacción:



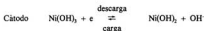
Si la batería se mantiene en estado descargado, o a media carga, durante cierto tiempo, el sulfato de plomo que se está disolviendo y recristalizando, según la reacción anterior, experimenta un cambio físico en su estructura, transformándose los cristales pequeños en cristales de gran tamaño. En este estado, cuando la pila está siendo recargada, el sulfato no toma parte con facilidad en la reacción de electroquímica, por lo que la batería "no acepta carga". Este proceso es conocido como sulfatación del acumulador.

ACUMULADOR DE NIQUEL-CADMIO

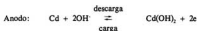
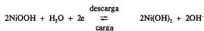
El primer acumulador de este tipo apareció en 1900 y a partir de esa fecha se han desarrollado numerosos tipos conocidos genéricamente como baterías alcalinas de níquel-cadmio, ya que el electrolito es alcalino.

Al igual que en la batería de plomo, las reacciones químicas que ocurren en este acumulador durante la carga y descarga son muy complejas y sujetas a controversias.

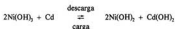
Cuando la pila está descargada, los materiales activos son hidróxido de níquel en el polo positivo e hidróxido de cadmio en el negativo. Cuando la célula se carga, el hidróxido de níquel se oxida y el hidróxido de cadmio se reduce, según las reacciones:



que otros autores expresan como:



siendo la reacción global:



Todos los hidróxidos, así como el cadmio, son insolubles en el electrolito (disolución del 21 % en peso de KOH), por lo que los procesos de carga y descarga no producen ningún cambio físico.

Durante el proceso de carga también ocurre la electrólisis del agua en forma idéntica a lo que sucedía en el acumulador de plomo, especialmente en el estado próximo a la carga completa.

Puesto que el hidróxido potásico no participa en la reacción, su volumen puede ser más pequeño que el empleado en el acumulador de plomo, ya que sólo necesita estar presente en la cantidad necesaria para proporcionar un medio de transporte de electricidad.

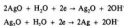
Un inconveniente presentado por esta batería es la carbonatación del hidróxido por el CO_2 , por lo que el diseño de la célula evita la circulación de aire en los orificios de ventilación.

El voltaje de la pila es 1,2 voltios y pueden ser cargadas a velocidad superior a la de plomo sin daño para ellas.

ACUMULADOR DE PLATA-ZINC

Este tipo de baterías fueron desarrolladas durante la Segunda Guerra Mundial y, actualmente, se emplean siempre que se requieren fuentes de potencia de poco peso, ya que poseen una densidad de energía de $0,1 \text{ kWh.kg}^{-1}$. Sin embargo, su principal inconveniente es el de aceptar pocos ciclos de carga.

El material activo en el cátodo (polo positivo) es peróxido de plata, que en la descarga experimenta la reacción:



El material activo en el ánodo (polo negativo) es zinc, que en la descarga se transforma en:



La reacción global durante la primera parte de la descarga es:



con un voltaje de 1,85 voltios.

Durante la segunda parte la reacción es:



con un voltaje de 1,59 voltios.

El electrólito es disolución saturada de KOH y al no intervenir en la reacción, la cantidad necesaria es la suficiente para permitir el transporte eléctrico.

El rendimiento en amp. hora es del 90 al 95 % y en watt. hora del 80 al 85 %, bajo condiciones normales.

PILAS DE COMBUSTIBLE

Se define así, como hemos visto en la lección anterior, a una pila a la que se le suministra desde una fuente exterior los reactivos (combustible) necesarios para la reacción electroquímica. De esta forma, una pila de combustible puede, teóricamente, funcionar de forma ininterrumpida.

El principio de funcionamiento de estas pilas se conoce desde hace bastante tiempo, ya que en 1839 Grove obtuvo la primera célula capaz de producir energía a partir de los reactivos H_2 y O_2 . La primera patente es del año 1888 y fue realizada por Mond y Langer.

Aunque el desarrollo de las pilas de combustible ha sido enorme en estos últimos años, no parece posible, en principio, que sean capaces de eliminar los sistemas productores de potencia eléctrica en cantidades elevadas (centrales térmicas o nucleares). Sin embargo, las perspectivas, dentro de la zona de producción eléctrica de baja potencia, son enormes, ya que su rendimiento es superior al 50 %.

Básicamente, una pila de combustible consiste en dos electrodos, sobre los que se experimenta una reacción redox, siendo el sistema que se oxida conocido con el nombre de combustible; el oxidante es siempre, por razones fáciles de comprender, el oxígeno del aire.

De esta forma, en una pila de combustible se produce un verdadero proceso de combustión, de tal modo que entre los electrodos aparece una diferencia de potencial capaz de producir corriente.

El ejemplo más simple de este tipo de células es la de hidrógeno-oxígeno, en la que la reacción global es simplemente:



Puesto que el proceso catódico es siempre la reducción del O_2 , esta reacción tiene un interés especial en las pilas de combustible.

La reacción global en medio ácido es:



y en medio básico:



Estas reacciones poseen el gran inconveniente de presentar una i_0 extremadamente pequeña, 10^{10} amp.cm⁻², sobre electrodos normales, por lo que contribuyen considerablemente al sobrevoltaje total de la pila. Por ello, la investigación de electrocatalizadores que presenten valores de i_0 más elevados es fundamental para el desarrollo de este tipo de sistemas.

Puesto que puede elegirse entre O_2 puro y aire como oxidantes, la selección de uno u otro dependerá de diferentes causas. Así, el aire tiene la ventaja obvia de su libre accesibilidad y economía, pero presenta la desventaja de que su pequeño contenido en O_2 exige el empleo de grandes células y

bombas de aspiración; además, uno de los componentes del aire, el CO_2 , es inaceptable para muchos electrólitos empleados en las pilas de combustible, por lo que debe ser eliminado, lo que, evidentemente, aumenta el coste del sistema.

La elección del O_2 puro exige el aporte de este reactivo de algún sistema de almacenamiento, líquido o gaseoso, con el consiguiente aumento de peso y encarecimiento.

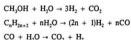
Como combustible se suele emplear H_2 o algún otro compuesto orgánico, que o bien lo produzca en el seno del reactor o bien experimente una reacción de oxidación con un valor de i_0 conveniente.

Aunque el H_2 , desde un punto de vista electroquímico, presenta grandes ventajas, su elevado precio y los problemas inherentes a su almacenamiento hace que no suela ser utilizado en algunos sistemas.

Como alternativa existe, según hemos dicho anteriormente, la de producirlo "in situ" de algún otro compuesto barato y fácil de almacenar (preferiblemente como líquido).

Así, aunque el metanol y algunos hidrocarburos saturados pueden emplearse directamente como oxidantes, diferentes problemas técnicos hacen que sea preferible obtener hidrógeno de ellos para oxidarlo posteriormente.

Así, mezclando metanol o el hidrocarburo con vapor de agua a temperatura elevada y sobre un catalizador conveniente, ocurren las reacciones:



puediéndose separar el CO_2 obtenido con facilidad.

Otros sistemas utilizan como combustible gas natural, CO, hidracina, alcoholes, hidrocarburos, etcétera.

Los electrólitos utilizados son de diferentes tipos. Así, algunas células emplean disoluciones concentradas de ácidos o bases, trabajando a temperaturas comprendidas entre 0 y 250°C. Para pilas que trabajen a temperatura superior se emplean electrólitos fundidos, obtenidos a partir de mezclas de carbonatos de litio, sodio y potasio, pudiendo trabajar entre 500 y 750°C.

Otro tipo de electrólito usado, aunque en modo ligeramente diferente, es el constituido por una membrana de cambio iónico. Este tipo de electrólito fue utilizado en la pila de combustible H_2 - O_2 empleada por el satélite Gemini y está constituido por una membrana de polietileno con grupos de ácido sulfónico (Figura 1).

Los electrodos de la pila de combustible, en forma análoga a las pilas estudiadas anteriormente, tienen tres funciones principales:

- Actuar como sistemas conductores de electrones.
- Proporcionar una interfase entre el combustible o el oxidante y el electrólito.
- Proporcionar la actividad catalítica necesaria para disminuir el sobrevoltaje.

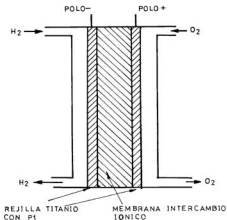


Figura 1. Pila de hidrógeno-oxígeno empleada en el satélite Gemini.

Además de ello, los electrodos deben contribuir a la fortaleza mecánica del sistema.

El electrodo empleado normalmente es de tipo poroso, en orden a aumentar la densidad de corriente máxima del sistema.

Este aumento es debido no solamente a que la estructura porosa presenta una mayor superficie que la estructura plana, sino fundamentalmente a que cuando se emplean combustibles gaseosos se forma una interfase en la que están presentes tres fases, Figura 2, y la presencia del menisco origina unos valores del espesor del menisco menores de 10^{-6} cm., por lo que la corriente límite de difusión aumenta extraordinariamente.

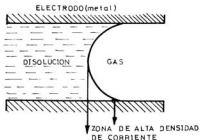


Figura 2. Interfase metal-disolución-gas en un electrodo poroso.

Sin embargo, si el espesor del menisco es demasiado pequeño y la reacción que ocurre es, por ejemplo, la reducción del H_2 , los iones H_3O^+ que difunden hacia el seno de la disolución, no podrán hacerlo rápidamente debido a la pequeña sección implicada en el menisco, por lo que la corriente límite de difusión disminuirá.

Si el espesor del menisco es demasiado grande, el espesor de la zona de difusión es entonces comparable a la de un electrodo plano, por lo que las corrientes obtenidas serán del mismo orden.

Por todo ello, las corrientes más altas se obtendrán en una zona particular del menisco (Figura 3). Queda claro, por tanto, que un electrodo poroso es tan activo porque permite conseguir corrientes de difusión muy elevadas. Sin embargo, debemos señalar que en la zona interna del poro, donde no existe menisco, la reacción se produce a una velocidad mucho más lenta, por lo que la obtención de una estructura adecuada es fundamental para el logro de una pila de combustible de rendimiento elevado.

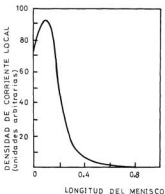


Figura 3. Densidad de corriente vs. longitud del menisco.

Uno de los electrocatalizadores más efectivos es el platino, pero su elevado precio lo hace poco utilizable, por ello, las investigaciones se dirigen en el sentido de encontrar un sustituto de éste en las pilas de combustible, con el fin de hacerlas competitivas económicamente.

TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Normalmente, las pilas de combustible se clasifican según el rango de temperatura en el que trabajan. De este modo podríamos agrupar a las pilas en:

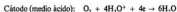
- Pilas de temperatura baja.
- Pilas de temperatura media.
- Pilas de temperatura alta.

PILAS DE COMBUSTIBLE DE TEMPERATURA BAJA

Se encuentran en este grupo las pilas que trabajan por debajo de aproximadamente 100°C.

Entre ellas podríamos citar la de hidrógeno-oxígeno (empleada en el proyecto Gemini) ya mencionada, la de hidracina y la de metanol. La pila de hidrógeno puede funcionar directamente con hidrógeno puro o con hidrógeno producido por "cracking" de amoníaco o por "reforming" de hidrocarburos o metanol con vapor de agua.

Las reacciones existentes son:



La temperatura de operación es 40-60°C y el potencial reversible, 1,2 voltios. Su rendimiento a 125 m amp.cm⁻² es del 50 % y puede proporcionar agua potable. Su inconveniente es que el electrocatalizador (Pt finamente dividido) la hace antieconómica, presentando el cátodo un elevado sobrevoltaje.

PILAS DE COMBUSTIBLE DE TEMPERATURA MEDIA

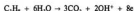
Este grupo de pilas trabajan en el rango de temperatura de 100-250°C, empleando electrólitos acuosos concentrados y presiones elevadas.

De entre estas células destaca la de Bacon, cuya pila alcanzó, en 1959, una potencia superior a 5 kW. En esencia, es una pila hidrógeno oxígeno trabajando a temperatura elevada (200°C 50 atm.). El ánodo era de níquel poroso y el cátodo, de una aleación níquel-litio. El electrólito era KOH al 30 %.

La batería que llevaba el satélite Apolo estaba construida de 30 pilas de un modelo Bacon mejorado (Pratt-Whiney-Aircraft) a una presión de 2 atm., con una potencia de 560 a 1.400 watts. y voltajes de 31 a 27 volts, siendo el agua producida utilizada por los astronautas para beber.

Otro tipo de pilas emplean hidrocarburos saturados, que pueden ser oxidados a velocidades convenientes entre 80 y 150°C.

Así, la pila de combustible de propano, con reacción global anódica:



posee una densidad de potencia de 0,1 watt. cm⁻², siendo el electrólito PO₄H₃ concentrado.

PILAS DE TEMPERATURA ALTA

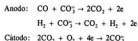
Son pilas que operan en el rango de 500°C y pueden ser divididas, a su vez, en dos grupos: a) Pilas que utilizan un electrólito fundido, y b) Pilas que emplean un electrólito sólido.

Como combustible utilizan hidrógeno, hidrocarburos, gas natural y CO.

Así, por ejemplo, en la pila de gas natural, y debido a que el metano es muy inactivo, la oxidación directa presenta un sobrepotencial demasiado elevado, por lo que el proceso se lleva a cabo indirectamente por "reforming", haciéndolo reaccionar con vapor de agua sobre catalizador de níquel, proceso que puede llevarse a cabo externamente (lo que permite a la célula trabajar sólo a 500°C) o internamente (lo que necesita una temperatura de célula de 750°C) y en el que se obtiene una mezcla de H₂ y CO.

El electrolito es una masa fundida de MgO, CO₃K₂, CO₃Na₂ y CO₃Li₂, estando constituido el ánodo por Ni poroso y el cátodo por plata dividida.

Los reactivos en el cátodo son CO₂ y aire y las reacciones de la célula:



Puede alcanzar niveles de potencia de 0,1 watt. cm⁻² y una densidad de corriente de 25 m amp.cm⁻² a 0,8 voltios.

CUADRO SINOPTICO

Pilas secundarias: Acumuladores

Característica fundamental: Reacciones reversibles

Características básicas { Densidad almacenamiento electricidad
Densidad de energía
Potencia
Rendimiento práctico de carga

Tipos generales { Plomo
Níquel-Cadmio
Plata-Zinc

Pilas de combustible

Característica fundamental: Almacenamiento externo de reactivos

Tipos { Temperatura baja, H₂-O₂, hidracina-O₂
Temperatura media
Temperatura alta

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1.º Puesto que la densidad de energía de una especie está expresada en función de su potencial reversible, ¿qué significado tiene la densidad de energía de un electrodo reversible?

Respuesta: Evidentemente, es una cantidad ficticia que depende del electrodo de referencia elegido arbitrariamente; expresa la capacidad de un electrodo si se acopla al electrodo de hidrógeno. Proporciona, por tanto, una base de comparación para diferentes sustancias.

2.º Calcular la densidad de energía máxima kWh. kg⁻¹ de los siguientes sistemas: Li/li⁺ -3,04 voltios, Na/Na⁺ -2,71 voltios.

Respuesta:

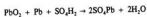
$$D = \frac{26,8 \cdot n \cdot E_{\text{red}}}{PM}$$

$$\text{Li/Li}^+ \quad D = \frac{26,8 \times 1 \times 3,04}{PM_{\text{Li}}} = 11,76 \text{ kWh} \cdot \text{Kg}^{-1}$$

$$\text{Na/Na}^+ \quad D = \frac{26,8 \times 1 \times 2,71}{PM_{\text{Na}}} = 3,16 \text{ kWh} \cdot \text{Kg}^{-1}$$

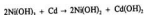
3.º Como usted sabe, la densidad del electrolito es una medida del estado de la carga del acumulador de plomo. ¿Podría efectuarse una medida análoga en el de níquel-cadmio?

Respuesta: No. En el caso del acumulador de plomo, el electrolito participa directamente en la reacción:



produciéndose agua al mismo tiempo, por lo que la densidad del sulfúrico disminuirá al progresar la descarga de la batería.

Sin embargo, en el acumulador de níquel-cadmio la reacción de descarga es:



no participando el electrolito (KOH) en la reacción, por lo que su densidad no variará.

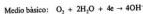
4.º ¿Qué sucedería a un acumulador de plomo, si los electrodos estuvieran contaminados por platino?

Respuesta: Puesto que el platino presenta un bajo sobrevoltaje de hidrógeno y oxígeno, una vez descargada la batería no se volvería a cargar, puesto que sólo se efectuarían las reacciones:



5.º Reacciones del oxígeno en una pila de combustible. Este sistema ¿constituye el cátodo o el ánodo?

Respuesta: El proceso es siempre la reducción catódica del O_2 y, por tanto, las reacciones serán:



El sistema constituye el cátodo, siendo el electrodo positivo de la pila.

EXAMEN

(Se acompaña para que sirva de ejercicio a los alumnos)

Tema: Tipos de pilas de combustible

1.º Definir densidad de almacenamiento de electricidad y densidad de energía.

Respuesta: Densidad de almacenamiento de electricidad es la cantidad de electricidad que se puede obtener de una sustancia por unidad de peso cuando ésta experimenta una reacción electroquímica.

Densidad de energía es la energía que puede ser extraída por unidad de peso.

Densidad de energía = Densidad de almacenamiento x d.d.p. pila

$$= \frac{96.500xn}{PM} E$$

2.º ¿Cómo se explica que el rendimiento en amp. hora de un acumulador de plomo sea cercano al 90 %, mientras que el de watos hora sólo esté comprendido entre un 75 % y un 80 %?

Respuesta: A que durante la carga de la batería la diferencia de potencial que debe ser aplicada es elevada, debido a la aparición de sobrevoltajes.

3.º ¿Por qué no ocurre la reacción $H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2$ sobre el electrodo de plomo con más facilidad que la de $SO_4Pb + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$? Datos: E_0 de $Pb/SO_4Pb/SO_4^{2-} = -0,35$ voltios. Para la descarga de hidrógeno sobre electrodo de plomo, $\log i_0 = -11,3$.

Respuesta: Aunque si no existiera sobrevoltaje, la reacción $H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2$ debería producirse con mayor facilidad que la $SO_4Pb + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$ por el valor del potencial (se supone a los dos sistemas en las condiciones tipo), el bajísimo valor de i_0 ($\log i_0 = -11,3$) indica la aparición de un sobre voltaje muy elevado al menor paso de corriente: $i = i_0 e^{-\beta\eta F/RT}$, por lo que no se produce en forma apreciable la descarga de hidrógeno.

4.º ¿Por qué si en un electrodo poroso el espesor del menisco es inferior al de la zona de difusión la corriente límite aumenta?

Respuesta: Admitiendo, en primera aproximación, que las ecuaciones para la difusión plana son aplicables, la corriente límite es inversamente proporcional al espesor de la zona de difusión; si el

espesor del menisco es inferior a la zona de difusión, evidentemente, la corriente límite de difusión será más elevada.

5.º ¿Qué reacciones tienen lugar en la descarga del acumulador de plomo? Especificar reacción anódica y catódica.

Respuesta: En el cátodo (polo positivo):



En el ánodo (polo negativo):



Reacción total:

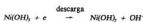


6.º ¿Qué mejora presenta un electrodo poroso frente a uno convencional liso?

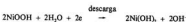
Respuesta: Aumenta extraordinariamente la densidad de corriente límite de difusión del sistema. Este hecho está causado no solamente por presentar una mayor área real en relación con el área geométrica, sino, fundamentalmente, a la disminución del parámetro δ , anchura de la zona de difusión, debido al pequeño espesor del menisco. Para mayor aclaración ver la Figura 2 y párrafos correspondientes.

7.º ¿Qué reacciones tienen lugar en la descarga del acumulador níquel-cadmio. Especificar reacción anódica y catódica, reacción global y signo de cada electrodo.

Respuesta: Cátodo (polo positivo):



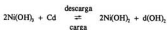
o



Ánodo (polo negativo):



Reacción global (admitiendo la primera reacción indicada para el cátodo):



TEMA VI

PRINCIPIOS BASICOS DE INVESTIGACION ELECTRODICA EXPERIMENTAL

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

P. Delahay, *New Instrumental methods in Electrochemistry*. Ed. Interscience.

R. N. Adams, *Electrochemistry at solids electrodes*. Ed. M. Dekker.

J. Heyrovsky, *Principles of Polarography*. Ed Academic.

B. Damaskin, *The principles of current methods for the study of electrochemical reactions*. Ed. McGraw.

INTRODUCCION

En esta última lección tratamos, en forma breve y elemental, las diferentes técnicas de investigación electroquímica, apuntando solamente las características fundamentales de los métodos, ya que un estudio profundo del tema exigiría el empleo, como mínimo, de todo el espacio que hemos dedicado al estudio de la cinética electroquímica.

PRINCIPIOS BASICOS DE INVESTIGACION ELECTRODICA EXPERIMENTAL

Como en cualquier estudio cinético, la investigación del mecanismo del proceso electrodródico está basada en la determinación de la dependencia de la velocidad de los parámetros: concentración, temperatura, fuerza iónica, etc.

La velocidad de reacción para procesos electrodródicos está representada por la densidad de corriente y, además, fuertemente influenciada por el sobrepotencial debido, como ya hemos visto, a la variación de la energía de activación con este factor.

Como consecuencia, los métodos experimentales empleados frecuentemente, se basan en la determinación de la curva corriente-potencial y en el estudio de los diferentes parámetros, orden de reacción, pendiente de Tafel, etc., que son posibles de deducir de ella.

Las técnicas empleadas varían, dependiendo de dos factores:

- 1) Si la variación impuesta es el potencial o la intensidad de corriente, la variable medida es la intensidad de corriente o el potencial.
- 2) Si la medida se efectúa cuando el sistema ha alcanzado el estado estacionario o antes de alcanzar esta situación.

TECNICAS EMPLEADAS EN EL ESTUDIO DE MECANISMOS ELECTRODICOS

Todos los métodos actuales utilizados en cinética electrodródica se basan en perturbar al sistema electrodródico, apartándolo de su estado de equilibrio, y medir o estudiar su respuesta (estacionaria o no). Por ello, y clasificando los métodos en función del tipo de perturbación (podríamos haber escogido cualquier otro criterio), podemos hacer los siguientes grupos:

- 1.º Desplazamiento del potencial de su valor reversible.
- 2.º Aplicación de una corriente o de una carga.

- 3.º Cambios en la concentración de especies participantes en el mecanismo electródico.
- 4.º Variación de área en los electrodos.
- 5.º Variación en la presión o temperatura del sistema.
- 6.º Excitación de estados electrónicos del electrodo o de la disolución.
- 7.º Alteración de la distribución isotópica entre reactivos y productos.

La respuesta del sistema suele estar medida en términos de potencial electródico o del valor de la corriente o carga, exceptuando el último método, que exige la medida de la velocidad de intercambio isotópico.

Casi todos los trabajos electroquímicos efectuados se han hecho empleando las técnicas 1.ª y 2.ª, lo que no es en modo alguno sorprendente, en vista de la relación existente entre corriente y voltaje y la cinética del proceso electródico.

El número total de métodos empleados sobrepasa la treintena, y para dar una ligera idea de los tipos existentes incluimos la Tabla I, en la que sólo se mencionan los métodos en los que la perturbación la origina el potencial, es decir, métodos a potencial controlado.

TABLA I.—METODOS CON POTENCIAL CONTROLADO









Programas de potencial	Amplitud	Variable medida	Nombre	Variante	Observaciones
$E = a \sin(\omega t + \rho)$	pequeña	$i(t)$	Impedancia farádica		Inves. Cinética electroquímica
$E = a \sin(\omega t + \rho)$ ω elevado $\rightarrow 2\pi \cdot 10^6$	pequeña	$i(t), E$	Rectificación farádica	con determinación de armónicos	Inves. Cinética $k_{max} \cdot 10^6$ cm/seg Analítico
$E = a \sin(\omega t + \rho)$ $E = kt$	pequeña grande	$i(E)$	Polarografía con tensión alterna superpuesta		Inves. Cinética y analítico
$E = kt$ y formas combinadas: diente de sierra, triángulo simétrico, asimétrico, trapezoidal, etc.	grande	$i(E)$	Cronoamperometría lineal Polarografía, polarografía oscilográfica. Voltametría cíclica (diente de sierra, triangular simétrica, etc.) voltametría por resolución	Corriente superpuesta	Todos cinéticos y analíticos, k^0 del orden de 10^{-2} a 10^6
Pulso 	grande	$i(t)$ i/kt	Salto potencioestático cronocoulometría		Inves. Cinética
Pulsos múltiples 	Cualquiera	$i(t)$	Método M.P.P. "Múltiple potencio-dinámico"		Utilizada con electrodo sólido. Analítico
Señal cuadrada 	Cualquiera	$i(t)$	Cronoamperometría cíclica		Inves. Cinética $k_{max} \cdot 10^6$

TABLA I—METODOS CON POTENCIAL CONTROLADO (continuación)

Señal cuadrada $E = E_0 + kt$	Pequeña grande	$I(E)$	Polarografía con onda cuadrada		Análisis
Señal cuadrada + $E = kt$	Grande Grande	$I(E)$	Método de Kalousek	2 modos de funcionamiento	Análisis y cinético
Pulsos en escalera 	cualquiera	$I(E)$	"Staircase voltametry"		Análisis
Señal cuadrada en escalera 	cualquiera	$I(E)$	Voltametría de onda cuadrada "square wave voltametry"		Análisis
Saltos de amplitud de E creciente 	Variable	$I(E)$	Polarografía impulsional	Modo derivado con inversión de la polarización y cinético	Análisis. Análisis cinético
Pulso seguido de variación $E = kt$ 	Grande Grande	$I(E)$	Voltametría cíclica con salto inicial de potencial y barrido de potencial: salto variación lineal	Derivado del método de Kemula "anodic stripping" asociado con método coulombiaco	Análisis (más cuantitativo que la voltametría) cinético
Doble pulso 	Grande Grande E_1 fija y grande E_2 variable	$I(E)$ $I(kt)$ $I(kt)$	Doble pulso potencioestático cronocoulometría a doble pulso Sin nombre genérico		Cinético Cinético Análisis y Cinético

La clasificación se ha efectuado basándonos en la forma del programa de potencial aplicado. La columna amplitud da idea, cualitativa, como es lógico, de la intensidad de la perturbación. Igualmente, indicamos las posibilidades cinéticas y analíticas del método.

SISTEMAS DE DOS Y TRES ELECTRODOS

En los sistemas de dos electrodos, la corriente o el potencial son aplicados a través del electrodo de referencia y el de trabajo, tal como se indica en la Figura 1.

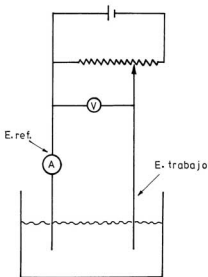


Figura 1. Esquema elemental de un circuito con dos electrodos.

Aunque el electrodo de referencia suele escogerse de alto grado de no polarizabilidad, el paso de densidades de corriente elevadas provoca la aparición, en este electrodo, de un sobrevoltaje que, evidentemente, desvirtúa la utilización del electrodo como referencia.

Aparte de ello, y debido a la resistencia eléctrica presentada por la disolución, la diferencia de potencial empleado no se aplica toda a la interfase del electrodo de trabajo, sino que existe una pérdida óhmica a lo largo de la disolución, que origina que el voltaje real existente en la interfase sea inferior al voltaje aplicado según:

$$E_{\text{real}} = E_{\text{ap}} - IR$$

Por todo ello, es más conveniente utilizar un sistema de tres electrodos, contraelectrodo o electrodo auxiliar, electrodo de referencia y electrodo de trabajo, por medio del cual se evita la polarización del electrodo de referencia, ya que por él no pasa corriente, Figura 2, puesto que el voltímetro empleado en la lectura debe tener una impedancia de entrada muy elevada.

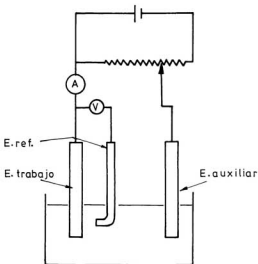


Figura 2. Esquema elemental de un circuito con tres electrodos.

Para dar una idea de la importancia que puede tener la caída óhmica (caída que se produce en la resistencia comprendida entre electrodo de referencia y electrodo de trabajo) en los estudios electroquímicos, baste saber que para una resistencia de 100 ohms (valor corriente y poco elevado) y un paso de corriente de 1 mA, se origina un error en el conocimiento del potencial aplicado en la interfase del electrodo de trabajo de 100 mv, lo que supone la determinación de potenciales con un error por defecto del 10 %.

Por ello, y también debido a los problemas que presenta la resistencia del electrolito en el empleo de técnicas rápidas, se tiende a abandonar los sistemas de dos electrodos, en los estudios sobre cinética electroquímica, por los de tres electrodos.

MEDIDAS EN ESTADO ESTACIONARIO

En orden a determinar la relación $i-\eta$ o la $i-E$ en estado estacionario se pueden utilizar dos métodos diferentes.

El primero de ellos, o método potencioestático, implica la imposición de un potencial E constante y la medida de la intensidad resultante en estado estacionario.

El segundo, o método galvanostático, supone la imposición de una corriente constante y la lectura del potencial resultante con respecto a un electrodo de referencia.

En cualquiera de los dos casos, el conocimiento del valor del potencial de equilibrio es requisito indispensable para el cálculo del sobrevoltaje.

Una fuente de error en este tipo de medida es la caída óhmica existente entre el extremo del electrodo de referencia y el electrodo de trabajo y que no puede ser compensada en los sistemas potencioestáticos ordinarios. Para reducir este error, el electrodo de referencia se provee de un capilar fino, que se coloca cerca del electrodo de trabajo, aunque nunca a distancia inferior a tres veces su diámetro para evitar perturbaciones en el campo eléctrico, que podrían alterar la distribución del potencial en las proximidades del electrodo.

Entre las medidas en estado estacionario suelen incluirse las polarográficas, que en estricto concepto debieran incluirse entre los métodos no estacionarios, ya que el potencial varía con el tiempo. Sin embargo, esta variación es lo suficientemente lenta como para poder admitir que el sistema alcanza el estado estacionario en el transcurso de la medida.

Los circuitos, técnicas y modos de empleo pueden encontrarse en algunas de las referencias citadas.

MÉTODOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO

A partir del estudio de la evolución de un sistema hacia el estado estacionario, puede obtenerse gran cantidad de información acerca de la cinética y del mecanismo de los procesos electroquímicos.

Este tipo de métodos reciben también el nombre de métodos transitorios, empleado frecuentemente en algunos textos.

Al igual que en la pregunta anterior, la obtención de la relación $i-E$ o $i-\eta$ puede hacerse a partir de un método potencioestático o galvanostático. En estas técnicas, la presencia de una caída óhmica en la disolución comprendida entre el electrodo de trabajo y el de referencia, puede ocasionar graves complicaciones, por lo que en la actualidad numerosos sistemas incorporan la posibilidad de eliminación aproximada de esta caída óhmica.

Como ejemplo de este tipo de técnicas, algo más complejas que las anteriores, describiremos muy breve y elementalmente una que suele ser muy empleada en los estudios cinéticos: la voltametría con barrido lineal de potencial.

En este método, el potencial del electrodo varía linealmente con el tiempo, con una relación que puede ser expresada por:

$$E = E_0 + vt$$

donde: E_0 , potencial inicial; v , velocidad de variación del potencial en Volt/seg, y t , tiempo.

La aplicación de este tipo de variación de potencial sobre la reacción:



y los resultados que ello conlleva pueden apreciarse en la Figura 3.

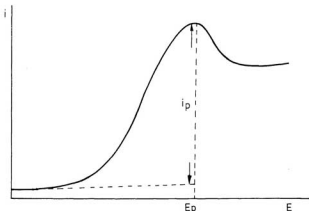


Figura 3. Curva I-E voltamétrica con barrido triangular simple.

Para un barrido suficientemente lento, las características de la curva corriente-potencial se aproximan a las obtenidas por las medidas en estado estacionario. Sin embargo, cuando v aumenta, las curvas sufren una variación, apareciendo un pico, que está producido por el efecto combinado de la difusión y el agotamiento de la especie activa en la interfase del electrodo.

Si la transferencia electrónica es lo suficientemente rápida como para mantener el equilibrio de Nernst en las proximidades del electrodo, proceso reversible, el valor máximo de corriente o corriente de pico, está expresado por:

$$I_p = 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot c_{\text{Ox}} \cdot v^{1/2}$$

en donde la temperatura es de 25 °C y D coeficiente de difusión para la especie Ox; n número de electrones transferidos, c_{Ox} concentración de Ox en el seno de la disolución y v velocidad de barrido del potencial.

Para este tipo de procesos, el potencial correspondiente al valor de la intensidad de pico o potencial de pico, está relacionado con el potencial de semionda polarográfico por:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0,029}{n}$$

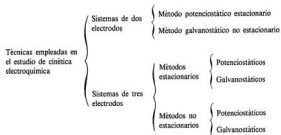
Si la reacción de transferencia es lenta comparada con la velocidad de barrido, las concentraciones de Ox y de R no se mantienen en los valores exigidos por la ley de Nernst, lo cual obliga a variar a la curva i-E, cumpliéndose ahora:

$$I_p = 3,01 \cdot n \cdot (\alpha n_0)^{1/2} D^{1/2} \cdot c_{ox} \cdot v^{1/2}$$

en donde α , coeficiente de transferencia; n_0 , número total de electrones intercambiados en la etapa lenta y en las etapas anteriores.

El sistema empleado por esta técnica es el descrito en la Figura 2, sustituyendo el sistema potenciométrico por un generador de señal triangular, y puede ser ampliado en cualquier texto de la especialidad.

CUADRO SINOPTICO





UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACION A DISTANCIA

P.V.P. 1.500 pts

Obra completa