

# UNIDAD 6

# Electrocatalisis

**Prof. Mario Rodriguez**

**c. e.: [mrodriguez@uncu.edu.ar](mailto:mrodriguez@uncu.edu.ar)**

# Introducción

La electrocatálisis es el estudio de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos tales como:

- Potencial eléctrico aplicado entre los electrodos.
- Concentración de los reactivos.
- Temperatura de reacción.

Si bien la catálisis se presenta en sistemas homogéneos o heterogéneos (catálisis homogénea y heterogénea, respectivamente). Este concepto se extiende hacia los sistemas que presenten una interfaz, ya sea sólido/líquido o sólido/gas.

En esta interfaz es donde ocurren las reacciones electroquímicas, concretamente, en la superficie del catalizador.

En general, en la superficie de un material los átomos tienen menor cantidad átomos vecinos en comparación con los que se encuentran en el interior. Esta condición provoca que las propiedades electrónicas y vibracionales en la superficie sean distintas a las del seno del material.

En conclusión, la función de las superficies electrocatalíticas es la de proveer un entorno energéticamente favorable para el desarrollo de la reacción.

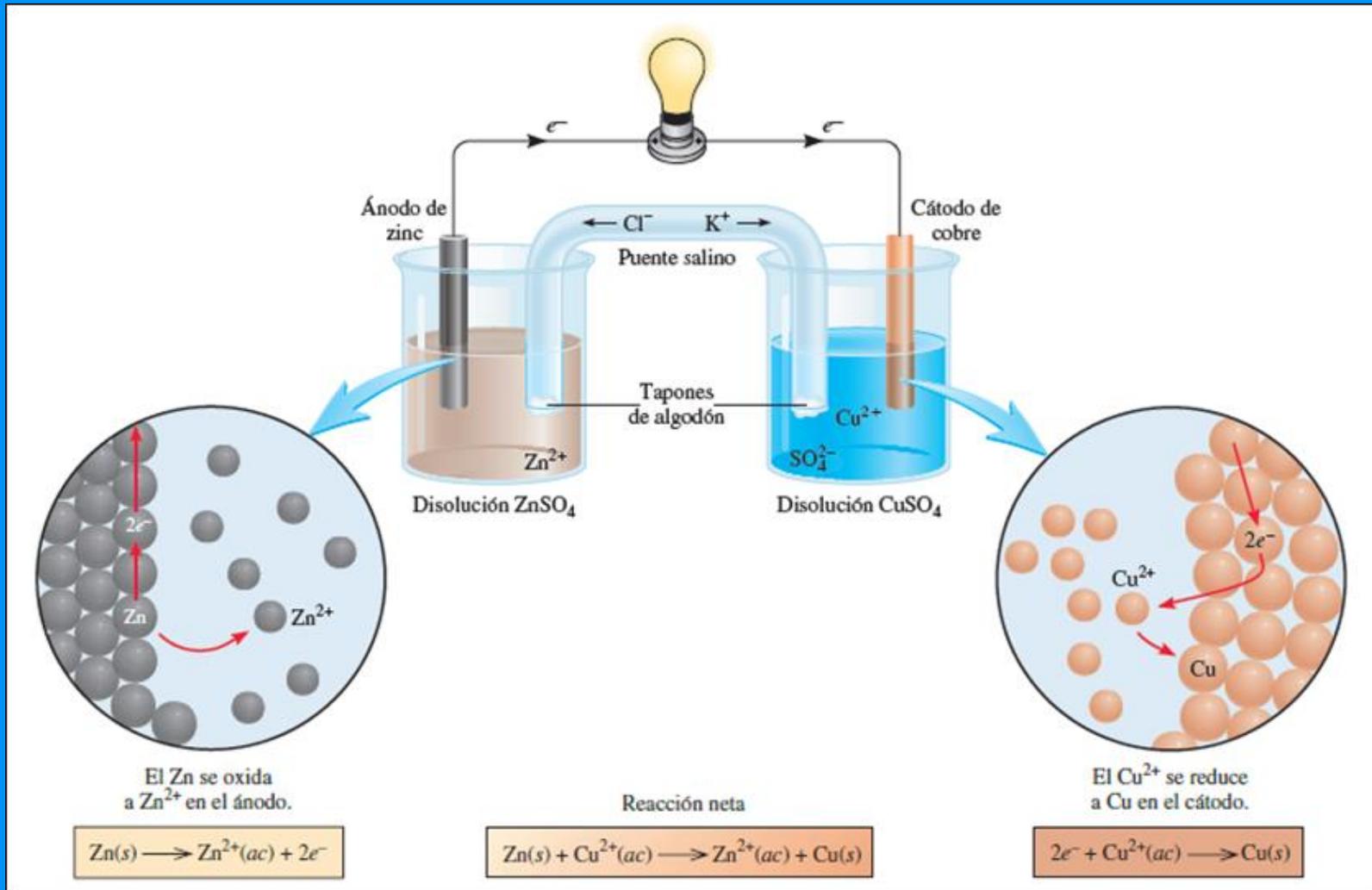
## ● Las celdas electroquímicas:

- Dos electrodos (diferencia de potencial)
- Una o más fases electrolíticas (electrolito).

Entre ambos electrodos existe una diferencia de potencial entre todas las fases. Además, entre cada una de las fases existe una diferencia de potencial, por ello, el efecto en conjunto de estas diferencias proporciona la diferencia de potencial entre los electrodos.

El potencial de la celda es igual a la suma de todos los potenciales que la componen, interpretando la misma como una conexión en serie de electrodos y electrolitos (fenómeno ocurre en una interfaz).

# ● Celda de Daniell



## ● **Materiales para celdas electroquímicas:**

Los componentes principales son: los electrodos y los electrolitos, ambos deben tener una buena conductividad eléctrica para disminuir las caídas de potencial. Aunque, la diferencia principal entre estos es el tipo de conductividad eléctrica que poseen:

**Iónica:** (electrolito), lo cual implica transporte de iones.

**Electrónica:** (electrodo), lo cual implica transporte de  $e^-$ .

Otra característica es el estado, que puede ser sólido o líquido,

*Tabla 1 – Tipos de materiales para electrodos y electrolitos.*

Electrodo		Electrolito	
Metales líquidos	l	Solución acuosa de sales, ácidos y bases	l
Metales sólidos	s	Electrolitos no-acuoso	l
Semiconductores	s	Semiconductores (cristal iónico)	s
-	-	Cristales iónicos	s
Supraconductores	s	Sales fundidas	l
Polímeros	s	Polímero	s
ELECTRONES		IONES	

En la Pila de Daniell (Figura 1) los electrodos son sólidos metálicos y los electrolitos son soluciones acuosas de sales.

## ● Interfaz electrodo-electrolito en equilibrio:

Los parámetros más importantes para el establecimiento de la interfaz son la carga,  $\sigma$ , y el potencial eléctrico,  $\phi$ , tanto si provienen del electrodo como del electrolito. Cuando estos parámetros no son medibles en forma directa, se relacionan a través de la capacitancia diferencial  $C$  (teórica o experimental), ecuación 1.

$$C = \frac{d\sigma}{d\phi} \quad (1)$$

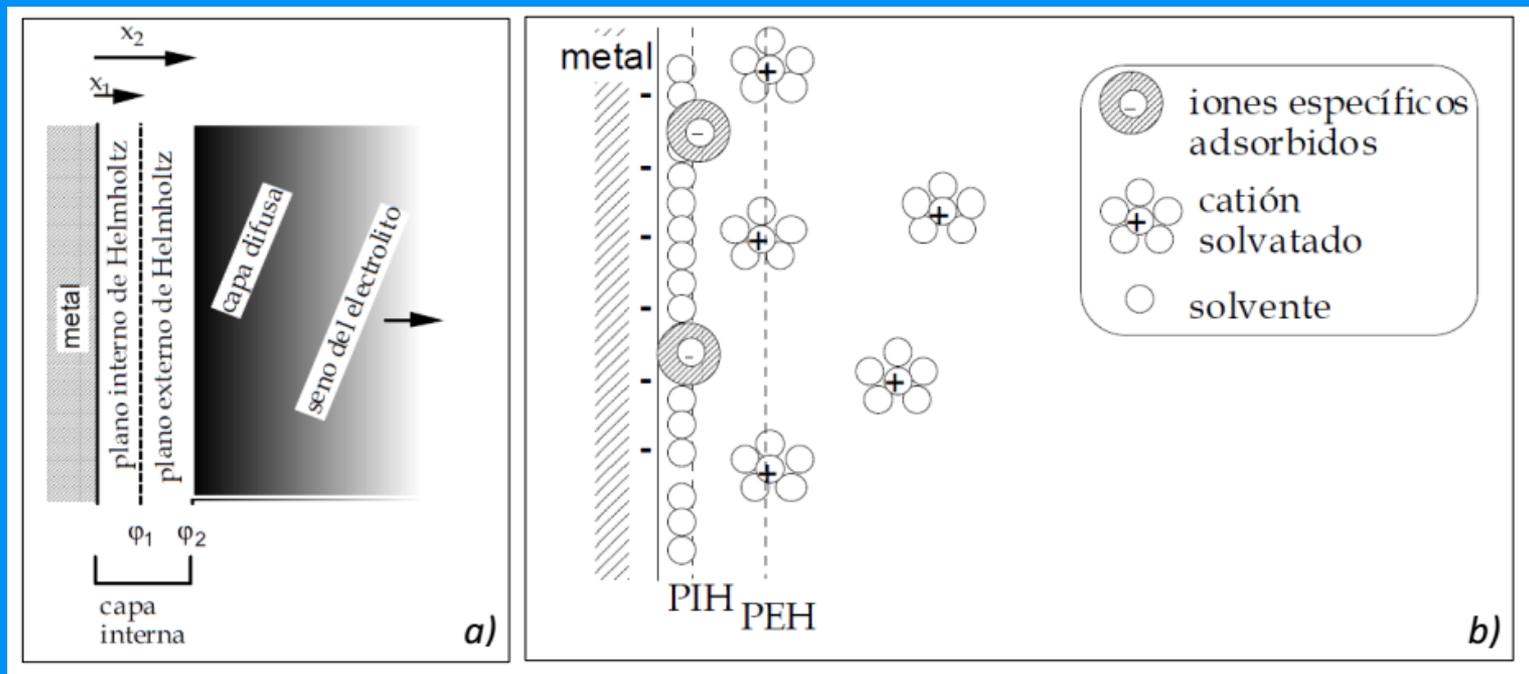
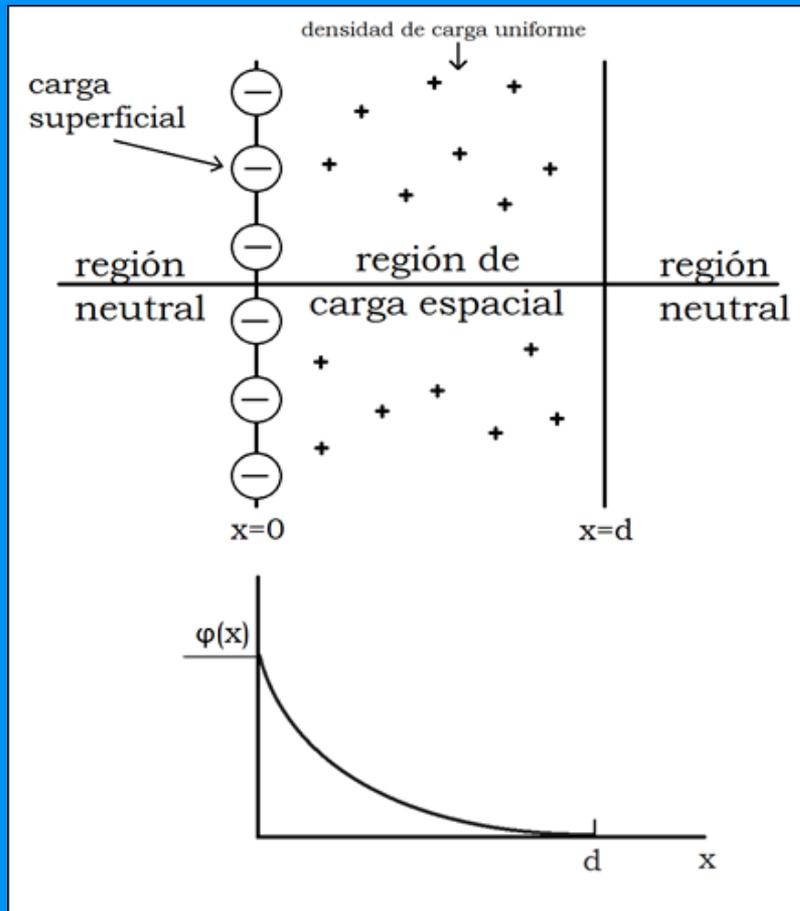


Figura 2. Representación de la interfaz metal-solución (a); Doble capa electroquímica (b).

La Figura 2.a, presenta un metal en contacto con un electrolyto poco concentrado. Entre la superficie del metal y el seno del electrolyto se forma una doble capa; capa de Helmholtz, constituida por un plano interno (PIH) y un plano externo (PEH) y una capa difusa.

La 2-b, muestra la delimitación de la capa de Helmholtz; PIH está formado por el solvente y los iones específicos adsorbidos junto a la superficie del metal y el PEH, se limita por los iones solvatados.

Un paso importante para describir la distribución de carga en una interfaz, es relacionar la dependencia del potencial eléctrico en función de la posición,  $x$ , respecto a dicha interfaz (válida para electrodo metálico-electrolito diluido, o semiconductor intrínseco con un electrolito concentrado).



*Figura 3. Potencial electrónico en la interfaz de un conductor iónico y electrónico.*

Basándose en la ecuación de Poisson, ecuación 2, se puede expresar a la densidad de carga como:

$$\sigma_{sc} = -\epsilon\epsilon_0 \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}^{L_D} = \epsilon\epsilon_0 \frac{\sinh\left(\frac{\varphi}{2}\right)}{4L_D} \quad (2)$$

donde:  $\sigma_{sc}$ , es la carga en la región de carga espacial;  $\epsilon$ , la constante dieléctrica y  $L_D$ , el espesor de la capa de carga espacial. Combinando las ec. (2) con la (1) se obtiene una expresión para la capacitancia en la región de carga espacial ecuación 3.

$$C_{sc} = \epsilon\epsilon_0 \frac{\cosh\left(\frac{\varphi}{2}\right)}{L_D} = \left( \frac{(2|z|^2 e^2 c_0 \pi)^{\frac{1}{2}}}{k_B T} \right) \cosh\left(\frac{|z|e\varphi}{2k_B T}\right) \quad (3)$$

donde:  $k_B$ , la constante de Boltzmann; T, temperatura; z, número de carga.

Según Ec. (3), la capacitancia posee un mínimo cuando  $\varphi = 0$ , esto se reafirma con resultados experimentales para las interfaces anteriormente mencionadas: metal/electrolito diluido (Figura 4-a) y semiconductor intrínseco/electrolito concentrado (Figura 4-b).

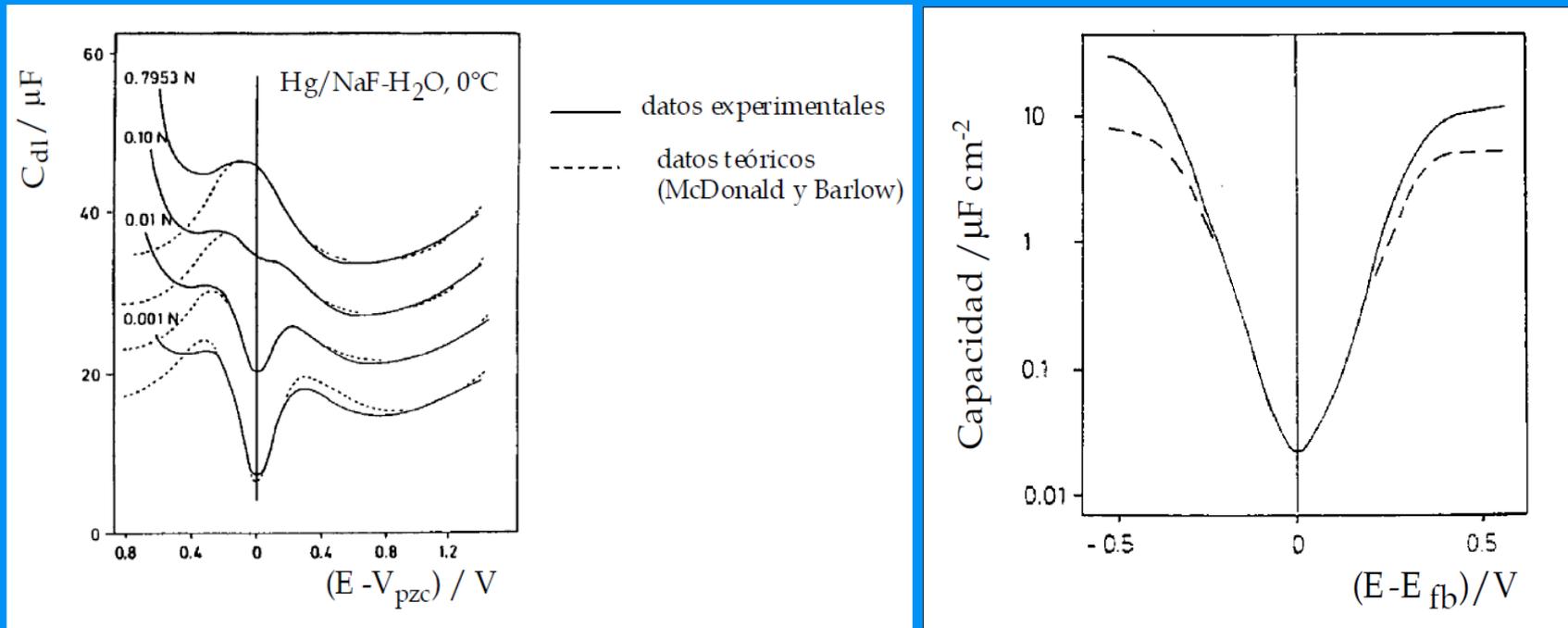


Figura 4. (a) Capacitancia en la interfaz Hg-NaF a distintas concentraciones (se desplazaron las curvas para mayor claridad); (b) Capacitancia de un electrodo de germanio intrínseco (i-Ge).

## ● Reacciones electroquímicas bajo condiciones de equilibrio

En este caso se tratarán dos formas de llegar a una expresión que describa una reacción electroquímica en equilibrio: la termodinámica (potencial químico-electroquímico) y la que se basa en el modelo del electrolito rédox en términos de los niveles de energía en la solución.

### Derivación termodinámica de la ecuación de Nernst

Se considerará la reacción electroquímica de un metal sumergido en un electrolito que contiene iones de éste metal, Fig. 1. Para una reacción en equilibrio, se cumple que los potenciales electroquímicos de un mismo componente,  $i$ , en las dos fases  $I$  (superficie del metal) y  $II$  (electrolito) son iguales (Ec.4)

$$\tilde{\mu}_i(I) = \tilde{\mu}_i(II) \quad (4)$$

Utilizando la definición de  $\mu$  se llega a la *Ec. 5*, en la cual se trata del mismo componente en las fases,

$$\begin{aligned} \mu_I^o + RT \ln a_I + zF\varphi_I &= \mu_{II}^o + RT \ln a_{II} + zF\varphi_{II} \\ \varphi_I - \varphi_{II} &= \frac{\mu_{II}^o - \mu_I^o}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{II}}{a_I} \end{aligned} \quad (5)$$

Se define al potencial de equilibrio  $E_{eq}$  de acuerdo a la (*Ec. 6*).

$$E_{eq} = \varphi_I - \varphi_{II} \quad (6) \quad \text{Luego, } E_{eq} \text{ estándar} \quad E_{eq}^o = \frac{\mu_{II}^o - \mu_I^o}{zF} \quad (7)$$

Sustituyendo las *Ecs. (6) y (7)* en la (*5*), considerando al metal en fase pura ( $a_I = 1$ ) y que  $z = n$ , se obtiene *Ec. 8*. Entonces, la ecuación de Nernst para un electrodo metal/ion metálico en la cual el  $E_{eq}$  depende de la actividad de los iones metálicos del electrodo queda:

$$E_{eq} = E_{eq}^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{II} \quad (8)$$

## Derivación usando el modelo de energía fluctuante

La ecuación de Nernst puede derivarse utilizando el modelo del electrolito en términos de niveles de energía, describiendo al cambio energético implicado en transferir un ion, desde el vacío a una solución acuosa, usando un ciclo termodinámico. Esto permitirá tratar la transferencia de  $e^-$  entre las dos fases.

Para un sistema redox en un electrolito acuoso:



donde: consideramos a  $M^{z+}_{(aq)}$  representa los estados electrónicos ocupados, mientras que  $M^{(z+1)+}$  representan los estados electrónicos que están vacantes. La diferencia entre ambos estados es un  $e^-$ .

La situación energética de los estados vacantes está dada por el trabajo obtenido al transferir un  $e^-$  desde el infinito a un estado donde se forme el ion  $M^{z+}$ . De forma similar, la posición energética de un estado ocupado está dada por el trabajo que es necesario para formar  $M^{(z+1)+}$  al transferir un  $e^-$  al infinito (o el trabajo obtenido al transferir un  $e^-$  desde el infinito a la posición de formación del  $M^{(z+1)+}$ ).

La situación energética de un sistema rédox puede representarse por curvas  $E_{pot}$  con la  $x$  del ion ligando-central, Figura 5. A partir de la distancia en la posición de equilibrio en el estado inicial  $x_o^i$ , el ion es capaz de alcanzar el punto  $x_t$  (distancia de transición), donde la configuración de la solvatación del ion reducido ( $M^{z+}$ ) y del ion oxidado ( $M^{(z+1)+}$ ) es idéntica, por lo tanto, también lo es su energía potencial.

Ahora, en  $x_t$ , es posible una transición electrónica con una subsecuente disminución de la  $E_{pot}$  del ion a su nueva  $x$  de equilibrio  $x_o^i$ . Entonces, los ligando son especies químicas que se unen al metal formando un complejo de coordinación más estable que el metal en solitario.

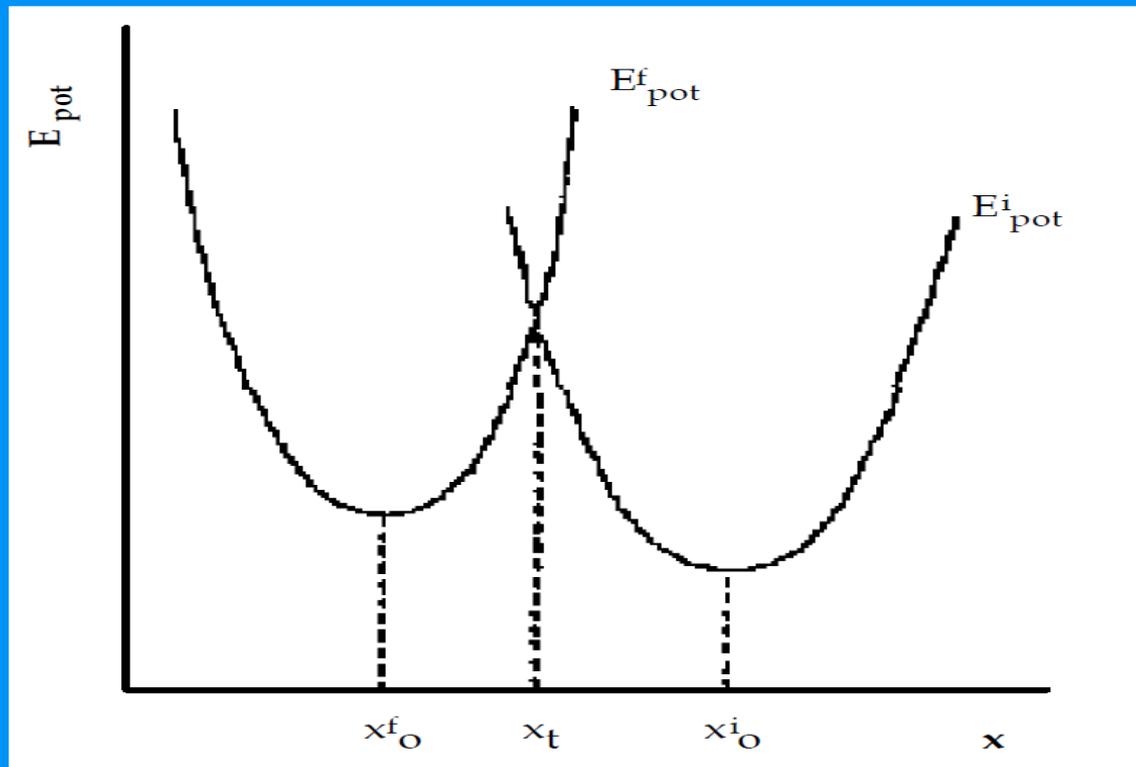


Figura 5. Curvas de energía potencial para una reacción en función de la distancia entre el ion central y el ligando

A los estados de equilibrio del ion oxidado se le asigna una energía  $E_{oxi}$  y al ion reducido  $E_{red}$ . Las fluctuaciones térmicas alrededor del estado fundamental y de los iones oxidados y reducidos pueden describirse por funciones Gaussianas con máximos en  $E_{oxi}$  y  $E_{red}$ , Fig. 6. Donde los estados correspondientes a las especies reducidas (estados ocupados) están descritos por la función  $D_{red}$  (curva "R") y los correspondientes a las especies oxidadas (estados vacantes) por  $D_{oxi}$  (curva "O").

Los máximos  $E_{oxi}$  y  $E_{red}$  están separados por una energía de valor  $2\lambda$ , donde  $\lambda$  es la energía de reorganización del solvente, parámetro característico de un sistema rédox.

Los máximos  $E_{oxi}$  y  $E_{red}$  están separados por una energía de valor  $2\lambda$ , donde  $\lambda$  es la energía de reorganización del solvente, parámetro característico de un sistema redox.

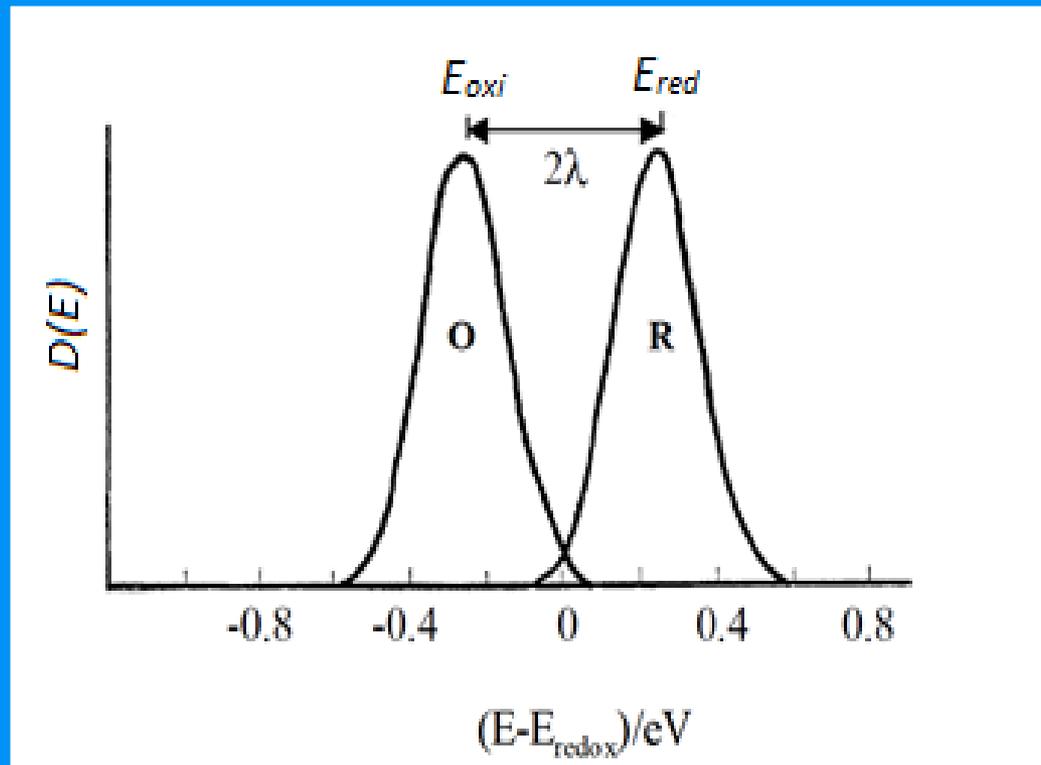


Figura 6. Función de distribución de los estados electrónicos en una solución redox

La energía donde las curvas se interceptan indica que el número de estados ocupados y vacantes es la misma. En el estado sólido, es esta energía lo que designa la posición del nivel de Fermi  $E_f$ , en este caso  $E_f^S$  para indicar que es de la solución.

Las expresiones para las funciones de distribución son: *Ec. 9* para.

$$D_{red}(E) = \left( \frac{1}{4\lambda k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\left( -\frac{(E - E_f^S + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right)} \quad (9)$$

$$D_{oxi}(E) = \left( \frac{1}{4\lambda k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\left( -\frac{(E - E_f^S + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right)} \quad (10)$$

El número de estados,  $N$ , se obtiene al multiplicar las expresiones anteriores por las concentraciones del sistema rédox. En las *Ecs.11 y 12* se obtienen los  $N_{red}$  y  $N_{oxi}$ , para el ion reducido de concentración  $c_{red}$  y el ion oxidado de concentración  $c_{oxi}$ , respectivamente.

$$N_{red} = c_{red} D_{red}(E) \quad (11)$$

$$N_{oxi} = c_{oxi} D_{oxi}(E) \quad (12)$$

Las expresiones de las *Ecs.9 a 12* describen tanto el equilibrio electrodo/electrolito rédox, como la cinética de transferencia de electrones sobre los electrodos metálicos y semiconductores.

E. Nerst, suponiendo la reacción



Tiene lugar en un electrodo inerte, sólo sirve como medio de intercambio de  $e^{-}$  ( $n=1$ ). El equilibrio entre ambas fases se describe por la igualdad de los niveles de Fermi en el electrodo ( $E_f^e$ ) y en la solución electrolítica ( $E_f^s$ ),

$$E_f^e = E_f^s$$

Dado que la posición del nivel de Fermi determina el potencial de electrodo,  $E_f = -eFE$ , y que la condición de equilibrio está dada por la igualdad anterior.

Las posiciones de equilibrio de los iones oxidados y reducidos están dadas por  $E_{ox}$  y  $E_{red}$ , respectivamente. Para una actividad igual (concentraciones) de los iones reducidos u oxidados la posición del nivel de Fermi en la solución está dada por  $E_f^S$ . Para cualquier concentración del sistema rédox, la condición siguiente debe satisfacerse (ecuación 13) en el nivel de Fermi de la solución

$$N_{ocup}(E_f^S) = N_{vac}(E_f^S) \quad (13)$$

Diciendo que  $\lambda = E_{oxi} - E_{f,eq}^S = E_{f,eq}^S - E_{red} = \frac{1}{2}(E_{oxi} - E_{red})$ , reemplazando en ciertos pasos y combinando las expresiones de las Ecs. 9 a 13 se llega a la Ec. 14.

$$\begin{aligned}
 c_{red} \left( \frac{1}{4\lambda k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\left( -\frac{(E_f^S - E_{red})^2}{4\lambda k_B T} \right)} &= c_{oxi} \left( \frac{1}{4\lambda k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\left( -\frac{(E_f^S - E_{oxi})^2}{4\lambda k_B T} \right)} \\
 \frac{c_{red}}{c_{oxi}} &= e^{\left( \frac{-(E_f^S - E_{oxi})^2 + (E_f^S - E_{red})^2}{4\lambda k_B T} \right)} \\
 \ln \frac{c_{red}}{c_{oxi}} &= \frac{2E_f^S(E_{oxi} - E_{red}) - [(E_{oxi})^2 - (E_{red})^2]}{4\lambda k_B T} \\
 &= \frac{2E_f^S(E_{oxi} - E_{red}) - (E_{oxi} + E_{red})(E_{oxi} - E_{red})}{4 \frac{1}{2} (E_{oxi} - E_{red}) k_B T} \\
 &= \frac{2E_f^S - (E_{oxi} + E_{red})}{2k_B T} \\
 k_B T \ln \frac{c_{red}}{c_{oxi}} &= E_f^S - \frac{(E_{oxi} + E_{red})}{2} = E_f^S - E_{f,eq}^S \\
 E_f^S &= E_{f,eq}^S + k_B T \ln \frac{c_{red}}{c_{oxi}}
 \end{aligned}$$

(14)

Utilizando la definición de  $E_f = -e^-FE$  (el número de  $e^- = 1$ ), la expresión anterior para ambos valores de Fermi y convirtiendo a cantidades molares, se obtiene la ecuación de Nernst (Ec.15). Esta describe la dependencia del potencial de equilibrio  $E_{eq}$  con la concentración  $R = k_B N_A$ , donde,  $N_A$  es el número de Avogadro.

$$E_{eq} = E^s + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{oxi}}{c_{red}} \quad (15)$$

Esta derivación demuestra que la descripción de un electrolito rédox en términos de niveles energéticos es compatible con la idea tradicional del equilibrio en una reacción electroquímica.

De hecho, esta descripción también es termodinámica, aunque a nivel microscópico. Generalmente, esto puede verse de la igualdad empleada entre el nivel de Fermi y el potencial electroquímico de los electrones ( $E_f = -eFE$ ).

A partir de lo anterior se concluye que, el uso de modelos microscópicos es capaz de explicar algunos fenómenos en electroquímica de una manera mucho más fácil que las descripciones termodinámicas macroscópicas.

## Forma general de la ecuación de Nernst

Las Ecs. 8 y 15 fueron deducidas para una interfaz metal/ion metálico, electrodo de primera clase o electrodo rédox. Dichas expresiones se pueden generalizar a un mayor número de casos, planteando una reacción genérica  $\nu_A A + \nu_B B + \dots = \nu_L L + \nu_M M + \dots + ne^-$ . Así, la ecuación de Nernst toma la forma de la *Ec.16*, la cual permite su aplicación a sistemas muy distintos que estén bajo condiciones de equilibrio.

$$E_{eq} = E^s + \frac{RT}{nF} \ln \prod a_i^{\nu_i}$$

(16)

## Escala de potencial

Los potenciales de los electrodos están dados con respecto a un punto de referencia, el más común es el electrodo estándar de hidrógeno.

El principal motivo por el que se usan los electrodos de referencia, está relacionado con la diferencia de potencial entre el electrodo y el electrolito no puede medirse directamente (cualquier dispositivo usado crea una nueva diferencia de potencial entre el dispositivo y el electrólito). Sin embargo, los valores resultados obtenidos son valores de potenciales relativos. Es decir, los potenciales no pueden expresarse en una escala absoluta.

Dado que el electrodo estándar de hidrógeno es el punto de referencia más común para potenciales electroquímicos, ha habido muchos intentos encontrar su valor respecto al vacío. Este tema ha sido revisado por Trassatti, quien recomendó a la comisión IUPAC para electroquímica  $E_{H^+/H_2}(abs) = (4,44 \pm 0,02)V$  a 298,15 K para el potencial del electrodo de hidrógeno estándar en solución acuosa con respecto al vacío. Este valor se basa, entre otros parámetros, en la función trabajo ( $\Phi$ ) del mercurio, la cual está afectada por un error de unos 20 *meV*. Dado que los valores de potenciales pueden medirse con más precisión, no es recomendable remplazar el electrodo estándar de hidrógeno. Sin embargo, esto permite correlacionar las escalas de energía con las escalas electroquímicas comunes.

La Figura 7, muestra a la izquierda, la escala electroquímica con el electrodo estándar de hidrógeno como referencia, con los valores de sistemas electroquímicos comunes. A la derecha la escala física en el vacío como estado de referencia. Los signos están invertidos con respecto uno del otro, mientras más baja la energía, más alto el potencial.

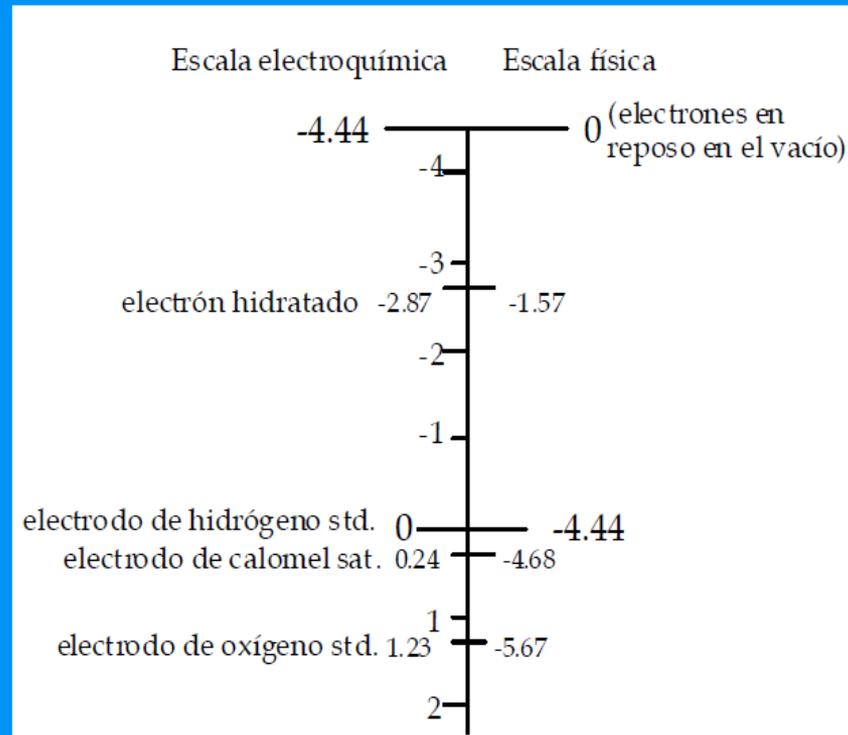


Figura 7. Comparación de la escala de potencial electroquímica y la escala de energía respecto al vacío

# ● La interfaz electrodo/electrólito bajo condiciones de reacción

## Potencial y distribución de carga en la interfaz

Para una reacción neta en una celda electroquímica, se tratará un proceso del electrodo de forma individual: un único electrodo con una reacción electroquímica. Para ello, se buscará la relación entre la corriente, que representa un parámetro de velocidad (velocidad de reacción) y el potencial del electrodo que representa un parámetro energético.

Debido a que la corriente en una celda electroquímica circula a través de ambos electrodos y el electrolito causa una caída de potencial, Figura 8, por lo que el potencial (voltaje) de la celda no es un parámetro adecuado para el análisis de una reacción particular. Por lo tanto, se referirá el potencial del electrodo a un electrodo de referencia, cuyo potencial no es influenciado por el flujo de corriente.

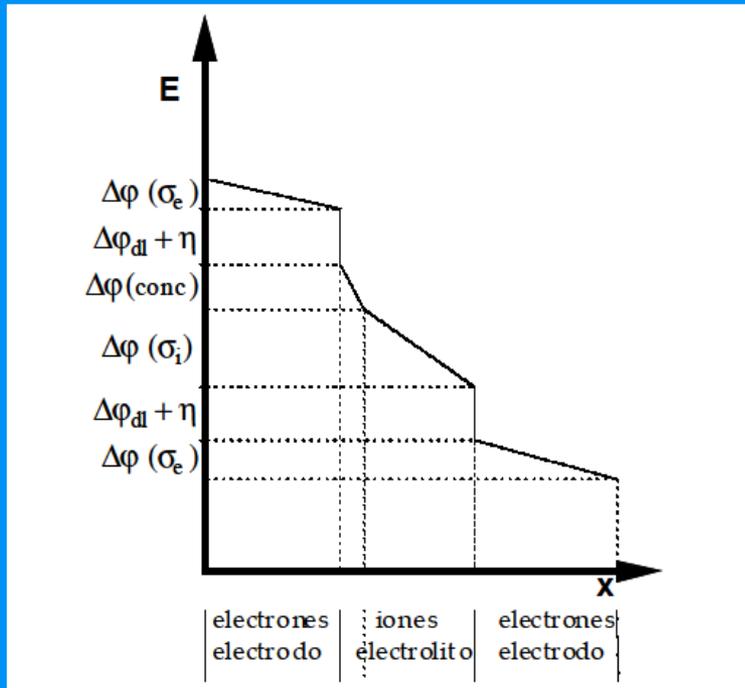


Figura 8. Representación de las caídas de potencial en una celda modelo

## Tipos de sobrepotenciales

En el equilibrio, se cumple que  $E = E_{eq}$ , y  $j = 0$ . Además, este equilibrio requiere una velocidad de reacción neta = 0. Pero en las condiciones de reacción  $E \neq E_{eq}$  y  $j \neq 0$ . Entonces, se define **sobrepotencial** como:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (17)$$

Se pueden agrupar en diferentes categorías de sobrepotencial:

- de transferencia de carga ( $\eta_{ct}$ ): la etapa de la transferencia de carga es el que determina la velocidad.
- de difusión ( $\eta_d$ ): la etapa del transporte de las especies reactivas (difusión cerca de la superficie), es la que determina la velocidad.

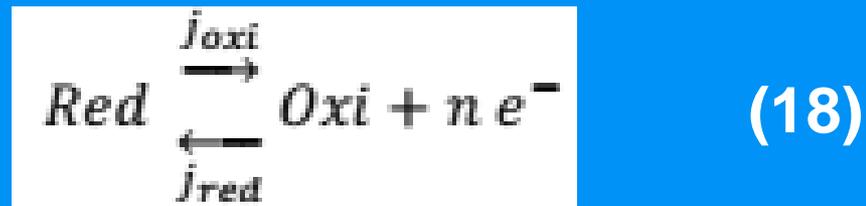
- de reacción ( $\eta_r$ ): la etapa de la reacción homogénea acoplada, que precede o sigue al paso de transferencia de carga, es la que determina la velocidad.
- de cristalización ( $\eta_{cr}$ ): cuando la supresión o inclusión de un átomo a una red cristalina es la etapa que determina la velocidad en una reacción de disolución o de depósito.

Pérdidas óhmicas ( $\eta_R$ ): cuando una caída de potencial en el electrólito, debido a su conductividad limitada, resulta en una caída de potencial adicional. Aunque este último no es un sobrepotencial en el sentido estricto, su conocimiento es importante para la evaluación (y/o corrección) de los sobrepotenciales de los datos experimentales.

El sobrepotencial total es la suma de los distintos sobrepotenciales,  $\eta = \eta_{ct} + \eta_d + \eta_r + \eta_{cr} + \dots$ .

Se profundizará acerca del sobrepotencial de transferencia de carga, parámetro base en electrocatálisis.

Entonces, considerando la reacción general de transferencia de carga (Ec. 18), en la que una especie “Red” es oxidada para formar la especie “Oxi” dando “ $n e^-$ ”, o que el componente “Oxi” sea reducido por “ $n e^-$ ” para formar “Red”.



donde:  $j_{oxi}$  y  $j_{red}$  son las densidades de corrientes parciales de la reacción de oxidación y de reducción, respectivamente.

## Ecuación de velocidad

Las densidades de corrientes son proporcionales a la velocidad de reacción y pueden escribirse en función de la constante de velocidad  $k$ , como en las Ecs. 19 y 20.

$$j_{oxi} = n F c_{red}^s k_{oxi} \quad (19)$$

$$j_{red} = n F c_{oxi}^s k_{red} \quad (20)$$

donde:  $c_{red}^s$  y  $c_{oxi}^s$ , son las concentraciones de las especies reducidas y oxidadas en la superficie del electrodo, respectivamente;  $k_{red}$  y  $k_{oxi}$ , son las constantes heterogéneas de velocidad de la reacción de reducción y de oxidación, respectivamente.

Asumiendo que el electrolito está muy concentrado, entonces, la caída de potencial del mismo ocurre en la capa de Helmholtz,  $\Delta\varphi = \Delta\varphi_H$ .

En base de a la teoría de transición, las constantes de velocidad se pueden expresar de la siguiente manera, Ecs. 21 y 22.

$$k_{oxi} = \frac{k_B T}{h} e^{\left( -\frac{\Delta G_{oxi}^{\ddagger}(\Delta\varphi)}{RT} \right)} \quad (21)$$

$$k_{red} = \frac{k_B T}{h} e^{\left( -\frac{\Delta G_{red}^{\ddagger}(\Delta\varphi)}{RT} \right)} \quad (22)$$

donde:  $\frac{k_B T}{h}$  es un factor de frecuencia;  $\Delta G_{oxi}^{\ddagger}$  y  $\Delta G_{red}^{\ddagger}$ ,  $E_a$  para las reacciones de oxidación y reducción, respectivamente, dadas por las Ecs. 23 y 24, respectivamente.

$$\Delta G_{oxi}^{\ddagger} = G^{\ddagger} - G_{oxi} \quad (23)$$

$$\Delta G_{red}^{\ddagger} = G^{\ddagger} - G_{red} \quad (24)$$

donde:  $G_{oxi}$  y  $G_{red}$ , son las energías libres de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente;  $G^{\ddagger}$ , es la energía libre del complejo activado. Estos parámetros son dependientes del potencial.

En la Figura 9, se ilustra la situación energética de los reactivos y productos, donde la energía libre del estado inicial es igual a la de las especies oxidadas  $G_i = G_{oxi}$ , y la energía libre del estado final es igual a la de las especies reducidas  $G_f = G_{oxi}$ .

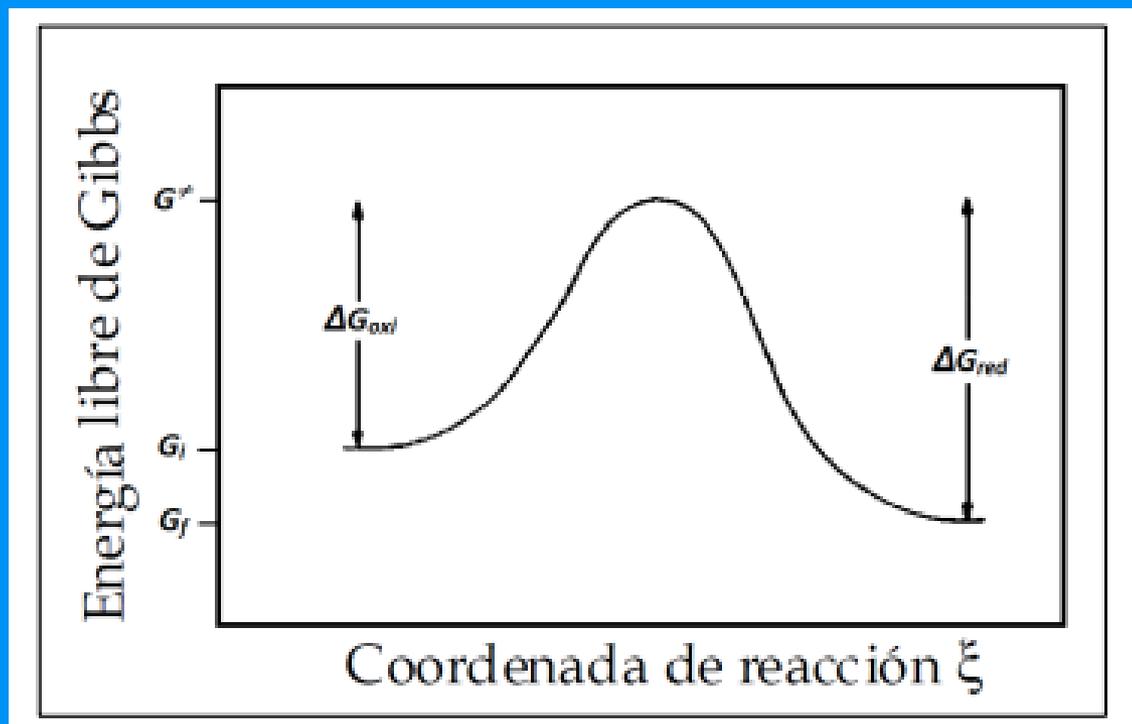


Figura 9. Cambio de la energía libre de Gibbs,  $G$ , en función de la coordenada de reacción  $\xi$ .

Las constantes de velocidad, en electroquímica, son una función que depende de la caída de potencial en la interfaz,  $\Delta\varphi$ , y consecuentemente del potencial del electrodo,  $E$ . Esto significa que, en una reacción electroquímica, la constante de velocidad de la reacción puede manipularse sólo con mover el potencial del electrodo.

La dependencia del potencial y la energía libre de activación de Gibbs para la reacción directa,  $\Delta G_{oxi}^{\ddagger}(E)$ , e inversa  $\Delta G_{red}^{\ddagger}(E)$ , está dada por las Ecs. 25 y 26, respectivamente.

$$\Delta G_{oxi}^{\ddagger}(E) = \Delta G_{oxi}^{\ddagger}(E_{eq}) - \alpha_a F(E - E_{eq}) \quad (25)$$

$$\Delta G_{red}^{\ddagger}(E) = \Delta G_{red}^{\ddagger}(E_{eq}) - \alpha_c F(E - E_{eq}) \quad (26)$$

donde:  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$ , Ecs. 27 y 28, son constantes denominadas “coeficiente de transferencia anódica” y “coeficiente de transferencia catódica”, respectivamente. Tienen valores  $0 \leq \alpha \leq 1$ . A cualquier potencial de electrodo dado,  $E$ , se cumple que la Ec. 29.

$$\alpha_a = -\frac{1}{nF} \frac{\partial [\Delta G_{oxi}^\ddagger(E=E_{eq})]}{\partial U} \quad (27)$$

$$\alpha_c = -\frac{1}{nF} \frac{\partial [\Delta G_{red}^\ddagger(E=E_{eq})]}{\partial U} \quad (28)$$

$$\alpha_a + \alpha_c = 1 \quad (29)$$

Antes de derivar las ecuaciones de velocidad finales se visualizará el efecto del potencial del electrodo sobre las energías libres de Gibbs cerca de la superficie del electrodo.

En la Figura 10, la curva violeta representa el cambio de energía libre de Gibbs desde el electrodo hacia el electrolito a cualquier potencial del electrodo. Si el potencial del electrodo cambia en  $\Delta\varphi$ , también lo hace la energía libre de Gibbs en una cantidad  $nF\Delta\varphi$  (curva verde). Por lo tanto, la curva total  $G(\xi)$  se desplaza a cada valor por  $nF\Delta\varphi$ , representado por la curva azul.

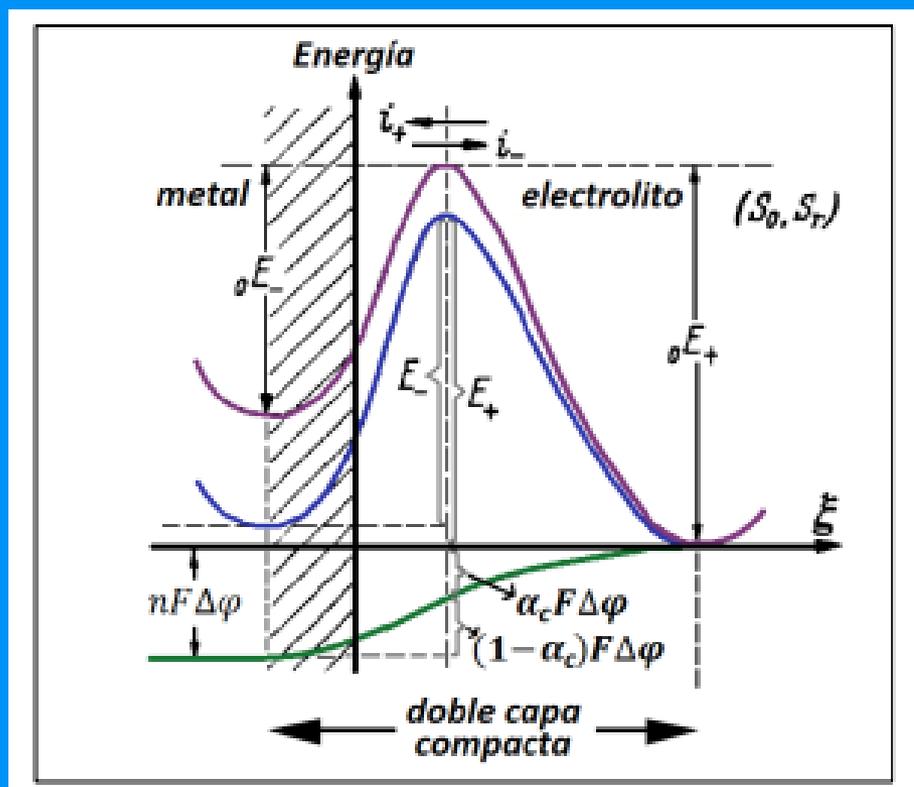


Figura 10. El efecto de la caída de potencial en la interfaz con la energía libre de Gibbs.

Aunque el potencial del electrodo tiene, en términos de su energía equivalente, un efecto total sobre la  $\Delta G$  de la reacción, sólo tiene una influencia parcial sobre la respectiva energía libre de activación  $\Delta G_{red}^\ddagger$ . Es decir, esta es **reducida** en  $nF\Delta\varphi - \alpha_a nF\Delta\varphi = (1 - \alpha_a)nF\Delta\varphi = \alpha_c nF\Delta\varphi$ , mientras que  $\Delta G_{oxi}^\ddagger$  es **incrementada** en  $\alpha_a nF\Delta\varphi$  (ésto se describe en las *Ecs. 25 y 26*). Los coeficientes de transferencia son característicos de una reacción determinada, pero pueden cambiar su valor según el material del electrodo, sólo si éste participa en la reacción o funciona como catalizador, afectando la barrera de energía de la reacción; dicho de otra forma, si deja de ser un electrodo inerte.

## Dependencia de la corriente con el potencial

La influencia del potencial del electrodo con las constantes de velocidad, *Ecs. 21 y 22*, pueden expresarse como las *Ecs. 30 y 31*, respectivamente.

$$k_{oxi} = k_{oxi}^o e^{\left(\frac{\alpha_a n F (E - E_{eq})}{RT}\right)} \quad (30)$$

$$k_{red} = k_{red}^o e^{\left(\frac{\alpha_c n F (E - E_{eq})}{RT}\right)} \quad (31)$$

con  $k_{oxi}^o$  y  $k_{red}^o$  definidas en las *Ecs. 32 y 33*.

$$k_{oxi}^o = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{\Delta G_{oxi}^\ddagger(E_{eq})}{RT}\right)} \quad (32)$$

$$k_{red}^o = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{\Delta G_{red}^\ddagger(E_{eq})}{RT}\right)} \quad (33)$$

Por condiciones de equilibrio  $\Delta G_{oxi}^\ddagger(E_{eq}) = \Delta G_{red}^\ddagger(E_{eq})$ , por lo tanto  $k_{oxi}^0 = k_{red}^0 = k^0$ . Sustituyendo las Ecs. 30 y 31 en las Ecs. 19 y 20 se obtienen las expresiones correspondientes de las densidades de corrientes parciales, Ecs. 34 y 35. Por convención la corriente de oxidación o anódica tiene signo positivo ( $j_{oxi} = j_+$ ) y la corriente de reducción o catódica tiene signo negativo ( $j_{red} = j_-$ ).

$$j_+ = n F c_{red}^s k^0 e^{\left(\frac{\alpha_a n F (E - E_{eq})}{RT}\right)} \quad (34)$$

$$j_- = n F c_{oxi}^s k^0 e^{\left(-\frac{\alpha_c n F (E - E_{eq})}{RT}\right)} \quad (35)$$

En el equilibrio  $E = E_{eq}$ , la corriente neta es cero, así que las velocidades de reacción anódica y catódica deben ser iguales,  $j_+ = |j_-| = j_o$ , donde  $j_o$ , es la densidad de corriente de intercambio. Los términos son iguales a la unidad, así que se puede reemplazar los términos pre-exponenciales por  $j_o$ , Ec. 36.

$$j_o = n F c_{red}^s k^o e^{(0)} = n F c_{red}^s k^o \quad (36)$$

Aplicando lo anterior en las Ecs 34 y 35, respectivamente y sustituyendo la diferencia de potenciales por el sobrepotencial (Ec. 17) se obtienen las Ecs 37 y 38, respectivamente.

Ecuaciones finales que expresan las densidades de corriente parciales.

$$j_+ = j_o e^{\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right)} \quad (37)$$

$$j_- = -j_o e^{\left(-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}\right)} \quad (38)$$

Sin embargo, no es posible medir la reacción en una sola dirección, esto aplica especialmente en electroquímica, en donde solamente las velocidades totales se determinan con una corriente total macroscópica. Esta corriente es una cantidad medible y es la suma de las densidades de corrientes parciales anódicas y catódicas, determinada por la *Ec. 38* y conocida como la ecuación de Butler-Volmer. Esta es una expresión, que relaciona la corriente con el potencial para las condiciones de un proceso de transferencia de carga, la cual determina la velocidad.

$$j = j_+ + j_- = j_o \left[ e^{\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right)} - e^{\left(-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}\right)} \right]$$

(38)

La Figura 11, muestra las curvas para las relaciones corriente-potencial de las Ecs. 36 y 37. Entonces, hay un  $\uparrow$  exponencial de la corriente anódica con el sobrepotencial (+) y una  $\downarrow$  exponencial de la corriente catódica con el sobrepotencial (-). Cuando  $\eta = 0$  la corriente total es  $j = 0$ , entonces cuando  $\uparrow$  el sobrepotencial la corriente  $\uparrow$  de tal forma que se aproxima al valor respectivo de la corriente parcial llegando a ser idéntica a ésta. Para valores cercanos a cero la curva de corriente muestra una porción lineal, lo que permite formular respuestas aproximadas de la relación corriente-potencial.

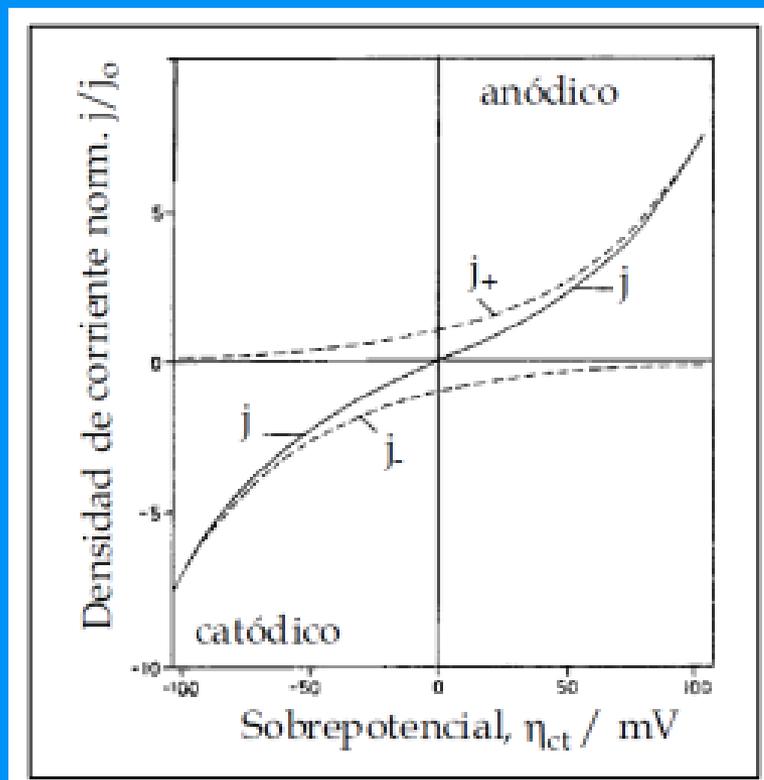


Imagen 11. Densidad de corriente,  $j$ , vs sobrepotencial,  $\eta$ , con  $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$