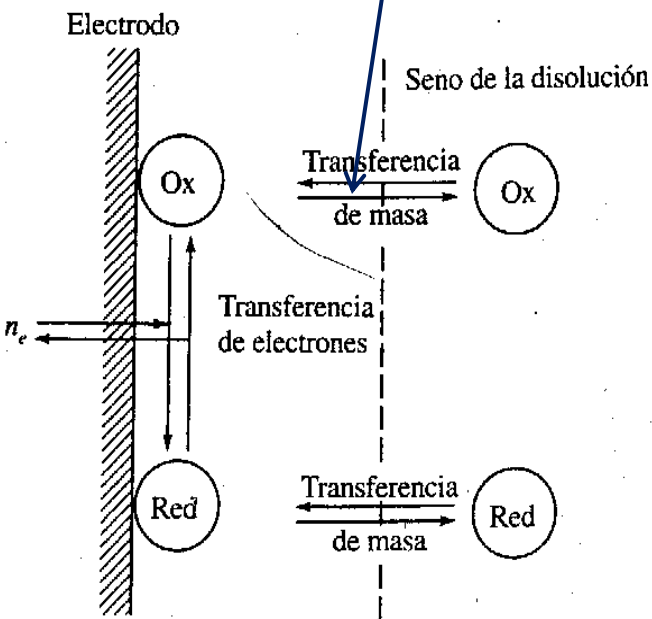
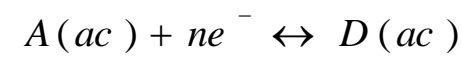


# SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE MASA

El **sobrepotencial de transferencia de masa** aparece cuando el suministro de reactivos a la interfase, o la remoción de los productos de reacción es una de las etapas determinantes de la velocidad. El **sobrepotencial de transferencia de masa** está dado por el apartamiento de las actividades en la interfase respecto a las que existen cuando no pasa corriente por el electrodo; las actividades de equilibrio (del seno del electrolito).



$$\eta = E_j - E_{j=0}$$



$$E_{j=0} = E_{j=0}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_A^{\circ}}{a_D^{\circ}} \right)$$

$$E_j = E_{j=0}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{A,x=0}}{a_{D,x=0}} \right)$$

donde  $x = 0$  representa a la interfase y el superíndice  $^{\circ}$  al seno de la disolución.

El sobrepotencial de transferencia de masa será la diferencia entre esos dos potenciales  $E_j$  y  $E_{j=0}$ .

Tomamos como aproximación que  $E_j$  y  $E_{j=0}$  son las diferencias de potencial que corresponden a la reversibilidad «*equilibrio*» de transferencia de carga y están dadas por la **ecuación de Nernst** en hipotética densidad de corriente  $j$  y  $j=0$ , respectivamente.

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_D^{\circ} a_{A,x=0}}{a_A^{\circ} a_{D,x=0}} \right) \longrightarrow \eta = \frac{RT}{nF} \left\{ \ln \left( \frac{a_D^{\circ}}{a_A^{\circ}} \right) - \ln \left( \frac{a_{D,x=0}}{a_{A,x=0}} \right) \right\}$$

# DIFUSIÓN PURA; SOBREPOTENCIAL DE DIFUSIÓN

La densidad de flujo de materia por difusión hacia o desde un electrodo está dada por la *Primera Ley de Fick*, la cual en estado estacionario y para la difusión en una dimensión, es:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad \text{donde } D_i \text{ es la } \textit{difusividad} \text{ o } \textit{coeficiente de difusión} \text{ para la especie } i.$$

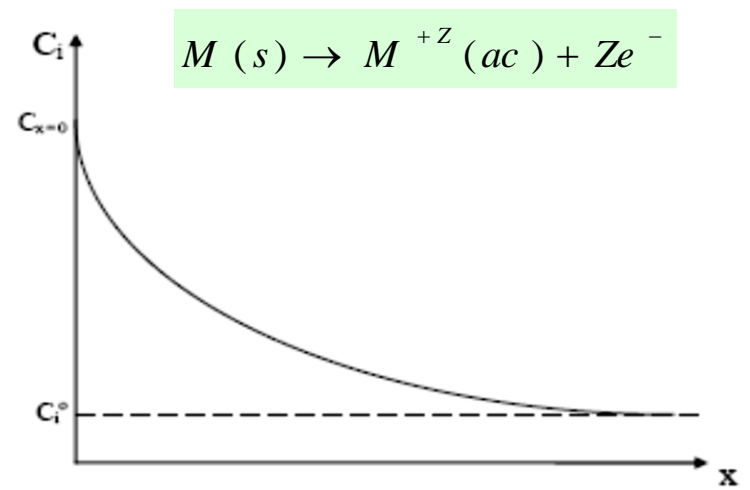
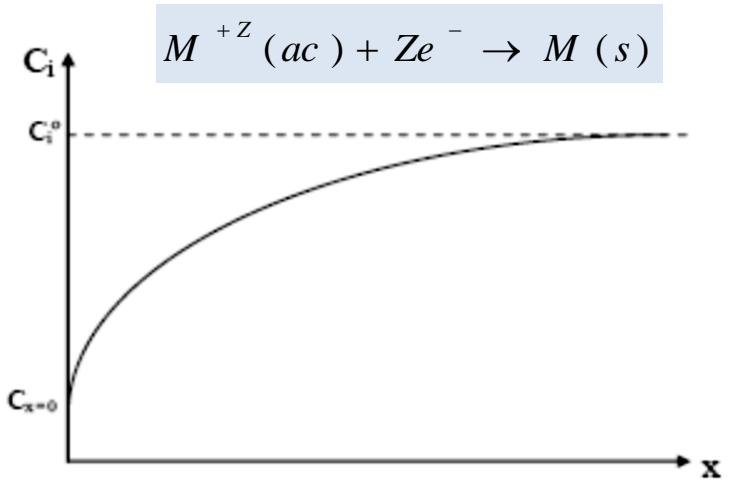
La densidad de corriente es para la transferencia de iones de valencia  $Z_i$ :  $|j_i| = Z_i F J_{i,dif}$

y el flujo de difusión en la interfase vale para la superficie del electrodo:  $J_{i,dif} = -D_i \left( \frac{dC_i}{dx} \right)_{x=0}$

Por lo que:  $|j_i| = Z_i F D_i \left( \frac{dC_i}{dx} \right)_{x=0}$

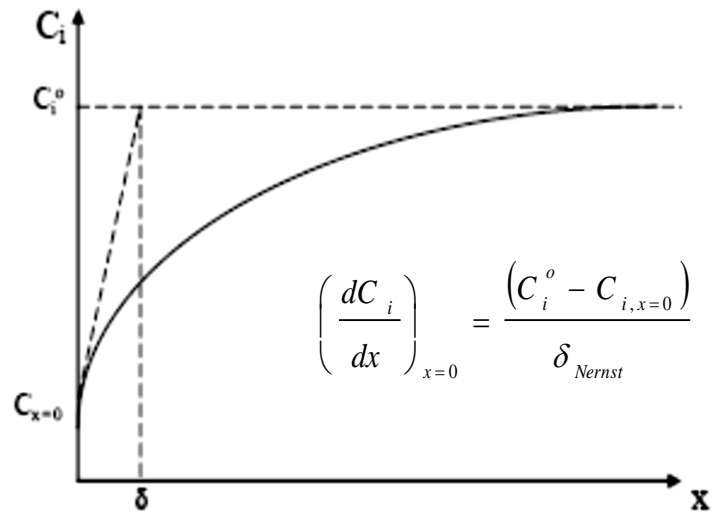
siendo  $(dC_i/dx)_{x=0} > 0$  si la especie  $i$  es **consumida** en la reacción,

$(dC_i/dx)_{x=0} < 0$  si la especie  $i$  es **formada** desde la reacción.



# DIFUSIÓN PURA; SOBREPOTENCIAL DE DIFUSIÓN

Hay que recordar que **Nernst** planteó una simplificación al modelo de la capa de difusión, linealizando el perfil de concentración en la superficie del electrodo.



Representación del **perfil de concentración** para un proceso de consumo de especie reactiva **i**. Se representa como  $\delta$  al espesor de la **capa de Nernst** para la intersección de las rectas  $C_i = C_i^o$  y la pendiente  $(\partial C_i / \partial x)_{x=0}$

El espesor de esta **capa de difusión de Nernst** es el espesor que tendría la capa de difusión si el perfil fuera una recta tangente al perfil real a la interfase, y luego la concentración tomara únicamente el valor constante igual al del seno de la disolución.

Como la densidad de corriente es proporcional al flujo:

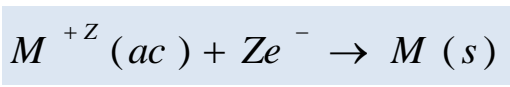
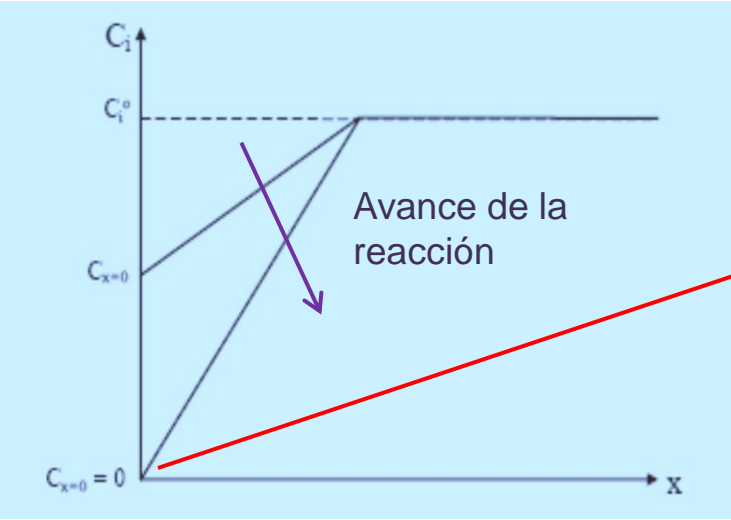
$$j_i = Z_i F (J_i)_{dif} = -Z_i F D_i \left( \frac{dC_i}{dx} \right)_{x=0}$$

$$j_i = \frac{-Z_i F D_i (C_i^o - C_{i,x=0})}{\delta_{Nernst}}$$

Para la reducción se cumple que  $C_i^o > C_{i,x=0}$  por lo que  $j < 0$ , mientras que para la oxidación se cumple que  $C_i^o < C_{i,x=0}$  por lo que  $j > 0$ .

# SOBREPOTENCIAL DE DIFUSIÓN 1 especie disuelta

$$j_i = \frac{-Z_i F D_i (C_i^o - C_{i,x=0})}{\delta_{Nernst}}$$



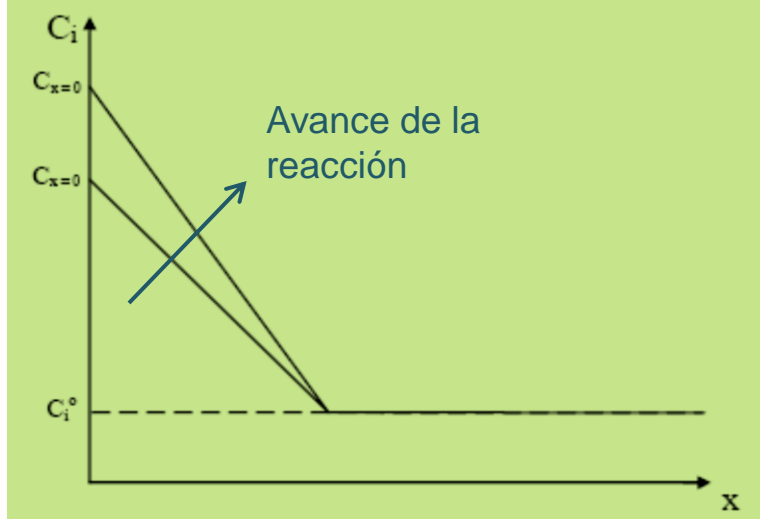
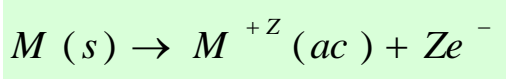
$$C_{i,x=0} = 0 \Rightarrow \left( \frac{dC_i}{dx} \right)_{x=0} = \frac{C_i^o}{\delta}$$

$$j_i = \frac{-Z_i F D_i C_i^o}{\delta_{Nernst}} \equiv j_{lim, dif}$$

Densidad de corriente límite reducción

Si se tiene una curva para la **oxidación** donde la especie que difunde es un producto de la reacción, la densidad de corriente no está limitada.

No existe una velocidad máxima de difusión, excepto para la **saturación** de los iones en la interfase. En estos casos se comienza la reacción con  $C_i^o=0$ .



$$C_i^o = 0 \Rightarrow \left( \frac{dC_i}{dx} \right)_{x=0} = \frac{C_{i,x=0}}{\delta} \rightarrow j_i = \frac{Z_i F D_i C_{i,x=0}}{\delta_{Nernst}} \equiv j_{lim, dif}$$

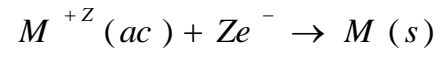
Densidad de corriente límite oxidación

# SOBREPOTENCIAL DE DIFUSIÓN 1 especie disuelta

El sobrepotencial de transferencia de masa en general

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_D^o a_{A,x=0}}{a_A^o a_{D,x=0}} \right)$$

Para la misma reacción del tipo:  
donde solamente una especie es



soluble, se cumplirá que el reactivo es el único que difunde mientras que el producto formado se adsorbe y luego cristaliza como metal. Entonces las actividades involucradas serán:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_M^o a_{M^{+n},x=0}}{a_{M^{+n}}^o a_{M,x=0}} \right) \longrightarrow \boxed{\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{M^{+n},x=0}}{a_{M^{+n}}^o} \right)}$$

La expresión anterior del sobrepotencial dependiente de las concentraciones no es útil ya que la concentración en la superficie del electrodo,  $C_{i,x=0}$ , no se puede determinar fácilmente.

Habíamos definido una nueva magnitud, **densidad de corriente límite**, como:

$$j_{lim, dif} = \frac{-Z_i F D_i a_i^o}{\delta} \quad \text{y como la densidad de corriente común es:} \quad j_{dif} = \frac{-Z_i F D_i (a_i^o - a_{i,x=0})}{\delta}$$

Reordenando ambas expresiones anteriores entre las concentraciones y las densidades de corriente :

$$\frac{a_{i,x=0}}{a_i^o} = 1 - \frac{j}{j_{lim, dif}} \longrightarrow \boxed{\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{lim}} \right)}$$

# SOBREPOTENCIAL DE DIFUSIÓN 2 especies disueltas

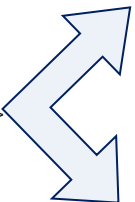


En este caso con dos especies solubles, **A** y **D**, las dos reacciones están controladas por transferencia de masa, y al graficar **j** vs. **η** se observarán dos corrientes límite, **j<sub>L,A</sub>** y **j<sub>L,D</sub>**

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{D,x=0}^{\circ} a_{A,x=0}}{a_{A,x=0}^{\circ} a_{D,x=0}^{\circ}} \right)$$

$$\frac{a_{A,x=0}}{a_A^{\circ}} = 1 - \frac{|j|}{j_{L,A}}$$

$$\eta = \frac{RT}{nF} \left\{ \ln \left( \frac{a_{A,x=0}}{a_A^{\circ}} \right) - \ln \left( \frac{a_{D,x=0}}{a_D^{\circ}} \right) \right\}$$



$$\frac{a_{D,x=0}}{a_D^{\circ}} = 1 - \frac{j}{j_{L,D}}$$

Por lo tanto al sustituir las dependencias de las actividades con las densidades de corriente obtenemos el **sobrepotencial**:

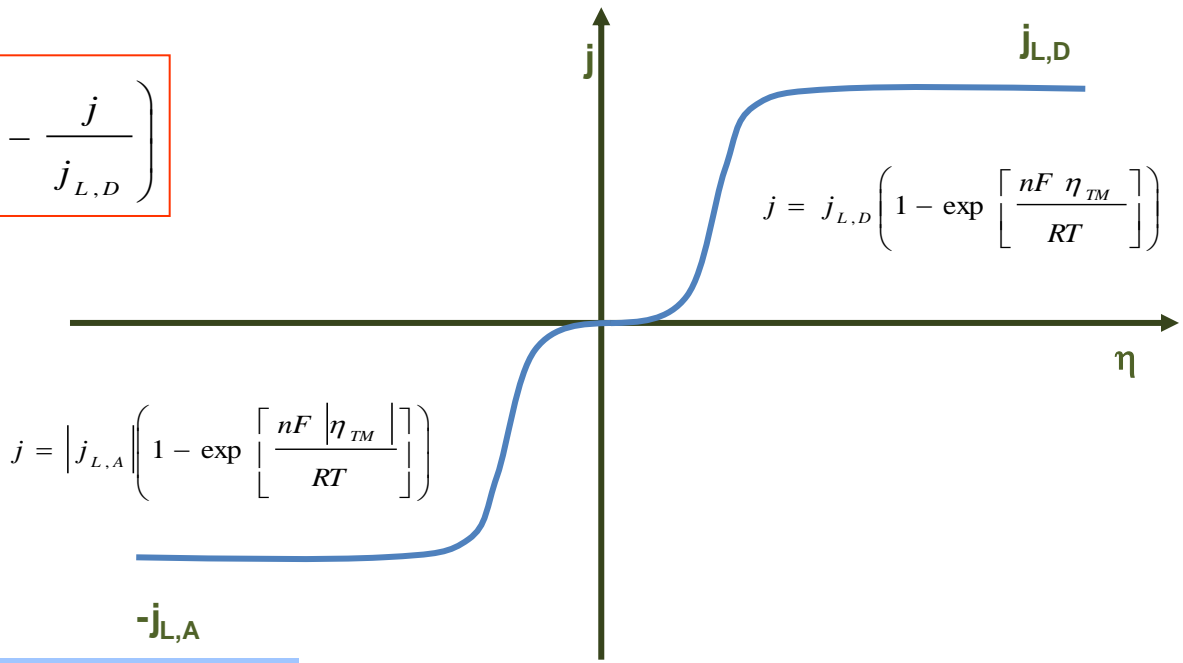
$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\left( 1 - \frac{|j|}{j_{L,A}} \right)}{\left( 1 - \frac{j}{j_{L,D}} \right)} \right\}$$

También escrito de esta manera;

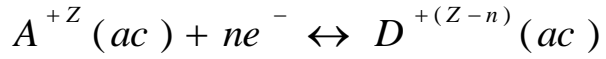
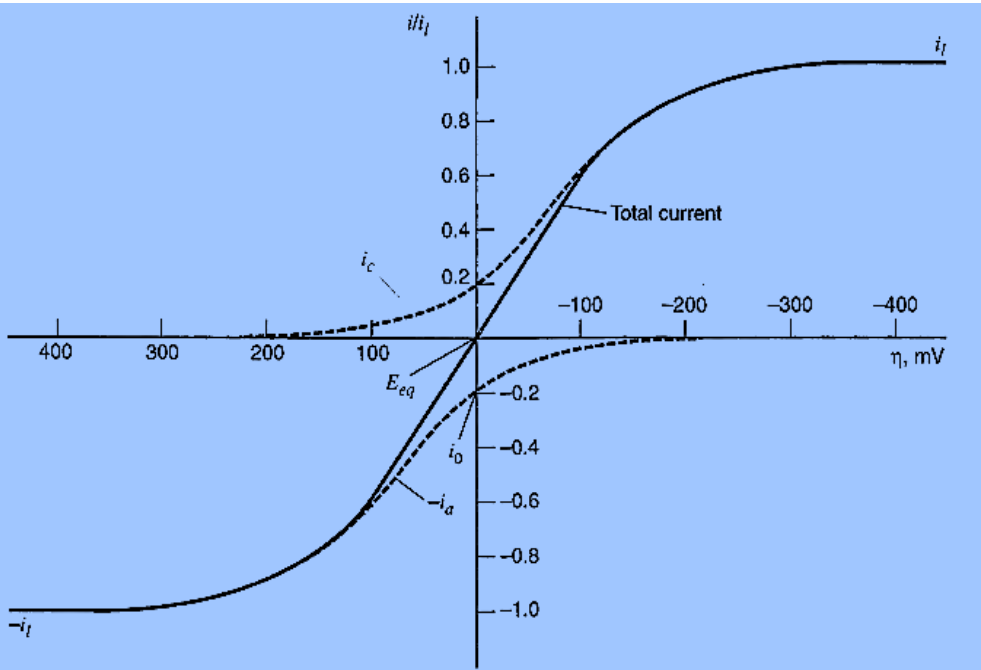
$$\eta_{TM} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{|j|}{j_{L,A}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{L,D}} \right)$$

# Curva de densidad de corriente vs. sobrepotencial para 2 especies disueltas

$$\eta_{TM} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{|j|}{|j_{L,A}|} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{L,D}} \right)$$



$$j = |j_{L,A}| \left( 1 - \exp \left[ \frac{nF}{RT} |\eta_{TM}| \right] \right)$$



Curvas  $j/j_{lim}$  vs.  $\eta$ . con  $\beta = 0.5$ ,  $T = 298K$  con  $|i_{Lim,cath}| = i_{Lim,anod} = i_l$  y  $i_c/i_l = 0.2$ . Las curvas punteadas responden a las componentes de corriente  $i_{cat}$  y  $i_{anod}$  por separado.

## SOBREPOTENCIAL con 2 especies disueltas con idénticas difusividades

En el caso que las dos especies solubles, **A** y **D**, tengan las mismas propiedades difusivas y concentraciones, las dos reacciones serán simétricas en factores de transferencia de masa.

Se cumple que ambas tienen la misma corriente límite;  $|j_{L,A}| = j_{L,D}$

Sustituyendo el valor límite único, por ej.  $|j_{L,A}|$

$$\eta_{TM} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{|j|}{|j_{L,A}|} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{|j_{L,A}|} \right)$$

Las dos expresiones son casi idénticas, con la única diferencia de que los sobrepotenciales corresponden a procesos opuestos, siendo el catódico negativo y el anódico positivo.

De todas formas lo podemos despejar formalmente;

$$\eta_{TM} = \frac{2RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{|j_{L,A}|} \right)$$

Despejando la densidad de corriente;

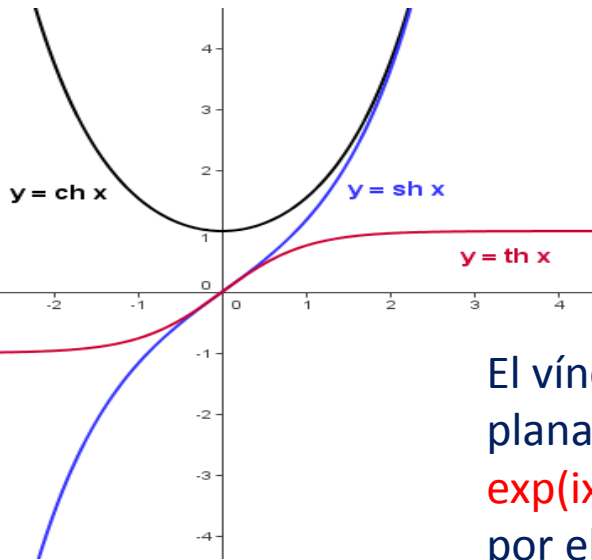
$$j = |j_{L,A}| \left( 1 - \exp \left[ \frac{nF \eta_{TM}}{2RT} \right] \right)$$

## FUNCIONES HIPERBOLICAS

En este caso podemos simplificar las ecuaciones usando funciones **trigonométricas hiperbólicas** como en transferencia de carga. Ellas permiten localizar un punto sobre el círculo trigonométrico (en trigonom. plana) mientras que las funciones hiperbólicas dan la posición de un punto cualquiera de la rama positiva de la hipérbola de ecuación  $x^2 - y^2 = 1$  (en un sistema de coordenadas ortonormal).



# FUNCIÓNES HIPERBÓLICAS



$$\text{Seno hiperbólico: } shx = s = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\text{Coseno hiperbólico: } chx = c = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

$$\text{Tangente hiperbólica: } thx = t = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

El vínculo entre las funciones hiperbólicas y trigonométricas planas es la fórmula de Euler:

$$\exp(ix) = \cos x + i \sin x,$$

por ello la relación de un tipo de función con otra es:

$$\cos x = ch ix \quad \sin x = -i sh ix \quad \text{o sea; } th x = sh x / ch x$$

La densidad de corriente en función del sobrepotencial de transporte de masa difusivo que engloba procesos anódicos y catódicos con la misma densidad de corriente límite era;

$$\eta_{TM} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{|j|}{|j_{L,A}|} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{|j_{L,A}|} \right)$$

$$j = j_{Lim} \left( 1 - \exp \left[ \frac{nF \eta_{TM}}{2 RT} \right] \right)$$

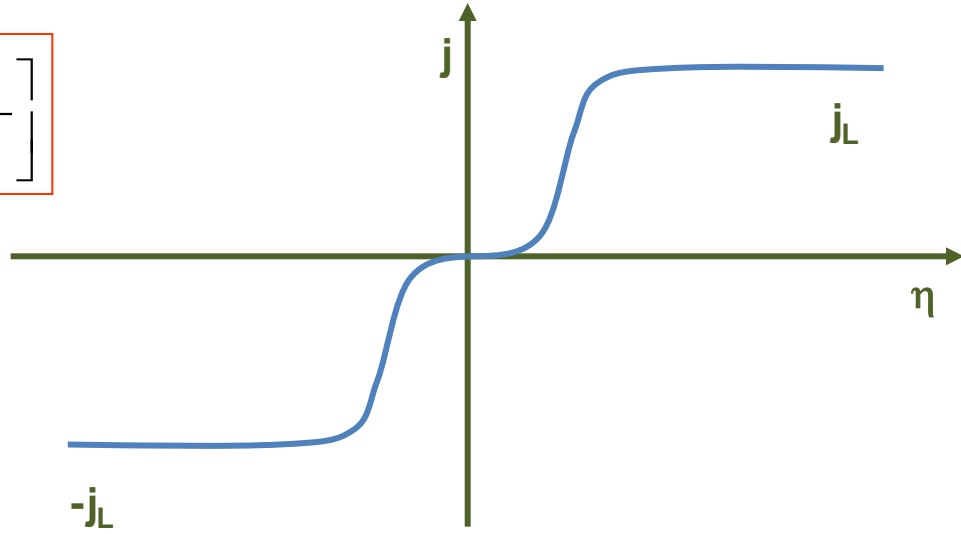
Y si consideramos que el valor límite es;  $j_{lim} \equiv |j_{L,A}|$

Se puede demostrar que ;

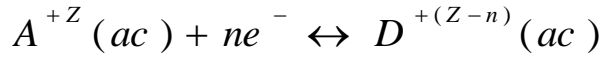
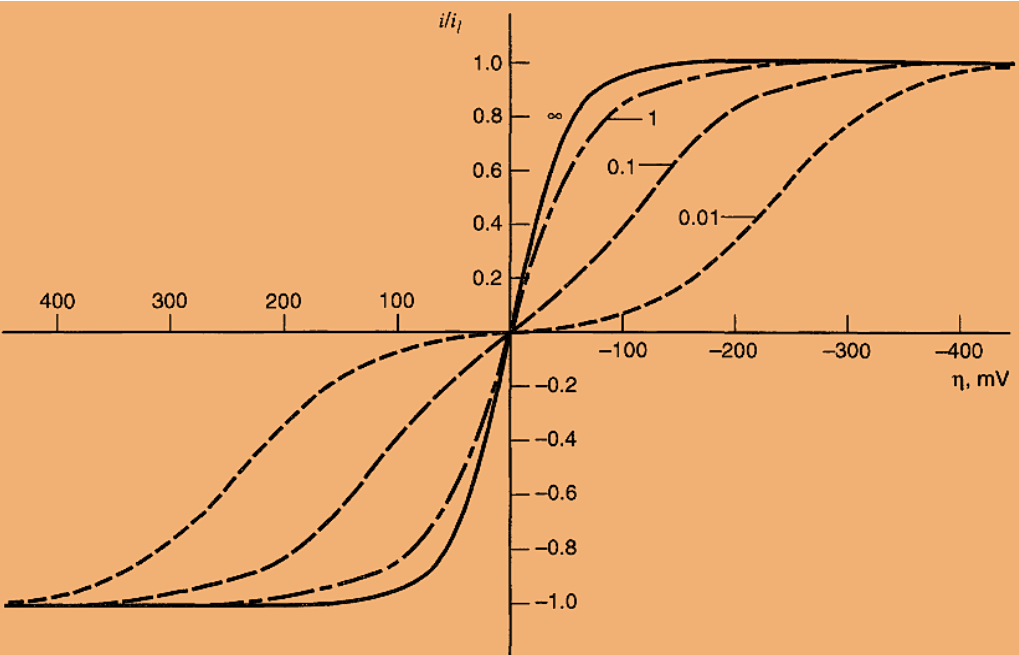
$$j = j_{Lim} th \left[ \frac{nF \eta_{TM}}{2 RT} \right]$$

# Curva de densidad de corriente vs. sobrepotencial para 2 especies disueltas con las mismas propiedades difusivas y concentraciones

$$j = j_{Lim} \operatorname{th} \left[ \frac{nF \eta_{TM}}{2RT} \right]$$



## Dependencia de $j$ con $\eta$ al incluir los fenómenos de transferencia de carga y masa



Curvas  $j/j_{lim}$  vs.  $\eta$ . con  $\beta = 0.5$ ,  $T = 298$  K con  $|i_{Lim,cat}| = i_{Lim,anod} = i_l$  con relaciones de  $i_0/i_l = 0.01, 0.1, 1, \infty$ .

# SOBREPOTENCIAL DE DIFUSIÓN MIGRACIÓN

$$|j_i| = nF |J_i|$$

Por la **ecuación de Nernst-Planck**, el número de moles de una especie que reacciona por unidad de tiempo y de área de electrodo debe ser igual a la suma de los que alcanzan el electrodo por **migración y difusión**.

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,mig}$$

$$J_{i,dif} = -D_i \frac{(C_i^0 - C_{i,x=0})}{\delta} \quad J_{i,mig} = \frac{j_i}{|Z_i|F} = \frac{t_i j}{|Z_i|F}$$

donde **Z<sub>i</sub>** es el número de oxidación de la partícula **i** y **t<sub>i</sub>** es su número de transporte. Para la corriente migratoria, **j<sub>i</sub>** se realiza la aproximación que la misma es casi toda corriente total **j** por ser la responsable del fenómeno.

$$j_i = j_{i,dif} + j_{i,mig} \quad \text{con} \quad j_{i,mig} = \frac{nFt_i j_i}{|Z_i|F} \quad \text{y} \quad j_{i,dif} = \frac{-nFD_i(C_i^0 - C_{i,x=0})}{\delta}$$

$$j_i = \frac{nFt_i j_i}{|Z_i|F} - \frac{nFD_i(C_i^0 - C_{i,x=0})}{\delta} \quad \longrightarrow \quad j_i \left( 1 - \frac{nt_i j_i}{|Z_i|} \right) = - \frac{nFD_i(C_i^0 - C_{i,x=0})}{\delta}$$

$$j_i = - \frac{nFD_i}{\delta (1 - t_i n / |Z_i|)} (C_i^0 - C_{i,x=0})$$

Como en los casos anteriores esta densidad de corriente es máxima (densidad de corriente límite, **j<sub>lim</sub>**) cuando la concentración en la superficie del electrodo es nula.

Espesor de Nernst, **δ**, ca. 0.01 cm en soluciones diluidas.

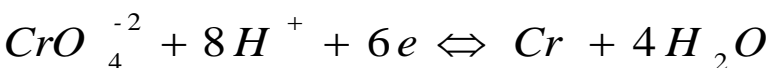
$$j_{Lim,i} = - \frac{nFD_i C_i^0}{\delta (1 - t_i n / |Z_i|)}$$

# SOBREPOTENCIAL DE DIFUSIÓN MIGRACIÓN

También puede darse un caso diferente, en el que la migración actúa en sentido opuesto a la difusión.

Por ejemplo, en un baño electrolítico de cromado, el ion cromato se reduce a cromo metálico en un electrodo cargado negativamente, cátodo, es decir que la migración del ion bicromato se da en sentido opuesto a la difusión.

En ese caso las corrientes migratoria y difusivas se restan;  $j_{CrO_4^{-2}} = j_{CrO_4^{-2}, dif} - j_{CrO_4^{-2}, mig}$

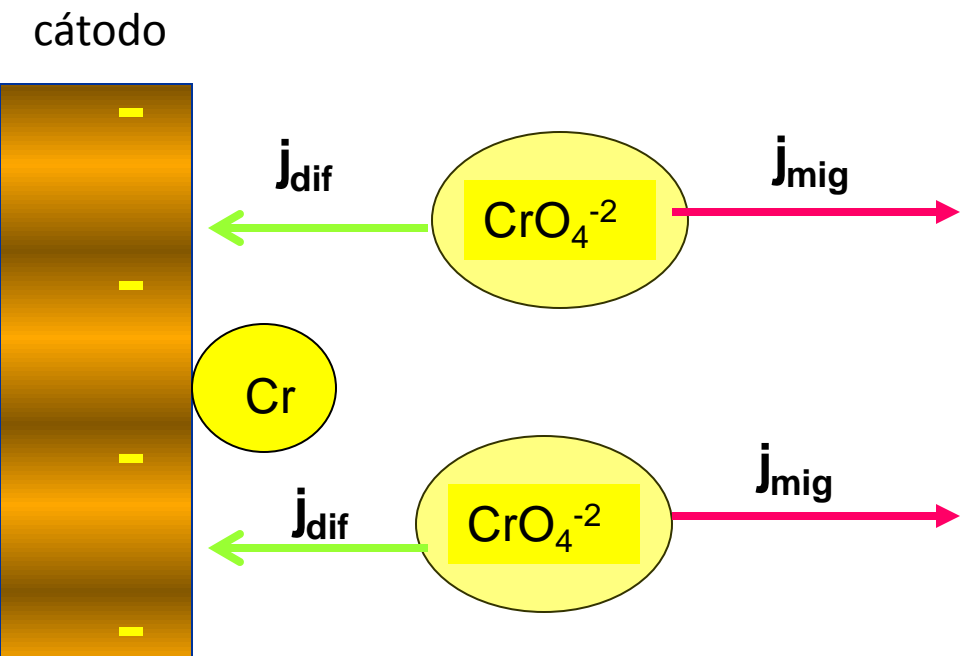


$$j_{CrO_4^{-2}, mig} = \frac{6Ft_{CrO_4^{-2}} j_{CrO_4^{-2}}}{2F} = 3t_{CrO_4^{-2}} j_{CrO_4^{-2}}$$

$$j_{CrO_4^{-2}, dif} = \frac{-6FD_{CrO_4^{-2}}(C_{CrO_4^{-2}}^0 - C_{CrO_4^{-2}, x=0})}{\delta}$$

La corriente difusivo-migratoria total para ión cromato sobre un cátodo es;

$$j_{Lim, CrO_4^{-2}} = - \frac{6FD_{CrO_4^{-2}}C_{CrO_4^{-2}}^0}{\delta(1 + 3t_{CrO_4^{-2}})}$$



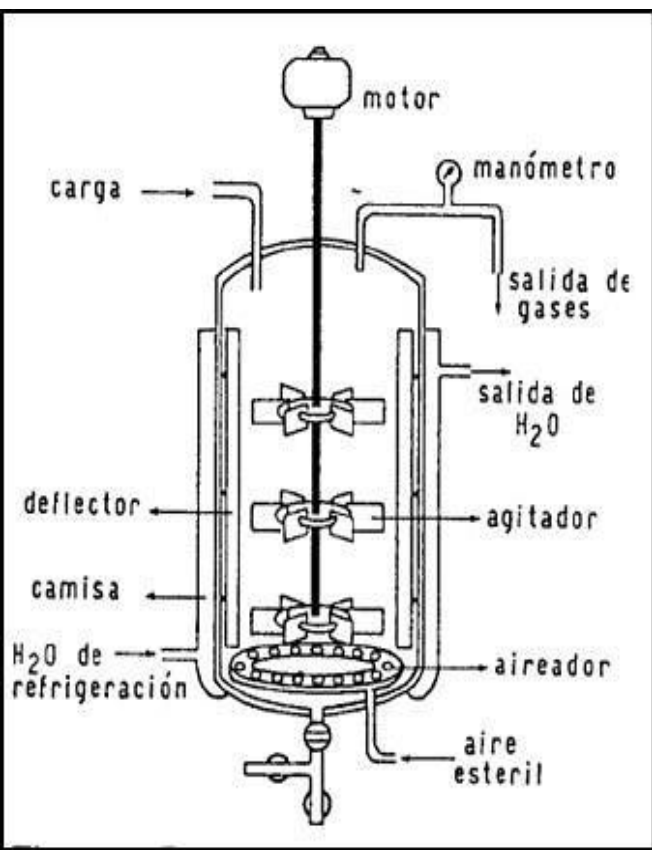
# SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE MASA DIFUSIONAL-CONVECTIVA

Usando la **ecuación de Nernst-Planck**, el número de moles de una especie que reacciona por unidad de tiempo y de área de electrodo debe ser igual a la suma de los que alcanzan el electrodo por convección y difusión (**modelo nernstiano**).

$$\vec{v}_i = \left( \vec{J}_i \right)_{dif} + \left( \vec{J}_i \right)_{conv}$$

Se trabaja en densidad de corriente para poder medir en el laboratorio

$$\left| \vec{j}_i \right| = Z_i F \left( \vec{J}_i \right)_{totalTM}$$

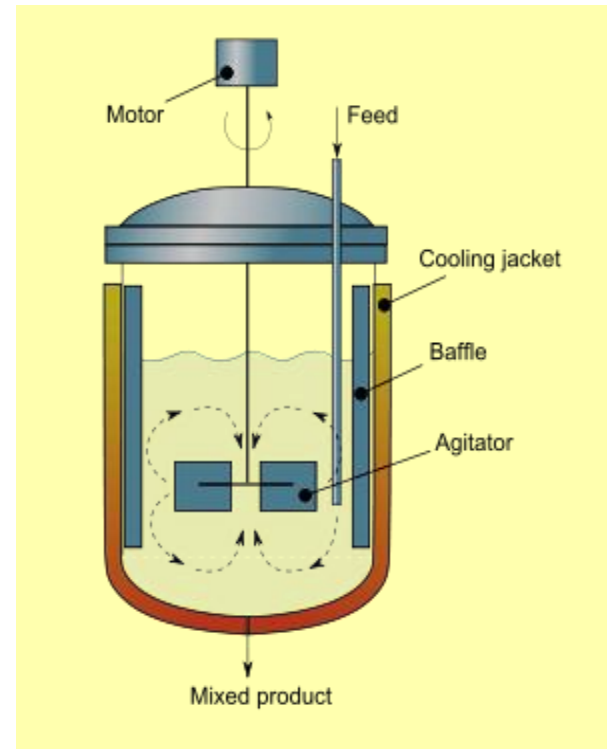


$$j_{i,dif} = - \frac{Z_i F D_i (C_i^o - C_{i,x=0})}{\delta_{dif}}$$

$$\vec{j}_{i,conv} = Z_i F (\vec{v}_i \cdot C_i)$$



Hay que resolver las ecuaciones asociadas al producto del perfil de velocidad y de concentración.

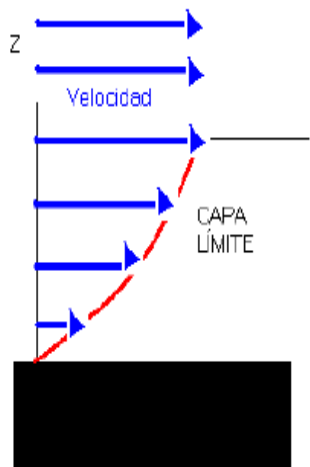


# DIFUSION-CONVECTIVA

En el movimiento del fluido, se debe estudiar el producto del **perfil de velocidad** con el de **concentración** en función del espacio y el tiempo. La situación es compleja por el álgebra vectorial pero nos interesa lo que sucede a nivel de la superficie del electrodo o la membrana, por lo que  $x=0$  restando solo el tiempo, pero en el estado estacionario, ambos perfiles son independientes del tiempo.

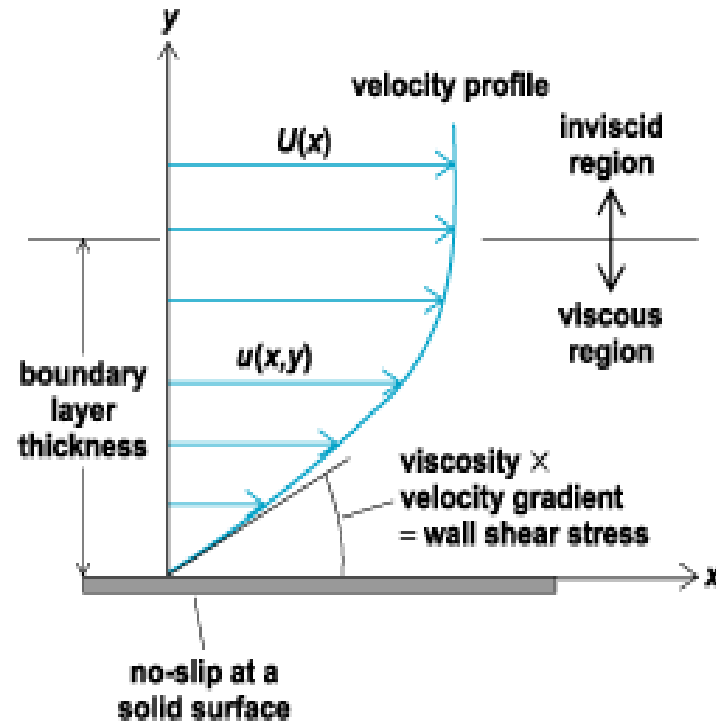
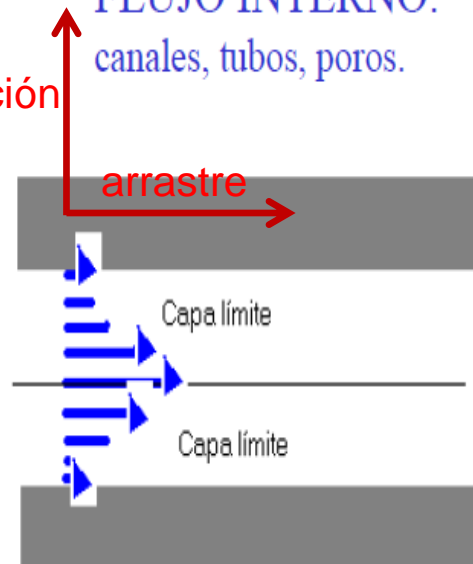
La **capa límite** de un fluido es la zona donde su movimiento es perturbado por la presencia de un sólido con el que está en contacto. La capa límite se entiende como aquella en la que la velocidad del fluido respecto del sólido varía desde cero hasta el 99% de la velocidad de su valor máximo  $U^{\circ}$ .

**FLUJO EXTERNO:** vientos, cauces de ríos, corrientes marinas.



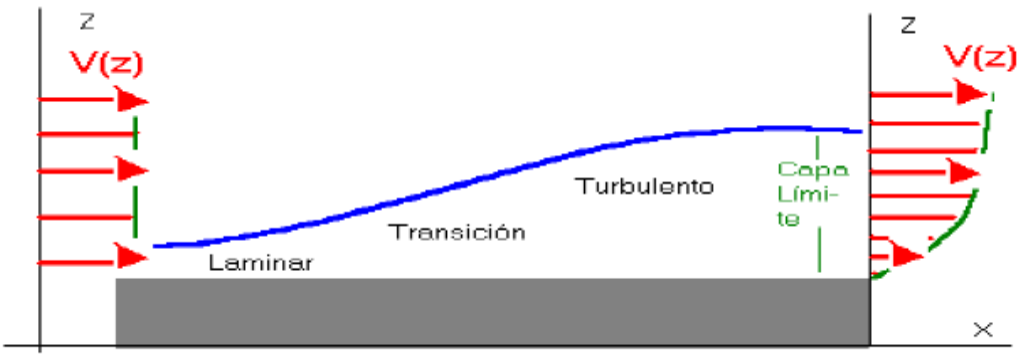
Sustentación o empuje

**FLUJO INTERNO:** canales, tubos, poros.



# DIFUSION-CONVECTIVA

La presencia de la **capa límite** se debe a la existencia de la **viscosidad dinámica**, propiedad inherente de cualquier fluido. Esta es la causante de que el obstáculo produzca una variación en el movimiento de las líneas de flujo más próximas a él, perfil dependiente de la geometría.



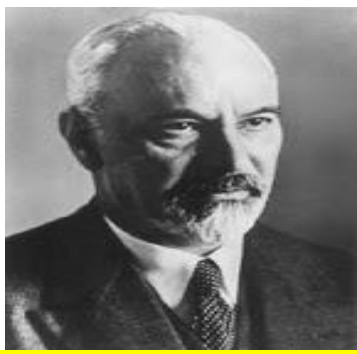
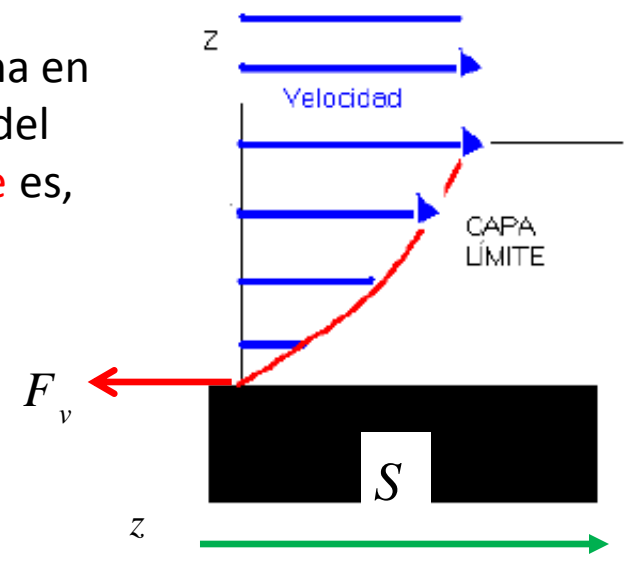
## Esfuerzo cortante

$$\tau_{i,conv} = \left( \frac{F}{S} \right)$$

$$\tau_{i,conv} = \mu \left( \frac{dv}{dz} \right)$$

$v_z$

Flujo externo de un fluido circulando sobre una superficie plana en forma unidimensional. El **espesor de la capa límite** es función del recorrido del fluido sobre el sólido. El **espesor de la capa límite** es, además, función del tipo de flujo, **laminar** o **turbulento**.



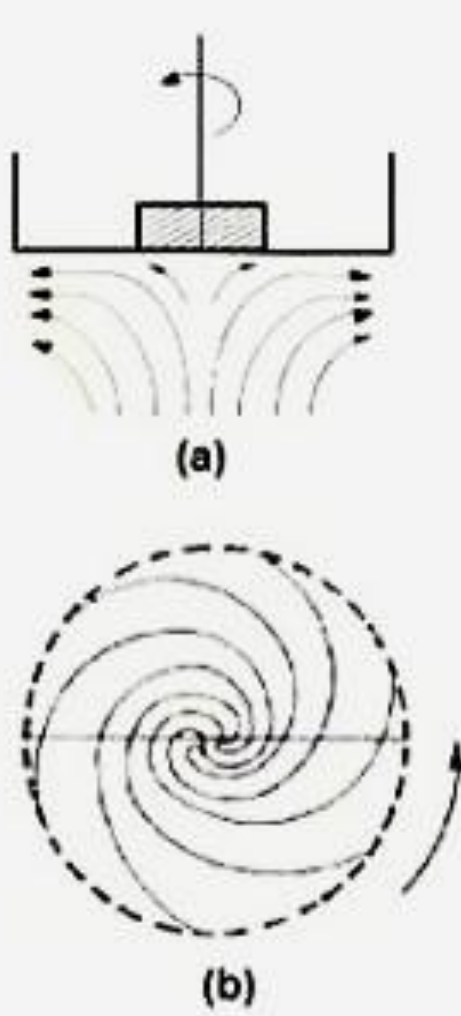
Ludwig Prandtl  
4 de febrero de 1875-  
15 de agosto de 1953

La teoría de capa limite fue introducida por **Prandtl**, y establece que, para un fluido en movimiento, todas las pérdidas por fricción tienen lugar en una delgada capa adyacente al contorno del sólido (llamada **capa limite**). Ello depende de la geometría de la superficie y si se encuentra estática o rotante.

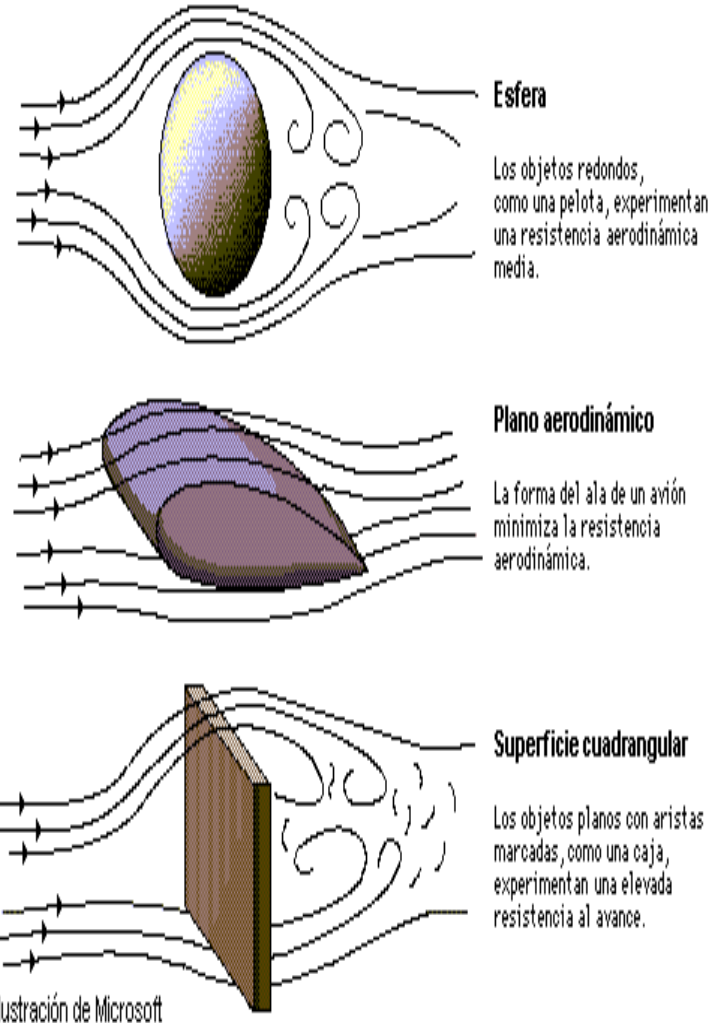
# DIFUSION-CONVECTIVA

Estudio de los perfiles de velocidad para diferentes geometrías

## Disco rotante



## Cuerpos estáticos

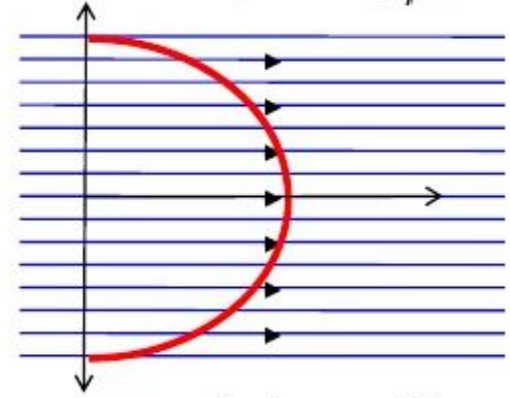


# Fluido en tubería

## Flujo de Poiseuille

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = - \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta z}$$

$$v(r) = \frac{1}{4\eta} \frac{\Delta p}{L} (r^2 - R^2)$$

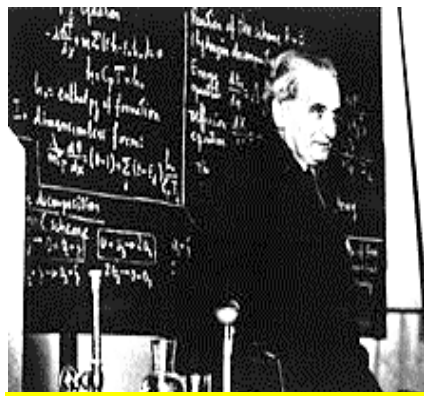


$$v(r) = \frac{\Delta p R^2}{4\eta L} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)$$

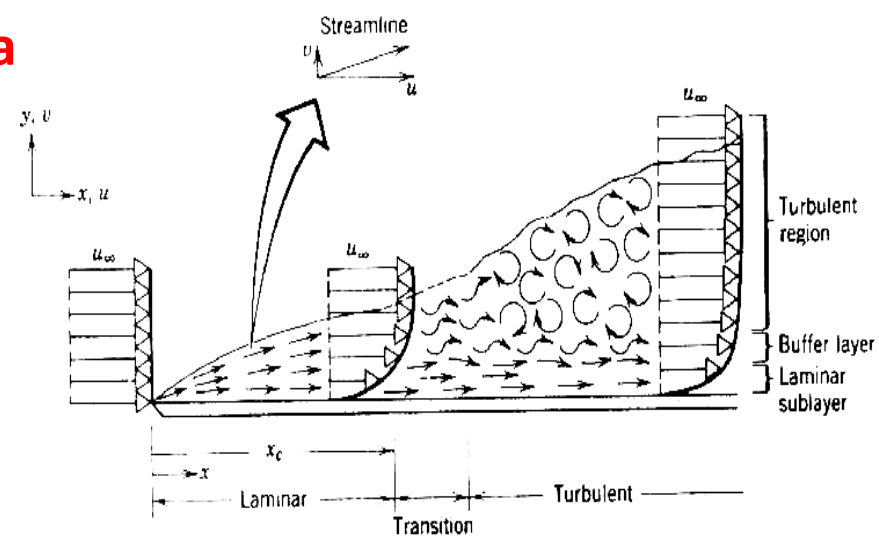
- $v(r)$  Velocidad [m/s]
- $R$  Radio del tubo [m]
- $\eta$  Viscosidad del medio [Pa s]
- $r$  Radio [m]
- $L$  Largo del tubo [m]
- $\Delta p$  Variación en presión [Pa]
- $\Delta V$  Volumen transportado [m<sup>3</sup>]
- $\Delta t$  Tiempo transcurrido [s]



# Teoría de la capa límite en una placa plana



von Kármán usando la teoría de la capa límite resuelve el tema para los sistemas aerodinámicos en flujos turbulentos (que adquieren mayores velocidades locales) describiendo los perfiles de velocidad.



Desarrollo de la capa límite cinemática en una placa plana

Theodore von Kármán  
11 de mayo de 1881-  
6 de mayo de 1963

El avance de un fluido en una placa estática determina el **esfuerzo cortante** en la pared. El retardo que experimenta se debe solo a la fricción superficial y ésta se calcula por el esfuerzo cortante **normal** a la superficie ( $y = 0$ ) para cualquier valor de la longitud de avance del fluido,  $x$ . Para flujo laminar el esfuerzo es;

$$\tau_x = \mu \left( \frac{dv_x}{dy} \right)_{y=0} \rightarrow \tau_x = 0.332 \frac{\mu^{1/2} \rho^{1/2} U_o^{3/2}}{x^{1/2}}$$

Ese esfuerzo queda en función de la raíz cuadrada de la longitud de avance del fluido, por lo que podemos definir un **espesor de capa límite hidrodinámica**

Mediante el análisis dimensional se observa que el cociente entre el **espesor de la capa límite hidrodinámica**  $\delta_h$  y el avance  $x$  del fluido será;

$$\delta_h = \sqrt{\frac{25 \nu x}{U_o}}$$

Y así el esfuerzo en placa plana para flujo laminar es:

$$\tau_x = 1.66 \frac{U_o \mu}{\delta_h}$$

# Teoría de la capa límite en un disco rotatorio

Para el caso de un electrodo de disco rotatorio, de velocidad angular,  $\omega$ , los perfiles de velocidad son complejos y en general se hacen aproximaciones. Para una distancia,  $y_h$ , se toma la velocidad azimutal para alcanzar un porcentaje de la velocidad límite hidrodinámica  $U^\circ$ . Se suele tomar la distancia a la que  $v_y = 0.88 U^\circ$  y se calcula el **espesor de la capa límite hidrodinámica**,  $\delta_h$ , valiendo:

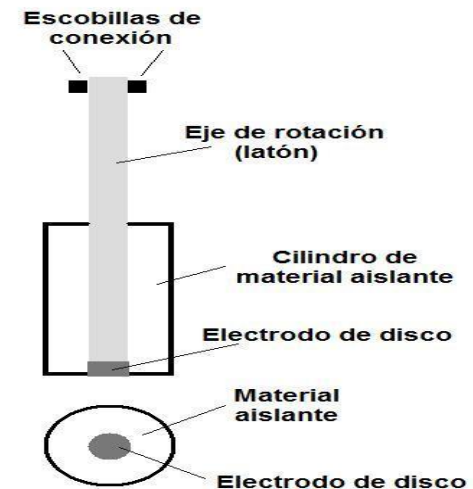
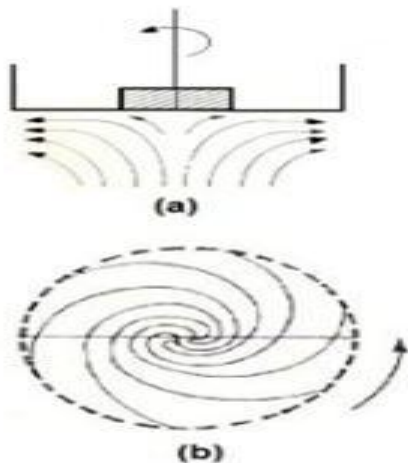
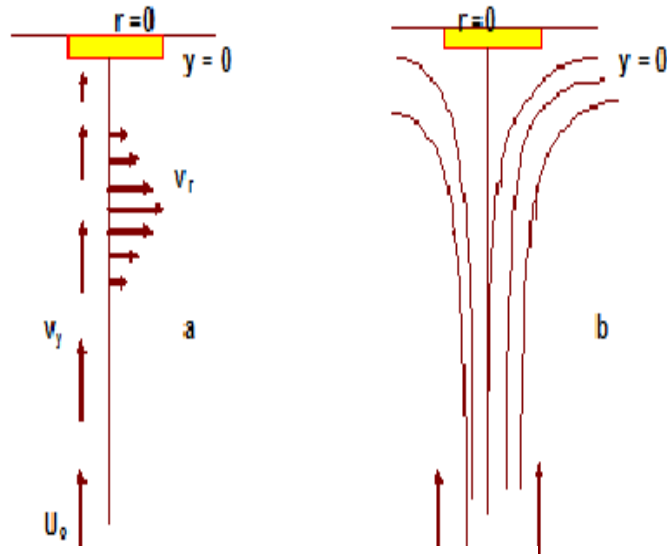
$$\delta_h = 3.6 \left( \frac{\omega}{\nu} \right)^{-1/2}$$

**Figura de perfiles de velocidad bajo flujo laminar sobre un disco rotante (desarrollado por Levich).**

(a) Representación vectorial de las velocidades de flujo,  $v_r$  y  $v_y$  cerca del electrodo de disco.

$U^\circ$  es la velocidad límite hidrodinámica.

(b) Líneas de corriente que resultan en el plano  $\phi =$  constante.



# Densidad de corriente bajo difusión convección

La velocidad según la coordenada normal para ese espesor límite  $\delta_h$  es:  $v_y = -0.51 y^2 \left( \frac{\omega}{\nu} \right)^{1/2}$

para esa velocidad se tiene el **valor límite hidrodinámico** como:  $U_o = \lim_{y \rightarrow \infty} v_y = 0.88 (\nu \omega)^{1/2}$

Así que sustituyendo en la expresión de la **corriente de convección** con el espesor  $\delta_h$  :

$$j_{i,conv, lim} = \frac{Z_i F D_i C_i^o}{\delta_h} = \frac{Z_i F D_i C_i^o}{3.6} \sqrt{\frac{\omega}{\nu}}$$

**Densidad de corriente límite de Levich**

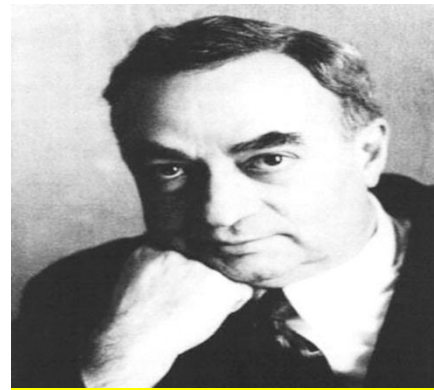
$$\delta_h = 3.6 \left( \frac{\omega}{\nu} \right)^{-1/2}$$

Esta **Ecuación de Levich** se utiliza para calcular los coeficientes de difusión de las especies con la condición que el sistema obedezca a una recta al representar  $j_{lim}$  vs.  $\omega^{1/2}$ .

La no linealidad se debe a excentricidad en la rotación del disco con respecto a la superficie del electrolito.

Otra forma mas sencilla de expresar la **corriente limite de Levich** es;

$$j_{i,conv, lim} = 0.62 n F D_i^{2/3} C_i^o \nu^{-1/6} \sqrt{\omega}$$



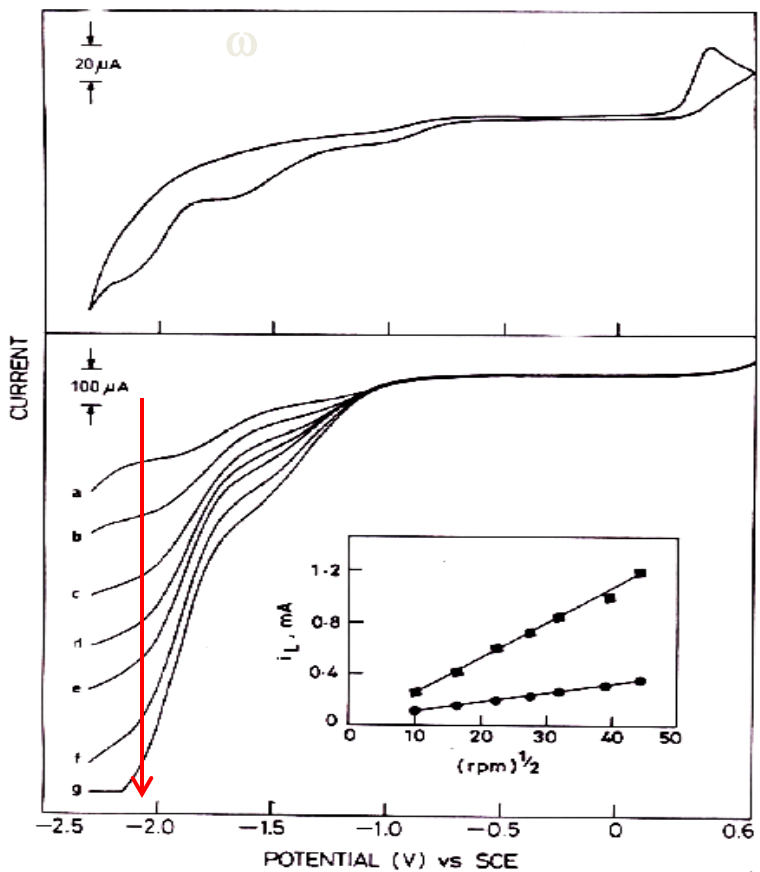
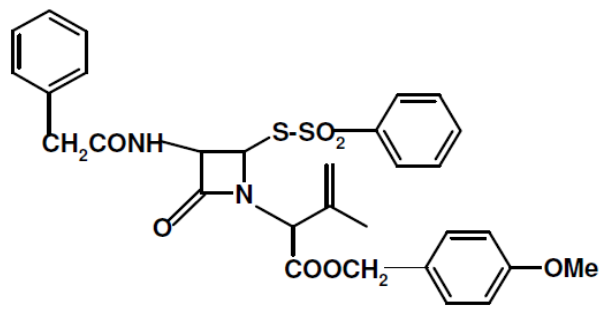
**Benjamin G. Levich**  
30 de marzo de 1917-  
19 de enero de 1987

Por ende en forma similar se obtiene el **sobrepotencial de convección**:

$$\left| \eta_{TM, conv} \right| = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{Lim, conv}} \right) \rightarrow \left| \eta_{TM, conv} \right| = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{3.6 \nu^{1/2}}{Z_i F D_i C_i^o \omega^{1/2}} j \right)$$

# Ecuación de Levich. Ejemplo

El anillo de la **2-azetidionona** es el núcleo fundamental de los antibióticos **β-lactámicos**, ya que interrumpen la Biosíntesis de la pared celular de bacterias. El uso excesivo de penicilinas ha lleva a la aparición de cepas mutantes resistentes. La elevada tensión anular de las **β-lactamas** determina que pueda ocurrir ruptura por cualquiera de los 4 enlaces sencillos que las conforman. Por ello la estabilidad del mismo debe ser estudiada para la preparación estereocontrolada.



## Curvas corriente vs. Potencial.

**Curva superior** para solución estática de reacciones del éster de la azetidionona en solvente no acuoso.

Electrodo de carbono vítreo en perclorato de amonio como soporte y dimetilformamida como solvente, barrido entre -2.30 V y 0.60 V a 25 mV/s de cambio de potencial.

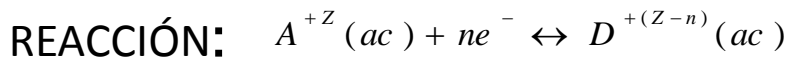
**Curva inferior** a diferentes velocidades angulares de rotación.

**Grafico interior** es la **curva de Levich** ( $I_{lim}$  vs  $w^{1/2}$ ) para cada corriente límite (*plateau*).

$$I_{i,lim} = 0.62 nFAD \quad i \quad C_i^o \nu^{-1/6} \sqrt{\omega}$$

# CONTROL MIXTO: TRANSFERENCIA DE CARGA Y MASA

La etapa de transferencia de carga puede ocurrir a velocidad comparable a la de masa.



$$\overrightarrow{j_{red}} = nFk_{q,red} a_{A,x=0} \exp \left[ \frac{-\beta nFE}{RT} \right]$$

$$\overleftarrow{j_{ox}} = nFk_{q,ox} a_{D,x=0} \exp \left[ \frac{(1-\beta)nFE}{RT} \right]$$

Cuando no hay una reacción neta y opera la reversibilidad, las concentraciones en la superficie del electrodo y el seno de la disolución son iguales y la corriente igual a  $j_0$ :

$$j_0 = nFk_{q,ox} a_D^o e^{\left[ \frac{(1-\beta)nFE_{j=0}}{RT} \right]} = nFk_{q,red} a_A^o e^{\left[ \frac{-\beta nFE_{j=0}}{RT} \right]}$$

Sustituyendo la expresión de  $j_0$  en la expresión de  $j$ :  $j = \overleftarrow{j_{ox}} - \overrightarrow{j_{red}}$

$$j = j_0 \left\{ \left( \frac{a_{D,x=0}}{a_D^o} \right) \exp \left[ \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right] - \left( \frac{a_{A,x=0}}{a_A^o} \right) \exp \left[ -\frac{\beta nF\eta}{RT} \right] \right\}$$

Recordemos que:

$$\frac{a_{A,x=0}}{a_A^o} = 1 - \frac{|j|}{j_{Lim,A}}$$

$$\frac{a_{D,x=0}}{a_D^o} = 1 - \frac{j}{j_{Lim,D}}$$

Sustituyendo la relación de actividades;

$$j = j_0 \left\{ \left( 1 - \frac{j}{j_{lim,D}} \right) \exp \left[ \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right] - \left( 1 - \frac{|j|}{j_{lim,A}} \right) \exp \left[ -\frac{\beta nF\eta}{RT} \right] \right\}$$

## Ecuación General de la Electrónica

# CONTROL MIXTO: TRANSFERENCIA DE CARGA Y MASA

$$V_{ap} = (E_{an} - E_{cat})_j = E_{an_{j=0}} + \sum \eta_{an} - E_{cat_{j=0}} - \sum \eta_{cat}$$

Control de ambos procesos con la aproximación de Tafel y Difusión de Nernst;

$$V_{ap} = E_{an_{j=0}} + a_{an} + b_{an} \log j + \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{L,an}} \right) -$$

$$E_{cat_{j=0}} - \left( a_{cat} + b_{cat} \log |j| \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{|j|}{|j_{L,cat}|} \right)$$

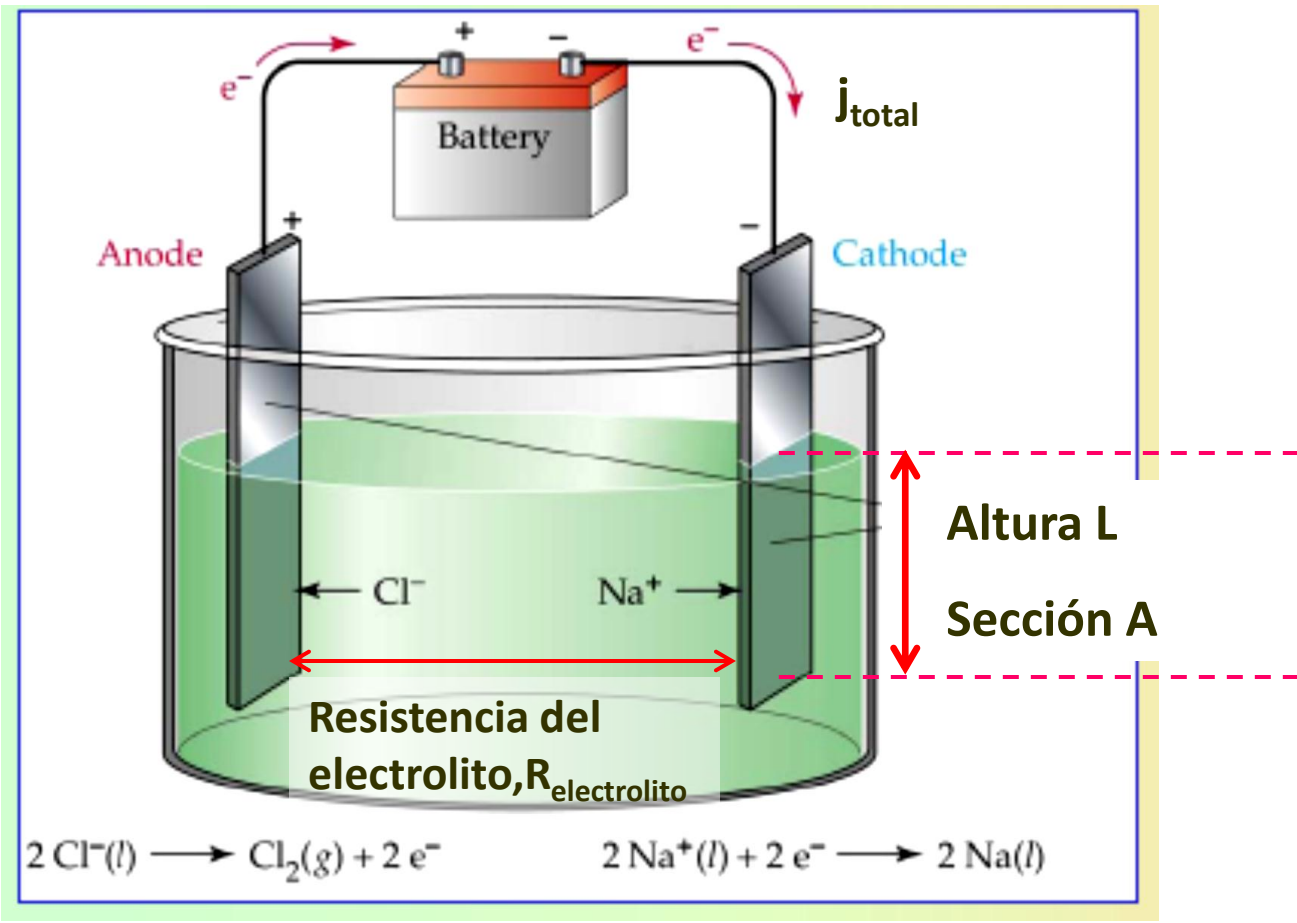
Sobrepotencial anódico

Sobrepotencial catódico

Los valores de **potenciales anódico y catódico de corriente cero** se calculan por medio de la **Ecuación de Nernst**.

Notar que existe un **sobrepotencial de transferencia de carga y masa** para cada reacción pero comparten siempre la misma densidad de corriente, **j**.

# SOBREPOTENCIAL POR CAIDA OHMICA



$$\eta_{ohm} = (R_{electrolito} + R_{Cond}) j_{total}$$

$$R_{electrolito} = \int \frac{1}{\chi_{electrolito}} \frac{1}{A} dl$$

Además de la  $R_{electrolito}$  de la solución debo considerar la de los electrodos poco conductores (sobre todo si hay polímeros, óxidos, macromoléculas, etc) siendo términos aditivos entre si,  $R_{conductores}$ .

# CONTROL TOTAL: TRANSFERENCIA DE CARGA , MASA y CAIDA OHMICA

$$V_{ap} = (E_{an} - E_{cat})_j = E_{an_{j=0}} + \sum \eta_{an} - E_{cat_{j=0}} - \sum \eta_{cat} + IR_{disol}$$

Los valores de **potenciales anódico y catódico** de **corriente cero** se calculan por medio de la **Ecuación de Nernst**.

El **sobrepotencial de transferencia de carga** se calcula por **Tafel** y de **masa** por **Difusión Nernstiana**.

Para cada reacción son diferentes pero comparten siempre la misma densidad de corriente, **j**.

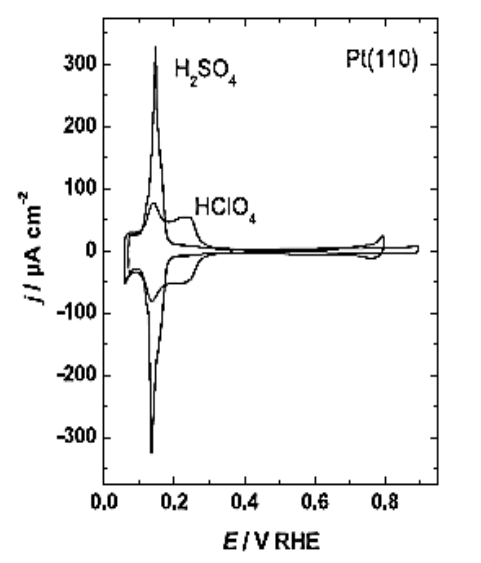
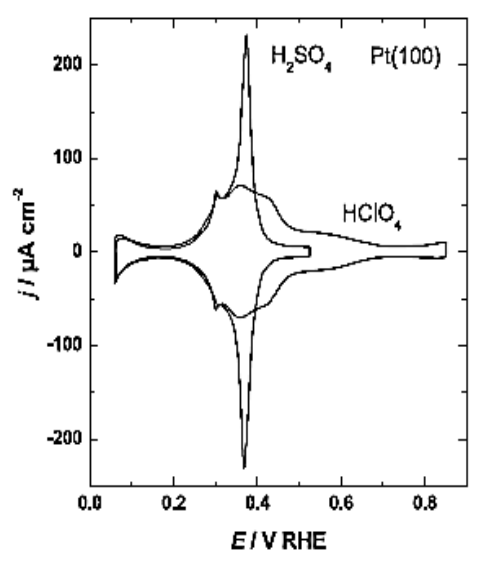
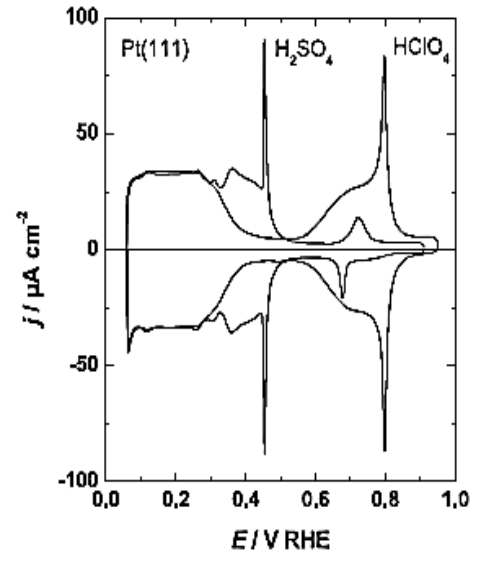
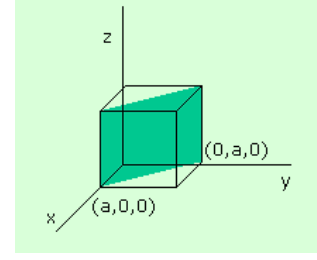
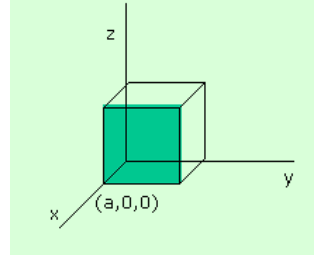
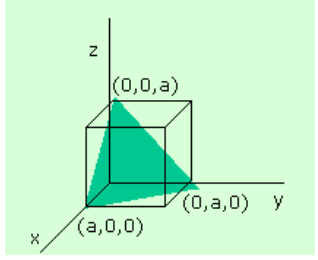
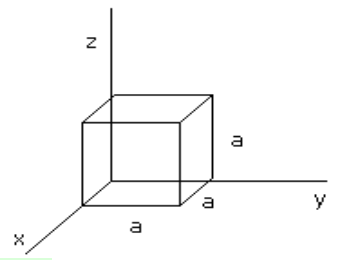
Esto sucede también en la **caída óhmica** porque es común a todo el electrolizador.



# Efecto de las especies adsorbidas en la densidad de corriente

El tallado de monocristales cambia las propiedades interfaciales cuando se pone en contacto con un electrolito.

El Pt cristaliza como cubo centrado en las caras



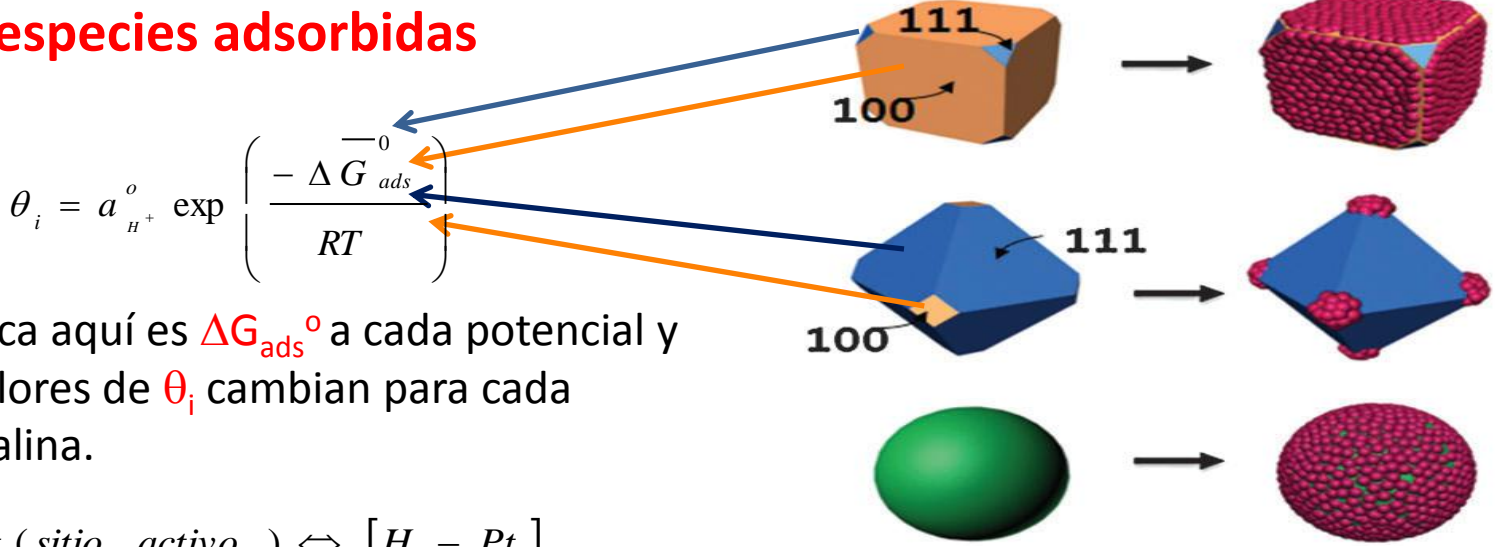
Si los adsorbatos de H y OH (u O) cumplen la isoterma de Langmuir;

Para recubrimientos pequeños (puesto que las corrientes son grandes);

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = a_{H^+}^o \exp \left( \frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT} \right)$$

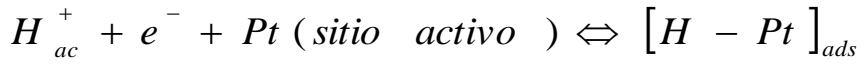
$$\theta_i = a_{H^+}^o \exp \left( \frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT} \right)$$

# Efecto de las especies adsorbidas



$$\theta_i = a_{H^+}^o \exp \left( \frac{-\Delta G_{ads}^o}{RT} \right)$$

Lo que se modifica aquí es  $\Delta G_{ads}^o$  a cada potencial y por lo que los valores de  $\theta_i$  cambian para cada orientación cristalina.



$$j = j_{o,comun} \exp \left[ \frac{-\beta F \eta}{RT} \right]$$

Pero el  $j_o$  contiene ahora:

$$j_o = nFk_{q,red} a_{H^+} (1 - \theta_H) \exp \left[ \frac{-\beta F E_{j=0}}{RT} \right]$$

Por lo que la densidad de corriente será:

$$j = j_{o,comun} (1 - \theta_H) \exp \left[ \frac{-\beta F \eta}{RT} \right]$$

Y para la reacción contraria es:

$$j = j_{o,comun} \theta_H \exp \left[ \frac{(1 - \beta) F \eta}{RT} \right]$$

$$j = j_{o,comun} \left\{ \theta_H \exp \left[ \frac{(1 - \beta) F \eta}{RT} \right] - (1 - \theta_H) \exp \left[ \frac{-\beta F \eta}{RT} \right] \right\}$$

**Ecuación de la Electrónica para Electrocatalisis**

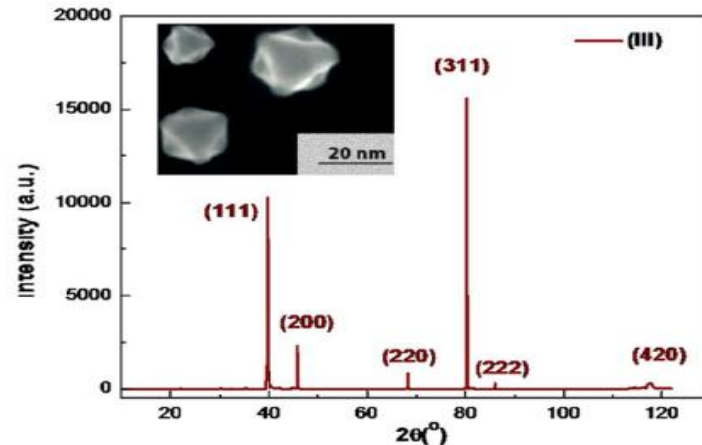
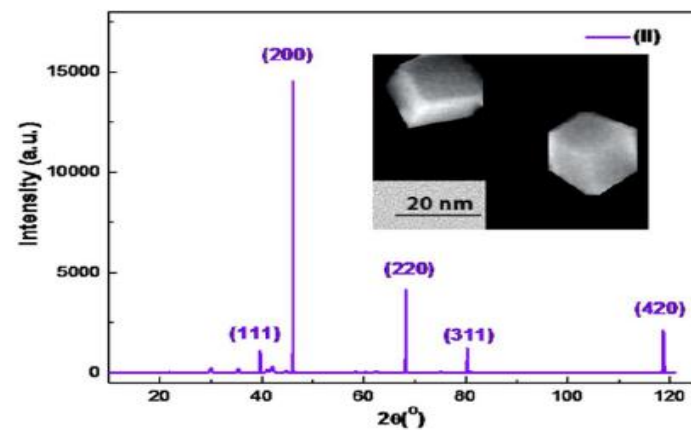
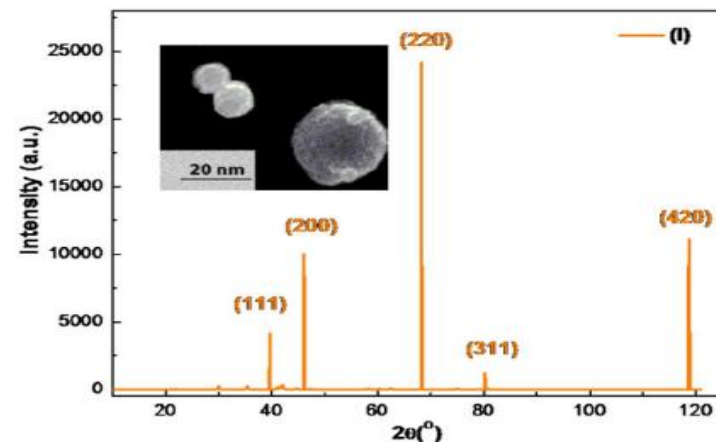
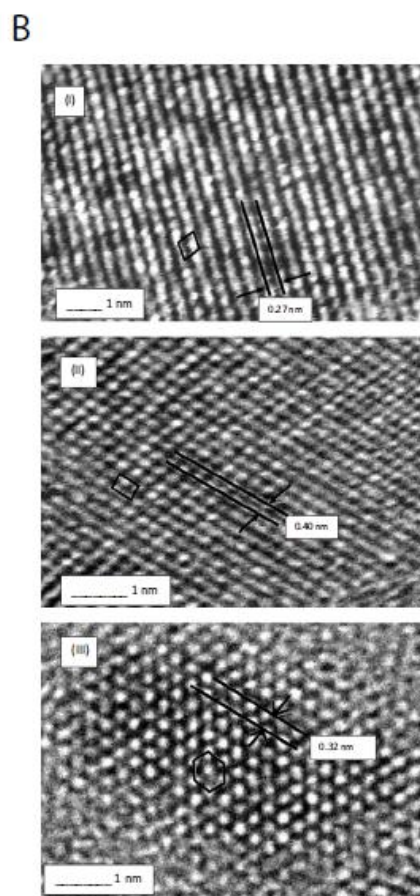
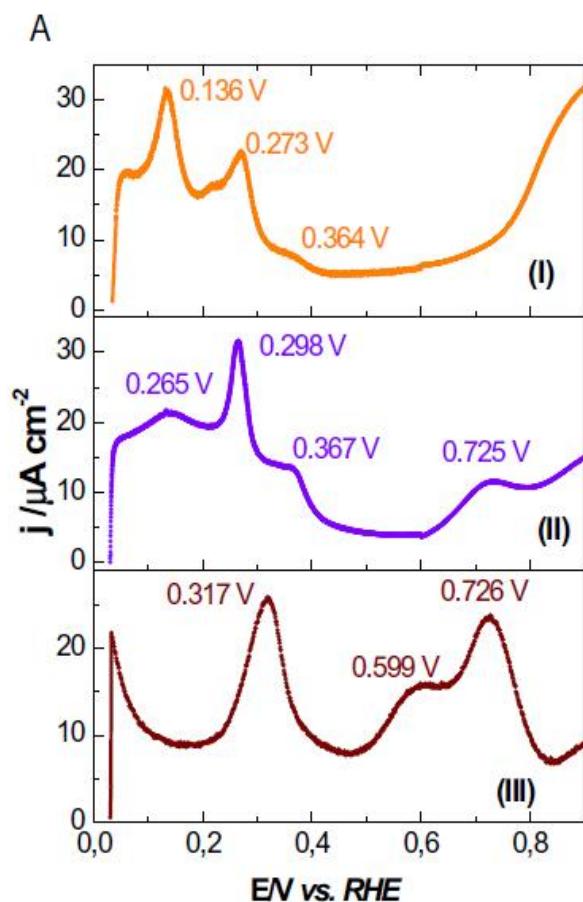
Las reacciones electrocatalíticas (con especies adsorbidas) contienen el recubrimiento en la densidad de corriente.



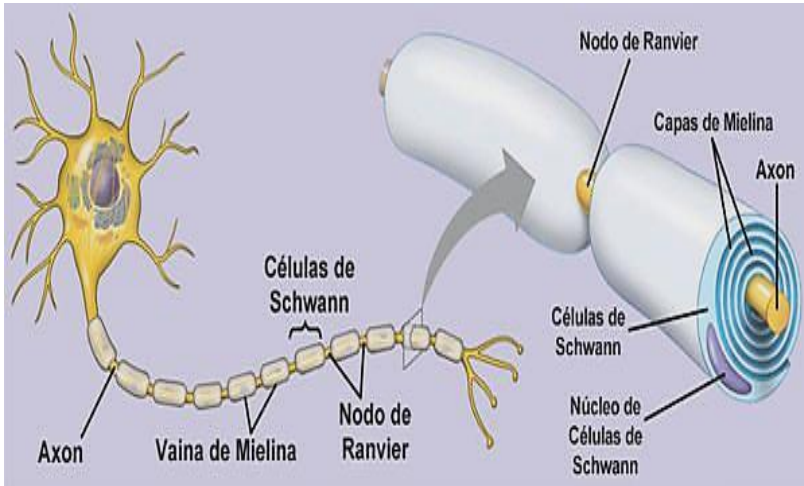
# Electrochemical transformation of platinum spheres into nanocubes and nanocubebipyramids

C.F. Zinola

Electrochemical Engineering Group, J. E. Rodó 1843, Universidad de la República, C.P. 11100 Montevideo, Uruguay



# Conducción eléctrica en el sistema nervioso



El cerebro humano está formado por miles de millones de **neuronas**. Cada una tiene un cuerpo, axón y varias dendritas.

El **cuerpo** de las células contiene un núcleo que controla las actividades de toda la célula.

El **axón** se expande hacia el exterior del cuerpo de la neurona y transmite mensajes a otras contiguas. Los mensajes pueden llegar a desplazarse grandes distancias.

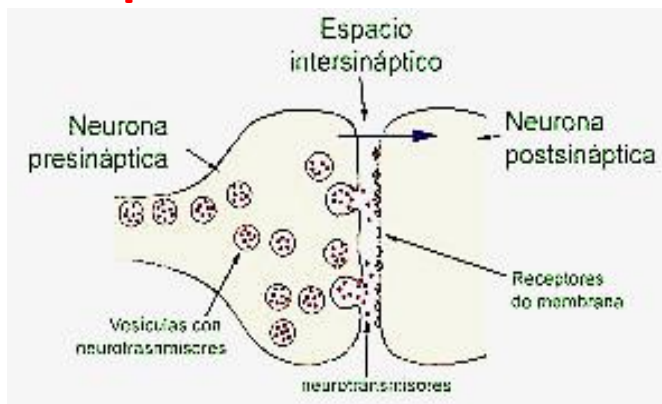
Las **dendritas** también se ramifican o extienden del cuerpo de las células y reciben mensajes de los **axones** de otras células nerviosas.

## Sinapsis.

En la **sinapsis**, contacto entre dos neuronas, el axón y la dendrita nunca se tocan. Hay un pequeño vacío llamado **hendidura sináptica**. Cuando la señal eléctrica llega a un terminal nervioso, hace que el nervio libere **neurotransmisores**.

Estos mensajeros se mueven desde el axón hacia las dendritas a través de dicha hendidura. Una neurona típica tiene hasta 15 mil de estos espacios diminutos o **sinapsis**. La neurona que libera el neurotransmisor se llama **pre-sináptica** y la neurona receptora de la señal es la **post-sináptica**. Dependiendo del tipo de neurotransmisor liberado, las neuronas post-sinápticas son estimuladas (**excitadas**) o desestimuladas (**inhibidas**).

# Sinapsis.



La unión de **neurotransmisores** a **receptores** de la membrana post-sináptica produce cambios en la permeabilidad de la misma. La naturaleza del neurotransmisor y receptor determinan si el efecto será de **excitación** o **inhibición** de la neurona post-sináptica.

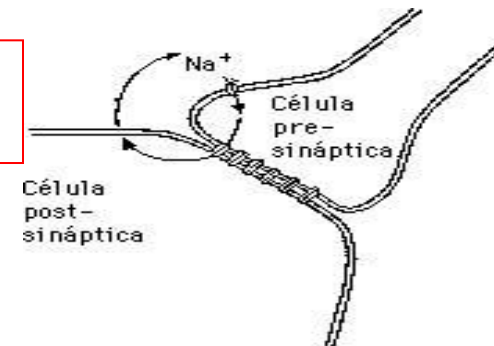
**Principales neurotransmisores;** [Acetilcolina](#) (ACh) [Dopamina](#) [Noradrenalina](#) (NE) [Serotonina](#) [Ácido  \$\gamma\$ -aminobutírico](#) (GABA) [Glicina](#) [Glutamato](#).

## Tipos de sinapsis

### Sinapsis eléctrica

En sinapsis eléctrica los procesos pre y post-sináptico son continuos (**1 nm** entre ellos) debido a la unión citoplasmática por moléculas de proteínas tubulares (puentes) a través de las cuales transita libremente el agua, iones y moléculas. Por ello el estímulo atraviesa directamente de una célula a la siguiente sin necesidad de mediación química.

**Sinapsis Eléctrica**  
**Bidireccional y rápida**

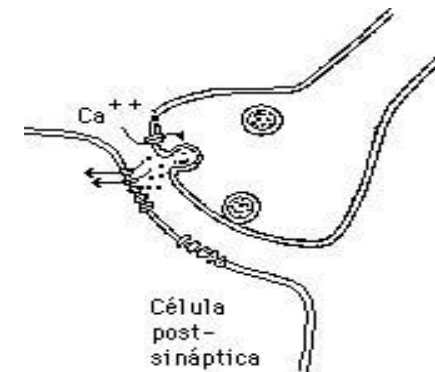


SINAPSIS ELECTRICA

### Sinapsis química

La mayoría de las sinapsis en los mamíferos son de tipo químico, en las cuales una sustancia, el neurotransmisor hace de puente entre las dos neuronas, difunde a través del estrecho espacio (**20-30 nm**) y se adhiere a los receptores, que son moléculas especiales de proteínas que se encuentran en la membrana post-sináptica.

**Sinapsis Química**  
**Unidireccional y lenta**

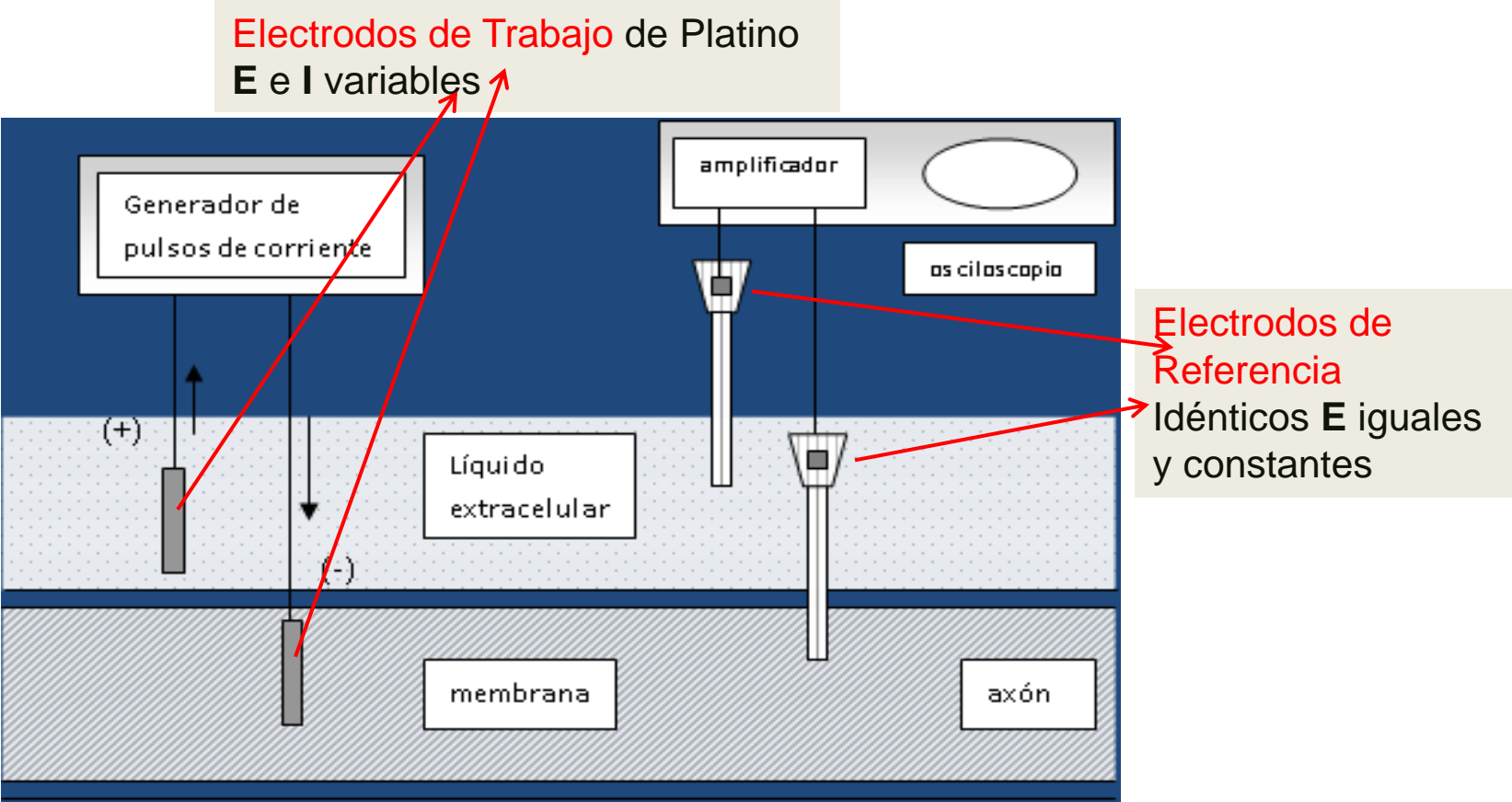


SINAPSIS QUIMICA

# El fenómeno de la conductancia nerviosa. Medida de potenciales de acción.

El potencial exterior de una membrana en la célula nerviosa, puede ser modificado por la aplicación de pulsos de corriente externa colocando una fuente con un terminal dentro del axón y otro fuera en el líquido intracelular

J. Koryta, J. Dvorak *Principles of Electrochemistry*, J. Wiley & Sons, New York, 1987.

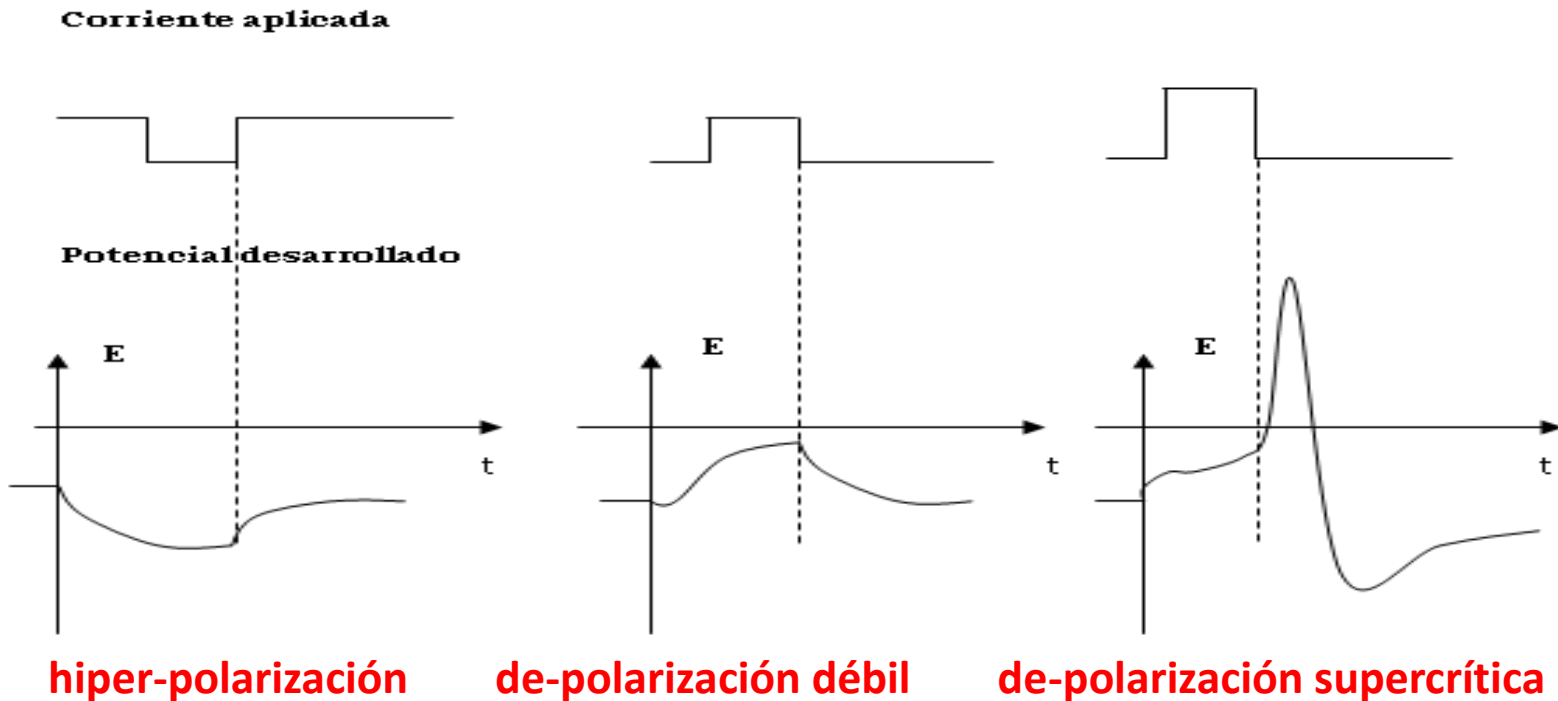


Arreglo experimental para la medida del potencial de membrana en el axón mediante un generador de corriente y la medida de la respuesta de potencial mediante electrodos de referencia.

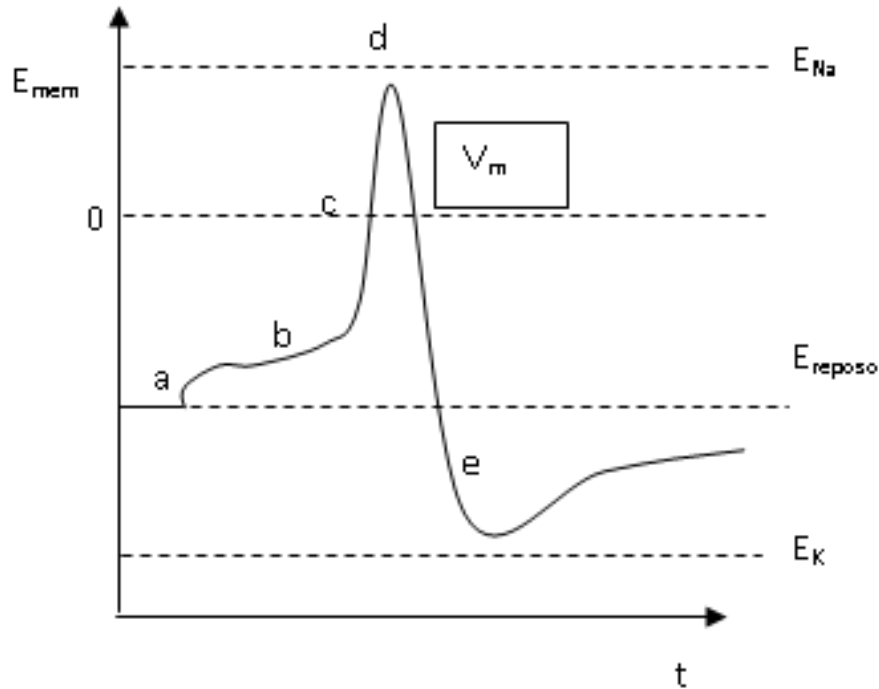
## La generación de un potencial de acción o de pico.

La existencia de un  $E_{rep}$  es la base de la excitabilidad de las células (responder a ciertos estímulos). Cuando una neurona sufre un estímulo, su membrana experimenta una serie de cambios que modifican el  $E_{rep}$ . Dichos cambios se conocen como **Potencial de Acción**.

Cuando el potencial desarrollado es menor a 20 mV se observa el reposo, pero cuando se supera cierto potencial crítico, el  $E_{rep}$  se comporta de manera inesperada. Si la corriente aplicada desarrolla un potencial de 30 mV y luego se cierra el circuito, se ve que la estimulación continúa y que crece mucho más que el potencial inicial de estimulación (30 mV). De hecho lo que se observa es que crece a +40 mV conocido como “**potencial de acción**”. La amplificación del impulso nervioso resulta en la excitabilidad de la membrana.



# La generación de un potencial de acción.



Forma del pico medida con dos electrodos de referencia intra – extra celular,  $E_{mem}$  en función del tiempo,  $t$ .

$E_{Na}$  y  $E_K$  representan los potenciales de equilibrio de membrana asociados al  $Na^+$  y  $K^+$ , respectivamente:  $E_{Na} = 55 \text{ mV}$  y  $E_K = -75 \text{ mV}$ .

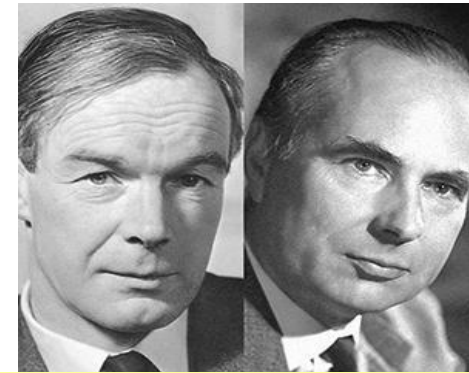
El potencial de reposo es:  $E_{reposito} = -50 \text{ mV}$ .

$V_m$  representa el potencial umbral para el inicio del potencial de acción.

## Teoría de Hodgkin y Huxley

La teoría de **Hodgkin** y **Huxley** describe cómo se inician y transmiten los **potenciales de acción** en las neuronas utilizando circuitos equivalentes.

Una compuerta individual puede tener uno de los dos estados **permisivo** o **no permisivo**. Cuando todas las compuertas de un canal particular están en estado permisivo, los iones pueden pasar a través del canal, entonces el canal está **abierto**.



**Alan Hodgkin**

5 de febrero de 1914-  
20 de diciembre de 1998

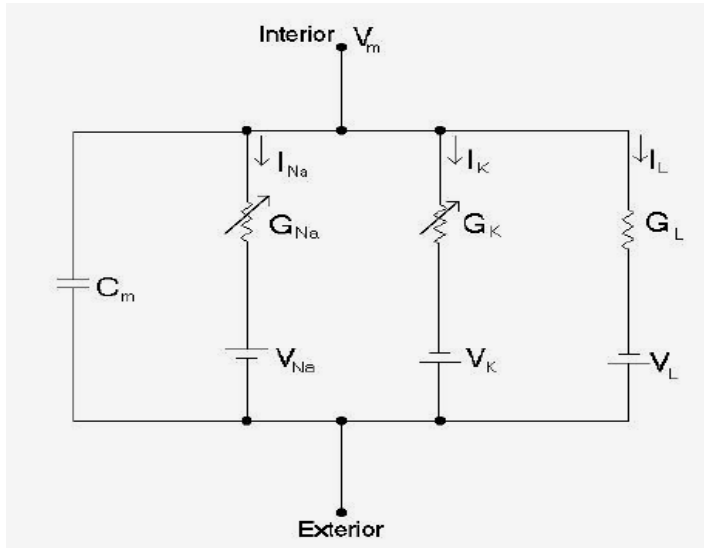
**Andrew Huxley**

22 de noviembre de 1917-  
30 de mayo de 2012

Premio Nobel Medicina 1963



# Teoría de Hodgkin y Huxley



- La membrana lipídica está representada como una capacidad
- Los canales iónicos están representados por una conductancia iónica no lineal dependiente de voltaje y tiempo
- Las puertas de los canales iónicos están representadas por conductancias lineales
- Los gradientes electroquímicos que producen el flujo de iones son baterías, de potencial determinado por la ecuación de Nernst para cada ión por concentración.
- Las bombas de flujo iónicas están representadas por fuentes de corriente

## Modificación por Tafel con neurotransmisor adsorbido

La velocidad real de propagación de los impulsos nerviosos es cercana a  $10^3 \text{ cm s}^{-1}$ . El primer intento de cálculo (1952) fue a partir de la **Teoría de Hodgkin-Huxley** pero los resultados mostraron valores cien veces menores por existir otros procesos.

El comienzo de la curva puede ser descrita mediante la **Ley de Tafel** luego de abstraer los datos de resistencias internas inherentes. La **ley de Tafel** debe ser modificada mediante la incorporación del **recubrimiento superficial** que en este caso responde a los canales propios de cada ión y/o de la **adsorción de neurotransmisores**.

# Modificación por Tafel con neurotransmisor adsorbido

Los sobrepotenciales deben ser mayores que 40-50 mV y los valores de las pendientes de Tafel son similares a los obtenidos de las células excretoras.

R. E. Taylor, J. W. Moore, K. S. Cole, *J. Biophys.* 1 (1960) 161.

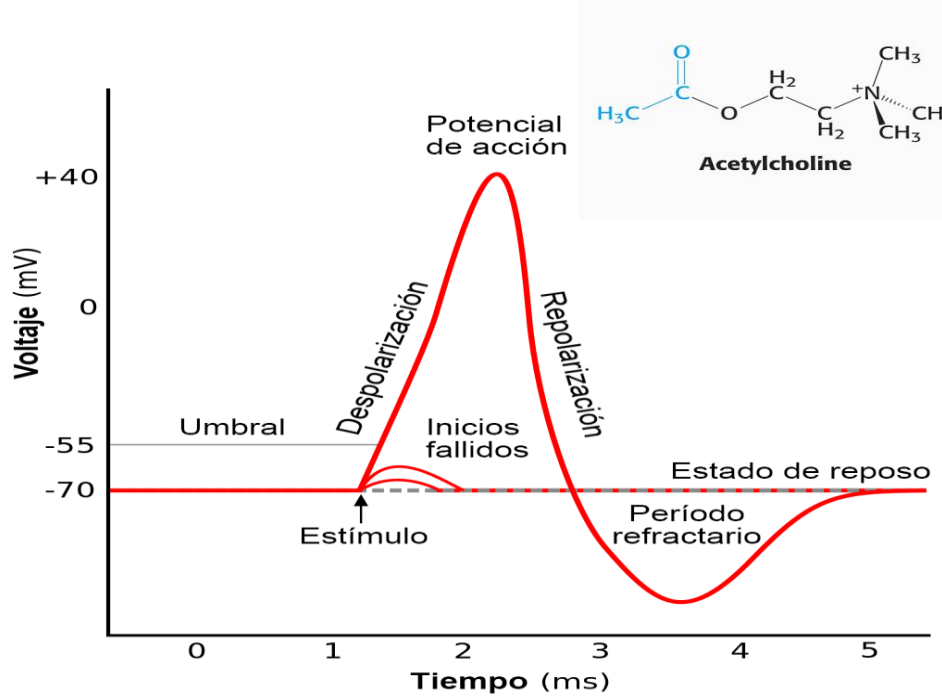
$$j_{activo} = j_o \theta e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}}$$

Corriente con canales con neurotransmisores activos

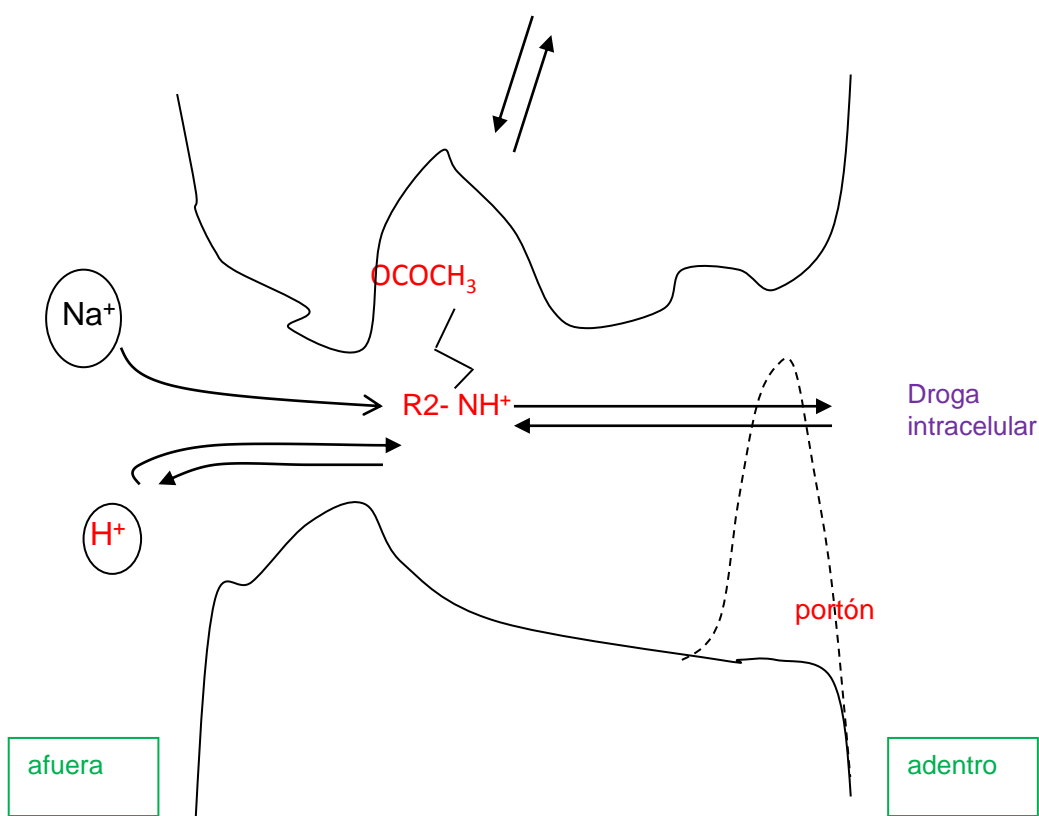
$$j_{cerrado} = j_o' (1 - \theta) e^{\frac{\alpha' F \eta}{RT}}$$

Canales de adsorción de neurotransmisores cerrados

donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga que contempla los factores  $\beta$  de los pasos asociados a los iones y neurotransmisores.



La transmisión del impulso del axón de una neurona a las dendritas de la otra requiere la alineación de moléculas de neurotransmisor, por ej., **ACh**, de determinada manera para posibilitar la generación del potencial de acción. Cuando el **pico de despolarización** sobreviene en su terminal pre-sináptica, produce la apertura de los canales de **Ca<sup>2+</sup>** para que los mismos entren a la célula permitiendo la eliminación del transmisor **ACh**. Este transmisor también permite el pasaje de **Na<sup>+</sup>** y **K<sup>+</sup>** pero no **Cl<sup>-</sup>**.



En los fenómenos de adsorción se supone que la molécula en solución (en este caso la **ACh**) puede adsorberse y como tal provocar (inducir o activar) la apertura de los canales.

La **Isoterma de Frumkin** parece ser la más adecuada para simular el proceso V. Patushenko, Y. Chimadzhev, L. Kalandadze *Biofísica* **23** (1978) 174.

Si  $\theta$  es el recubrimiento superficial por parte de **ACh** al potencial **E** (sea de acción o no) se cumple:

$$\frac{\theta e^{-r\theta}}{(1-\theta)} = a^o K_{ads} e^{\frac{nFE}{RT}}$$

$$K_{ads} = e^{\frac{-\Delta G_{ads}^o}{RT}}$$

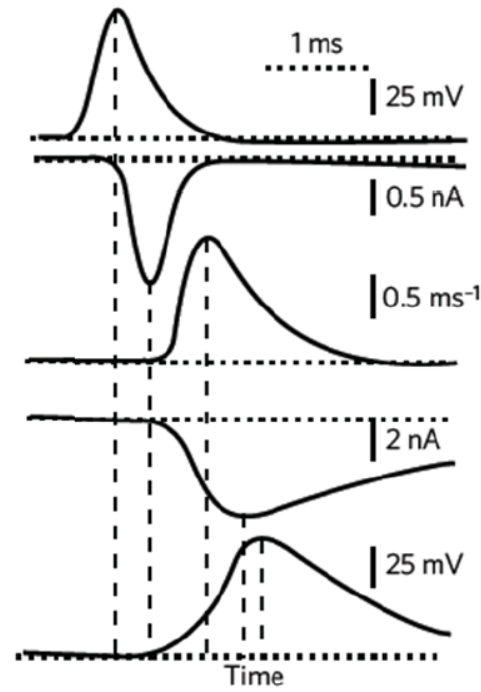
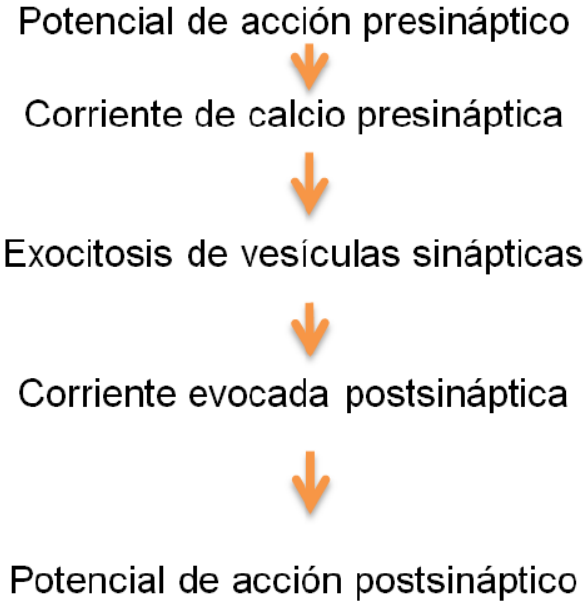
Modelo de acción local de anestésicos bloqueantes (acetilcolina, **ACh**) de los canales sensibles al ión  $\text{Na}^+$

El anestésico local en su forma protonada solo puede entrar al canal en su forma abierta desde dentro de la célula. La forma neutra puede entrar al canal cerrado desde la capa bi-lipídica.

Este recubrimiento debe estar relacionado con la aparición del **potencial de acción** y se debe a la apertura secuencial y por separado de canales diferentes para  $\text{Na}^+$  y para  $\text{K}^+$ .

Estas aperturas dependen del potencial marcado en la isoterma, pero también del tiempo por lo que queda aún este aspecto por desarrollar.

# Activación de canales de calcio.



Cuando un **potencial de acción** invade el terminal presináptico, los canales de calcio se abren permitiendo su flujo interno induciendo la fusión de las vesículas sinápticas con la membrana plasmática. De esta forma se permite la liberación de **neurotransmisores** que contienen las vesículas del espacio sináptico.

$$\theta \approx a^o K_{ads} e^{r\theta} e^{\frac{nFE}{RT}}$$

Los **neurotransmisores** se unen a los receptores post-sinápticos para completar la transferencia de la información. El proceso se sumamente rápido, ca. de 1 ms por lo que el **recubrimiento** instantáneo puede considerarse pequeño.

$$j_{activo} = j_o a^o K_{ads} e^{r\theta} e^{\frac{(1+\alpha)F\eta}{RT}}$$

Diversas neuro-especies pueden ser estudiadas para cada tipo de célula para poder obtener expresiones de corriente adecuadas.