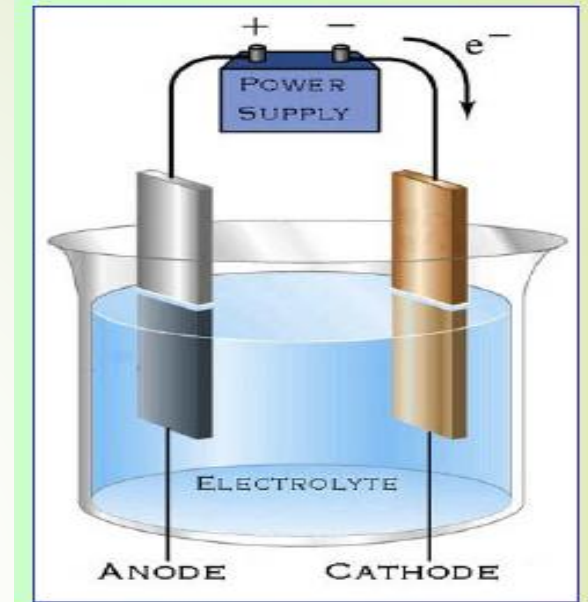


# Cinética electroquímica



Fisicoquímica de las Interfases 2023

# Fuentes de Energía

Calor

Mecánica

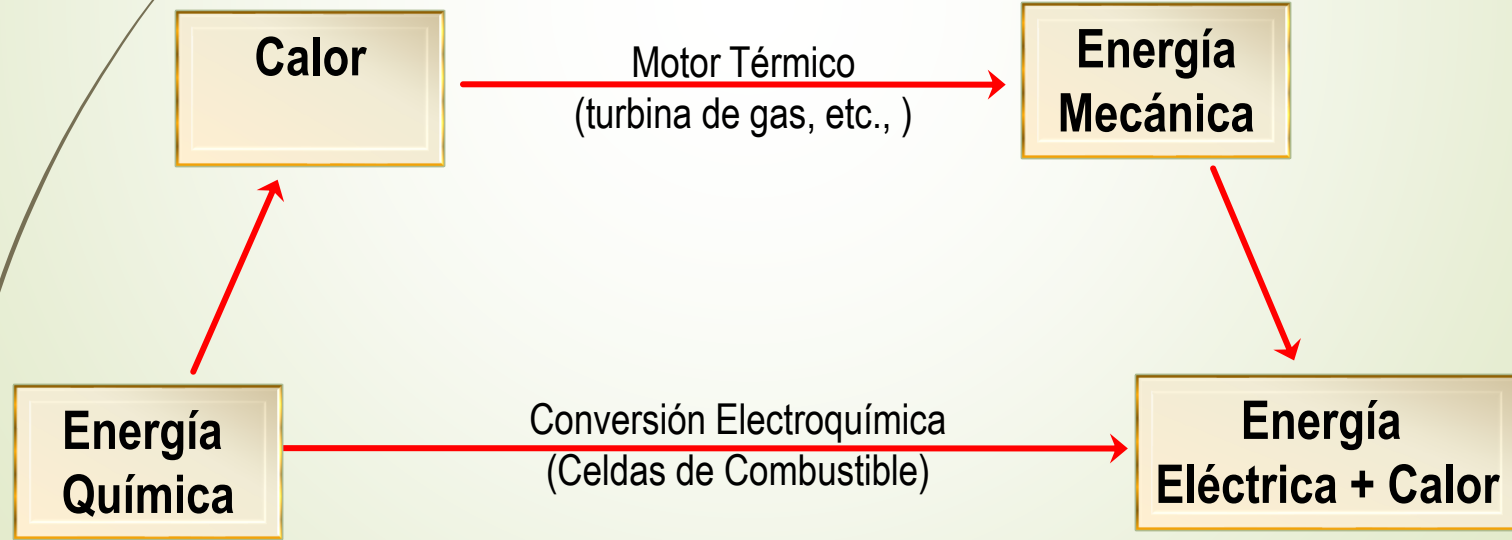
Eléctrica

Química

Radiación  
electromag.

Nuclear

Alimentos



# Sistemas electroquímicos

- Sistemas espontáneos que proporcionan  $W_{\text{eléctrico}}$  útil. Ej.: baterías, pilas, celdas de combustible.

Generan energía eléctrica útil a partir de una reacción electroquímica.

- Sistemas espontáneos que no proporcionan  $W_{\text{eléctrico}}$  útil. Ej.: corrosión electroquímica
- Sistemas no espontáneos. Ej. electrolizadores

Ocurre una reacción electroquímica a medida que son alimentados por energía eléctrica

# Sistemas electroquímicos

<i>Parámetro</i>	<i>Celda galvánica</i>	<i>Celda electrolítica</i>
Transformación energética	química→eléctrica	eléctrica→química
Tendencia termodinámica	espontánea	No-espontánea
$\Delta G$	$< 0$	$> 0$
$E$	$> 0$	$< 0$
Polaridad de electrodos		
ánodo	-	+
cátodo	+	-

# ELECTROQUÍMICA

## Reacciones Electroquímicas

### Celdas

Electrolíticas  
( $\Delta G > 0$ )

Galvánicas  
( $\Delta G < 0$ )

Productoras de  
materia

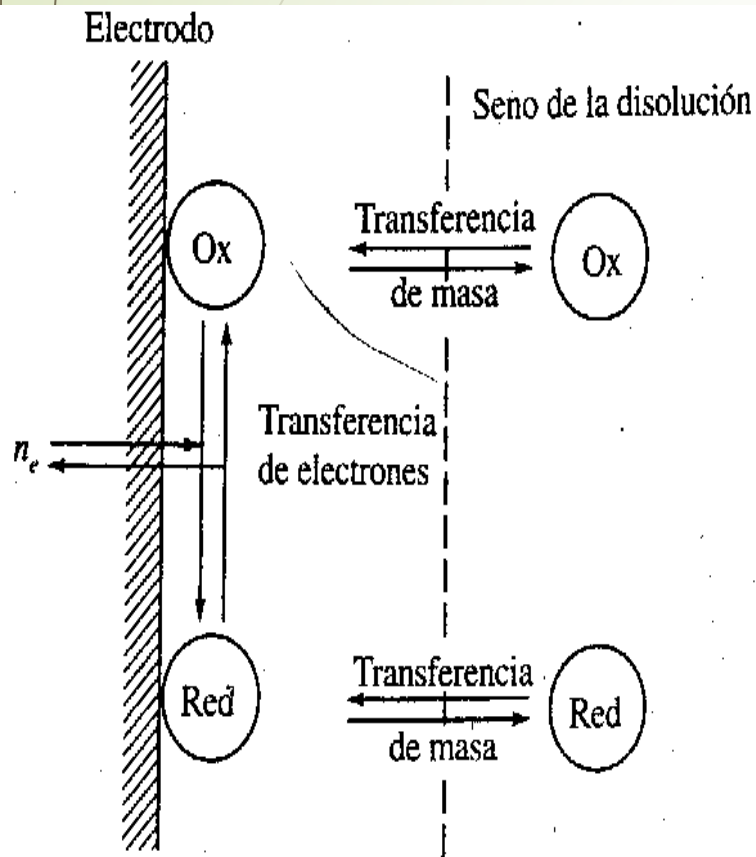
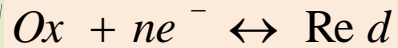
Productoras de  
energía

La electroquímica estudia los cambios químicos que producen una corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas.

### **Celda electroquímica:**

Dispositivo en el que se produce una corriente eléctrica (flujo de  $e^-$  a través de un circuito) gracias a una reacción espontánea (**celda galvánica**) o en que se utiliza corriente eléctrica para llevar a cabo una reacción química no espontánea (**celda electrolítica**).

# MECANISMO DE REACCIÓN



**Transferencia de masa** del reactivo Ox que debe alcanzar la interfase para que la reacción electroquímica tenga lugar.

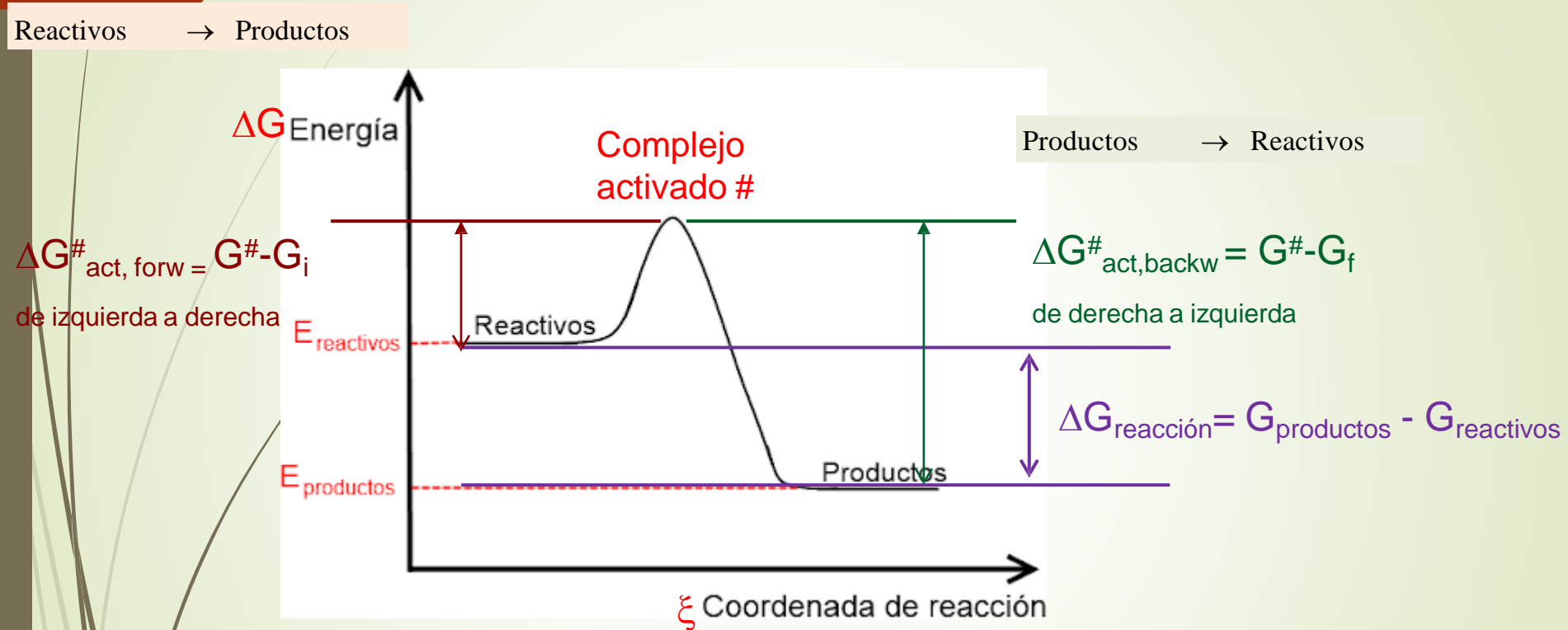
- **Adsorción de Ox** que ocurre por afinidad de la sustancia por el sustrato metálico
- **Reacción de transferencia de carga electrónica** propiamente dicha a la especie adsorbida.
- **Desorción de Red** desde la superficie a la interfase.
- **Transferencia de masa:** transporte de Red desde la interfase hasta el seno de la disolución.

## Reacción de transferencia de carga electrónica

Es el proceso de transporte de uno o mas electrones cuando la especie iónica o neutra se encuentra en la interfase, sea en el *IHP* (adsorción específica) o en el *OHP* (en la capa difusa solvatada). Este proceso es cuántico e involucra el «*pasaje*» por *tunelado* del electrón (en un pequeño porcentaje) o el alcanzar la energía necesaria para sobrepasar la energía de activación del **complejo activado** formado con la especie reactiva. Cuando la integral de probabilidad es mayor que cero y suficientemente grande es posible alcanzar el complejo activado y el **sobrepotencial** se conoce como de activación de la reacción.

# Interfaz Electrodo/electrolito bajo condiciones de reacción

En lugar de usar la distancia de disociación de la molécula diatómica, podemos considerar el cambio de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , con la coordenada de reacción,  $\xi$ .



Para una reacción que procede de izquierda a derecha sobre la coordenada de reacción,  $\xi$ , la energía libre del estado inicial es  $G_i$  y la del estado final es  $G_f$ . La reacción procede a través de un estado activado de energía más elevada caracterizada por  $\Delta G^{\#}$ . En la dirección directa, es decir, en la dirección de  $\xi$  existe una energía de activación:  $\Delta G^{\#}_{\text{forward}} = G^{\#} - G_i$ , mientras que en la dirección inversa, la energía de activación es:  $\Delta G^{\#}_{\text{backward}} = G^{\#} - G_f$ .



# VELOCIDAD DE REACCIÓN BAJO CAMPO ELÉCTRICO NULO

$$v_q = \frac{kT}{h} \prod_i^n a_i^{p_i} \exp \left[ \frac{-\Delta G_q^{o,\#}}{RT} \right]$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck,  $T$  la temperatura absoluta,  $R$  es la constante de Regnault,  $a_i$  es la actividad de los reactivos en la superficie,  $p_i$  es el orden de reacción (no coincide con num. esteq.) y  $\Delta G_q^{o,\#}$  es la energía libre química de activación para la dirección de la reacción.

Ejemplos:  $2A \leftrightarrow D$



$2A \leftrightarrow D$

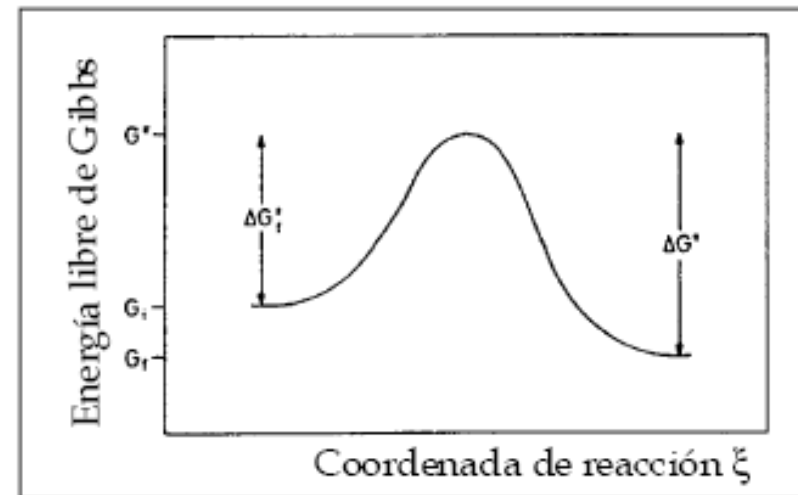
$$v_q = \frac{kT}{h} a_A a_B^{1/2} \exp \left[ \frac{-\Delta G_q^{o,\#}}{RT} \right]$$

$$v_q = \frac{kT}{h} a_A^2 \exp \left[ \frac{-\Delta G_q^{o,\#}}{RT} \right]$$

## Dependencia de la velocidad de una reacción electroquímica

$$A + e^- \leftrightarrow D \quad v_{q,red} = \frac{kT}{h} a_A \exp \left[ \frac{-\Delta G_{q,red}^{o,\#}}{RT} \right]$$

$$D \leftrightarrow A + e^- \quad v_{q,ox} = \frac{kT}{h} a_D \exp \left[ \frac{-\Delta G_{q,ox}^{o,\#}}{RT} \right]$$



# VELOCIDAD DE REACCIÓN Y DENSIDAD DE CORRIENTE

La **velocidad de una reacción electroquímica ( $v$ ) se define como el número de moles de sustancia electrorreducida o electrooxidada por unidad de tiempo y por unidad de área de electrodo.**

$$j = nF v$$

donde  **$j$**  es la **densidad de corriente en el electrodo**,  **$n$**  es el **número de electrones involucrados** en la reacción electroquímica de 1 mol de la sustancia para la cual se define la velocidad de reacción, y  **$v$**  es la **velocidad de reacción**.

La convención de signos para las corrientes electrónicas –fijada por la Comisión de Electroquímica, Subcomisión de Nomenclatura, Definiciones y Símbolos de IUPAC– indica que ésta es **positiva** cuando su sentido es del metal a la disolución (**oxidación**) y **negativa** en caso contrario (reducción).

## Dependencia de la corriente con el potencial; parámetros cinéticos



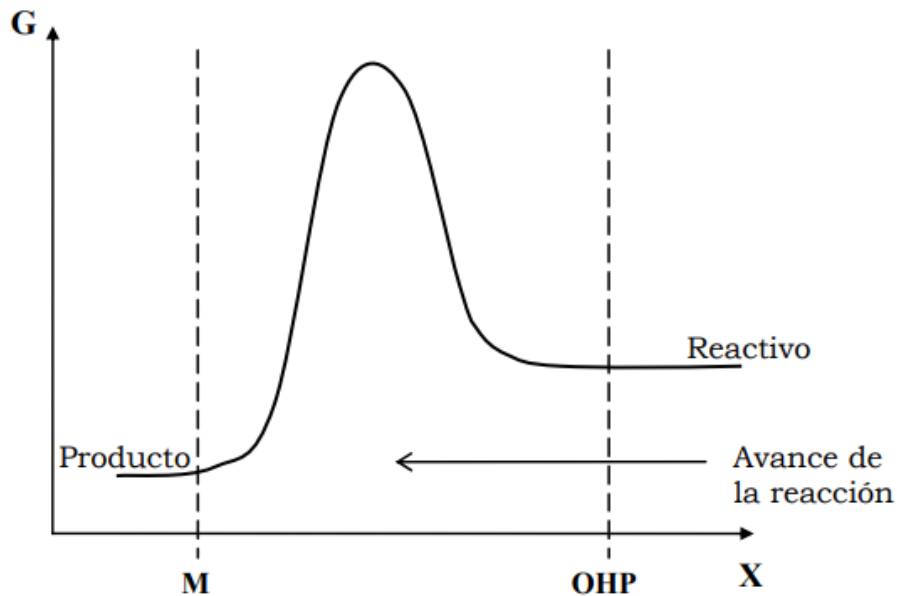
En la posición que corresponde al máximo de la energía química, la diferencia de potencial es una fracción  $\beta$  de la diferencia de potencial total. El factor  $\beta$  se denomina **factor de simetría**, y se define como el cociente entre la distancia que recorre el ion desde el **OHP** hasta el máximo de la curva y la distancia total del **OHP** al metal.

# Dependencia de la velocidad de una reacción química con las energías de activación



$$v_{q,red} = \frac{kT}{h} a_A \exp\left[\frac{-\Delta G_{q,red}^{o,\#}}{RT}\right]$$

$$v_{q,ox} = \frac{kT}{h} a_D \exp\left[\frac{-\Delta G_{q,ox}^{o,\#}}{RT}\right]$$



# Efecto de la caída de potencial en la energía de activación

$$\beta = \frac{\Delta G_{red}^{o,\#} - \Delta G_{q,red}^{o,\#}}{nFE}$$



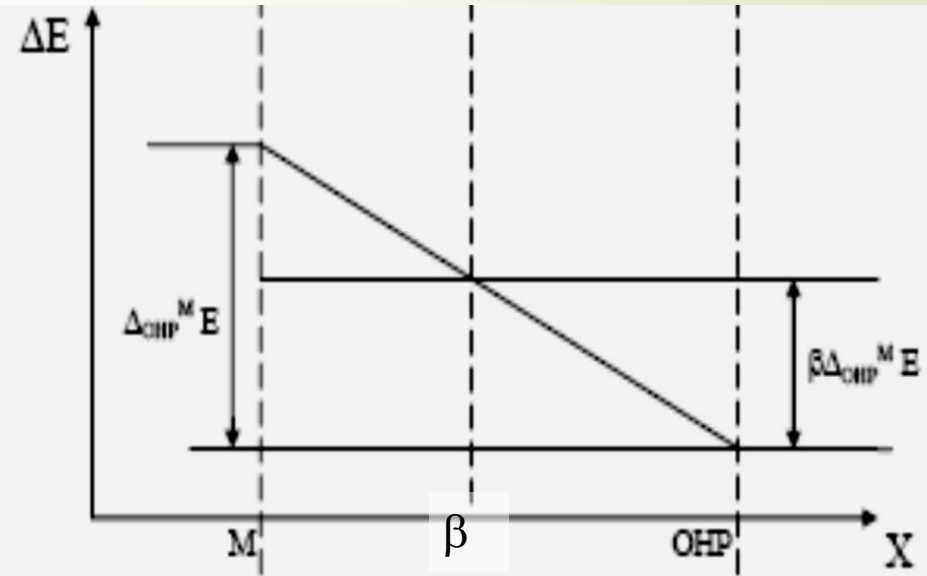
$$\Delta G_{red}^{o,\#} = \Delta G_{q,red}^{o,\#} + \beta nF \Delta_{OHP}^M E$$

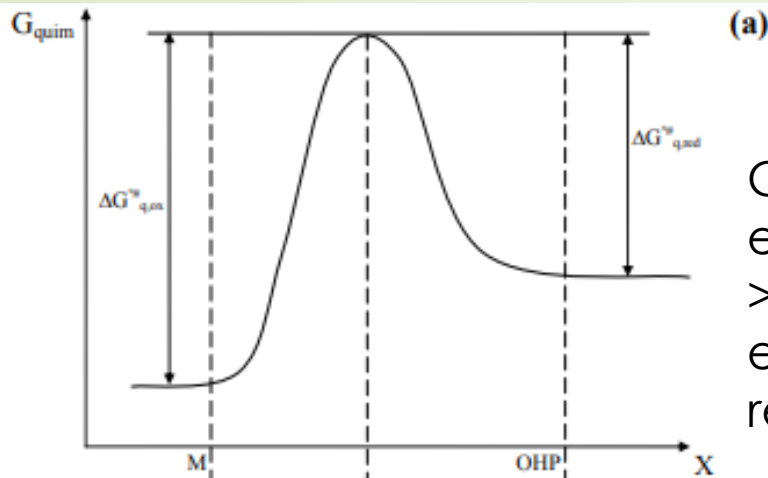
$$1 - \beta = \frac{\Delta G_{ox}^{o,\#} - \Delta G_{q,ox}^{o,\#}}{nFE}$$



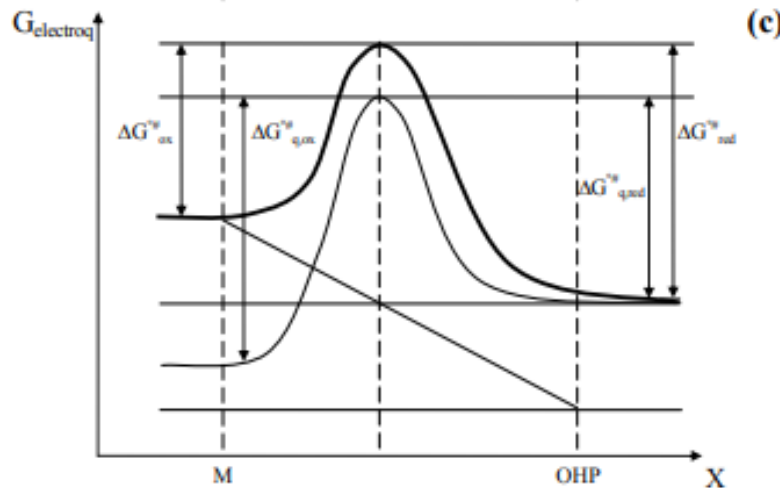
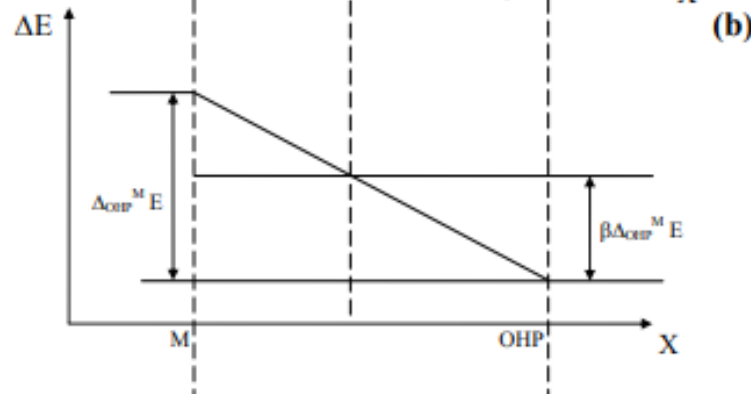
$$\Delta G_{ox}^{o,\#} = \Delta G_{q,ox}^{o,\#} - (1 - \beta) nF \Delta_{OHP}^M E$$

$$\beta = \frac{\text{cambio de energía de activación}}{\text{energía eléctrica total}}$$





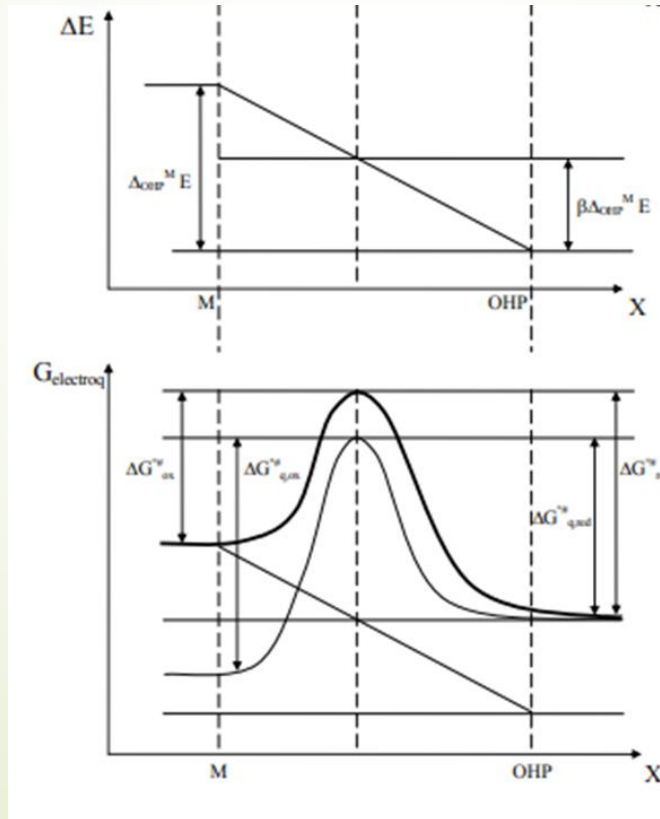
Cuando ocurre una reacción espontánea de electroreducción,  $\Delta E > 0$ , el campo eléctrico modifica la energía de activación de las reacciones

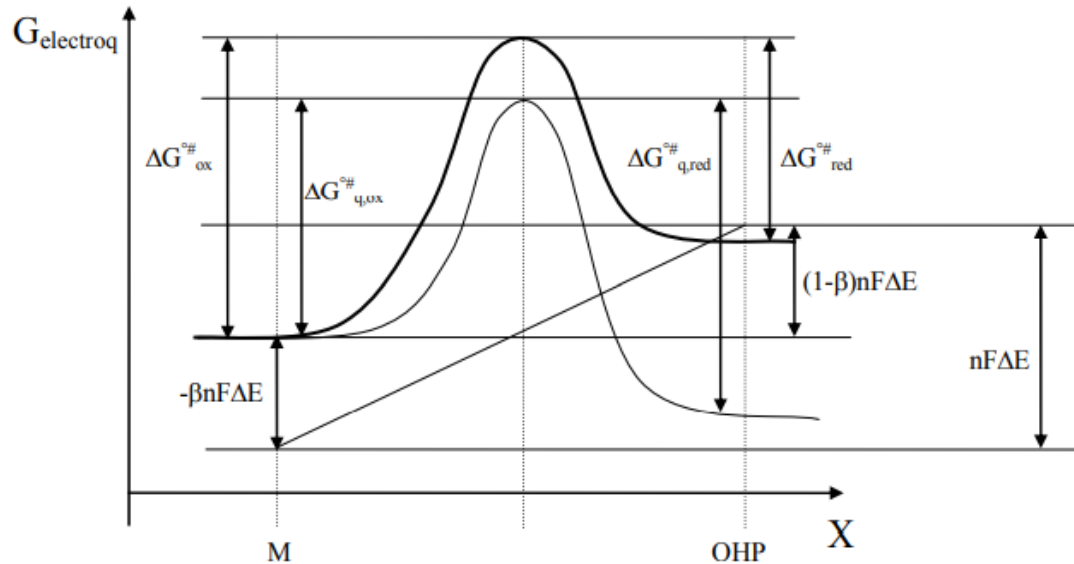


El campo eléctrico que se crea en la interfase actúa disminuyendo la velocidad de la reacción espontánea y favoreciendo la reacción inversa

$$\Delta G_{red}^{o,\#} = \Delta G_{q,red}^{o,\#} + \beta nF \Delta_{OHP}^M E$$

$$\Delta G_{ox}^{o,\#} = \Delta G_{q,ox}^{o,\#} + \beta nF \Delta_{OHP}^M E - nF \Delta_{OHP}^M E$$





Si el proceso que se da en la interfase no es espontáneo, y es un proceso conducido externamente por un campo eléctrico aplicado tal que ocurre la electroreducción, el metal se encuentra cargado negativamente,  $\Delta E < 0$ , el campo eléctrico modifica la energía de activación de las reacciones: favorece reducción y enlentece oxidación

$$\Delta G^{\circ\#}_{\text{red}} = \Delta G^{\circ\#}_{\text{q,red}} + (1-\beta)nF(-E) - nF(-E)$$

$$\Delta G^{\circ\#}_{\text{red}} = \Delta G^{\circ\#}_{\text{q,red}} - \beta nF(-E)$$

$$\Delta G^{\circ\#}_{\text{ox}} = \Delta G^{\circ\#}_{\text{q,ox}} + (1-\beta)nF(-E)$$

# Ley de velocidad en corriente



La velocidad de reacción para la reacción electroquímica de reducción será:

$$v_{red} \rightarrow = \frac{kT}{h} a_A \exp \left[ \frac{-\Delta \overline{G}_{red}^{o,\#}}{RT} \right]$$

Pero la energía de activación del proceso electroquímico de reducción será:

$$\Delta \overline{G}_{red}^{o,\#} = \Delta G_{q,red}^{o,\#} + \beta nFE$$

Sustituyendo;

$$v_{red} \rightarrow = \frac{kT}{h} a_A \exp \left[ \frac{-\Delta G_{q,red}^{o,\#}}{RT} \right] \exp \left[ \frac{-\beta nFE}{RT} \right]$$

Tomando como constante específica de reacción química a:

$$k_{q,red} \equiv \frac{kT}{h} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{q,red}^{o,\#}}{RT} \right]$$

Sustituyendo en la ley de velocidad, obtenemos:

$$v_{red} \rightarrow = k_{q,red} a_A \exp \left[ \frac{-\beta nFE}{RT} \right]$$

Pero la densidad de corriente para la reacción de reducción será:

$$j_{red} \rightarrow = nF v_{red} \rightarrow$$

O sea:

$$j_{red} \rightarrow = nF k_{q,red} a_A \exp \left[ \frac{-\beta nFE}{RT} \right]$$



# Ley de velocidad en corriente



La velocidad de reacción para la reacción electroquímica de oxidación será:

$$v_{ox}^{\leftarrow} = \frac{kT}{h} a_D \exp \left[ \frac{-\Delta G_{ox}^{\leftarrow, \#}}{RT} \right]$$

Pero la energía de activación del proceso electroquímico de oxidación será:

$$\Delta G_{q,ox}^{\leftarrow, \#} = \Delta G_{q,ox}^{\circ, \#} - (1 - \beta) nFE$$

Sustituyendo;

$$v_{ox}^{\leftarrow} = \frac{kT}{h} a_D \exp \left[ \frac{-\Delta G_{q,ox}^{\circ, \#}}{RT} \right] \exp \left[ \frac{(1 - \beta) nFE}{RT} \right]$$

Tomando la constante específica de reacción química y sustituyendo en la ley de velocidad, obtenemos;

$$k_{q,ox} \equiv \frac{kT}{h} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{q,ox}^{\circ, \#}}{RT} \right] \quad v_{ox}^{\leftarrow} = k_{q,ox} a_D \exp \left[ \frac{(1 - \beta) nFE}{RT} \right]$$

Pero la densidad de corriente para la reacción de oxidación será:

$$j_{ox}^{\leftarrow} = nF v_{ox}^{\leftarrow}$$

$$j_{ox}^{\leftarrow} = nF k_{q,ox} a_D \exp \left[ \frac{(1 - \beta) nFE}{RT} \right]$$

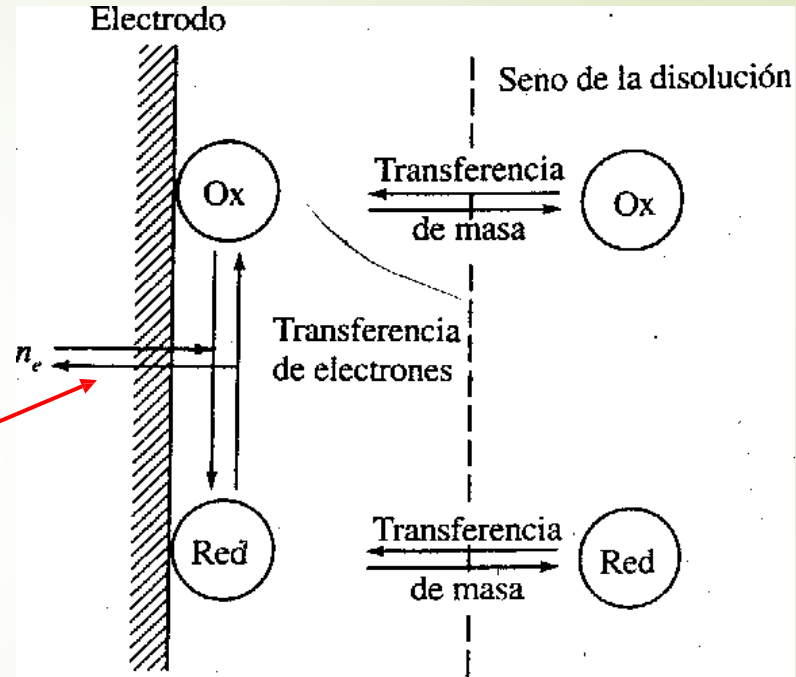
# DENSIDAD DE CORRIENTE REVERSIBLE; $j_o$

Se produce una transferencia de carga en los dos sentidos a igual velocidad, las cargas en exceso tanto en el metal (electrones) como en la disolución (iones) tienen un valor equivalente.

$$j_{oxid} = -j_{red}$$

$$E_{j=0} = E_{rev}$$

Esta densidad de corriente es un vector que tiene el mismo valor (módulo) pero sentidos opuestos. Se le denomina *densidad de corriente de intercambio o de canje*  $j_o$ . Es el mínimo valor de corriente obtenible del sistema desde  $E_{rev}$  o  $E_{j=0}$ .



$$j_o \equiv j_{oxid} = -j_{red}$$

$$j_o = nFk_{q,ox} a_D \exp \left[ \frac{(1 - \beta) nFE_{j=0}}{RT} \right]$$

$$j_o = nFk_{q,red} a_A \exp \left[ \frac{-\beta nFE_{j=0}}{RT} \right]$$

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

# Valores de $j_0$ para varios sistemas.

TABLA

Sistema	Metal	$-\log(j_0 / \text{A cm}^{-2})$
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Pt	2.6
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Pd	2.2
$\text{H}^+/\text{H}_2$	Pt	2.1
$\text{H}^+/\text{H}_2$	Cu	6.0
$\text{H}^+/\text{H}_2$	Sn	8.2
$\text{H}^+/\text{H}_2$	Hg	12.1
$\text{H}^+/\text{H}_2$	Pb	11.3
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	Pt	9.4
$\text{OH}^-/\text{O}_2$	Pt	7.2

Sistema	Electrodo	Medio	$j_0 / \text{Am}^{-2}$
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	Cu	$\text{CuSO}_4$ $10^3$ mM	$2 \cdot 10^{-1}$
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	Fe	$\text{FeSO}_4$ $10^3$ mM	$1 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}^+ / \text{H}_2$	Hg	$\text{H}_2\text{SO}_4$ $5 \cdot 10^2$ mM	$5 \cdot 10^{-9}$
	Pt	$\text{H}_2\text{SO}_4$ $10^2$ mM	10
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	Hg	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 1 mM + $\text{HClO}_4$ $2 \cdot 10^3$ mM	$5 \cdot 10^3$
$\text{Na}^+ / \text{Na}$	Hg	$\text{NaOH}$ 10 mM + + $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 1 mM	$4 \cdot 10^2$
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	Ni	$\text{NiSO}_4$ $10^3$ mM	$2 \cdot 10^{-5}$
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	Hg	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM + + $\text{KNO}_3$ $10^3$ mM	$1 \cdot 10^3$
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	Zn	$\text{ZnSO}_4$ $10^3$ mM	$2 \cdot 10^{-1}$
	Hg	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM + + $\text{KNO}_3$ $10^3$ mM	7

Esta densidad de corriente,  $j_0$ , es dependiente del tipo de reacción que ocurra, deposición metálica, desprendimiento de gases, formación de óxidos, etc. Y es independiente de que sea oxidación o reducción.

Pero  $j_0$  además depende de la naturaleza del metal, su cristalografía y la rugosidad o porosidad, así como de la naturaleza y concentración del electrolito en contacto y si hay adsorción o no. Además, depende de la temperatura y presión de los gases interactuantes.

# SOBREPOTENCIALES o sobretensión

Se denomina **sobrepotencial**,  $\eta$ , a la resta entre la diferencia de potencial en la interfase,  $E_j$ , cuando por ella circula una corriente de densidad  $j$ , y la diferencia de potencial en la interfase cuando no pasa corriente,  $E_{j=0}$ .

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

## Naturaleza de los SOBREPOTENCIALES

$$\eta = \eta_{TC} + \eta_{TM} + \eta_{RQ} + \eta_{sup}$$

Es la consecuencia de la irreversibilidad por cambios asociados a los propios procesos.

$\eta_{TC}$  Transferencia de carga electrónica al reactivo en la interfase

$\eta_{TM}$  Transferencia de masa del reactivo y del producto en sentido opuesto

$\eta_{RQ}$  Irreversibilidad por reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga.

$\eta_{sup}$  Irreversibilidad por procesos superficiales como cristalización, formación de burbujas, polímeros, etc.

## DENSIDAD DE CORRIENTE FUERA DE LA REVERSIBILIDAD

Cuando en el electrodo se produce un flujo neto de carga las densidades de corriente de electroreducción y electrooxidación son diferentes y son función de los sobrepotenciales.

$$j = j_{oxid} - |j_{red}|$$

$j > 0$  para una reacción anódica

$j < 0$  para una reacción catódica

# DENSIDAD DE CORRIENTE FUERA DE LA REVERSIBILIDAD

$$A + e \Leftrightarrow D \quad j = nFk_{q,ox} a_D \exp \left[ \frac{(1 - \beta) nFE_j}{RT} \right] - nFk_{q,red} a_A \exp \left[ \frac{-\beta nFE_j}{RT} \right]$$

Por otro lado, usando la definición de *sobrepotencial* obtenemos:

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

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

Sustituyendo el valor de la densidad de corriente de intercambio

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

en la de densidad de corriente se obtiene;

$$j = j_o \left( \exp \left[ \frac{(1 - \beta) nF \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\beta nF \eta}{RT} \right] \right)$$



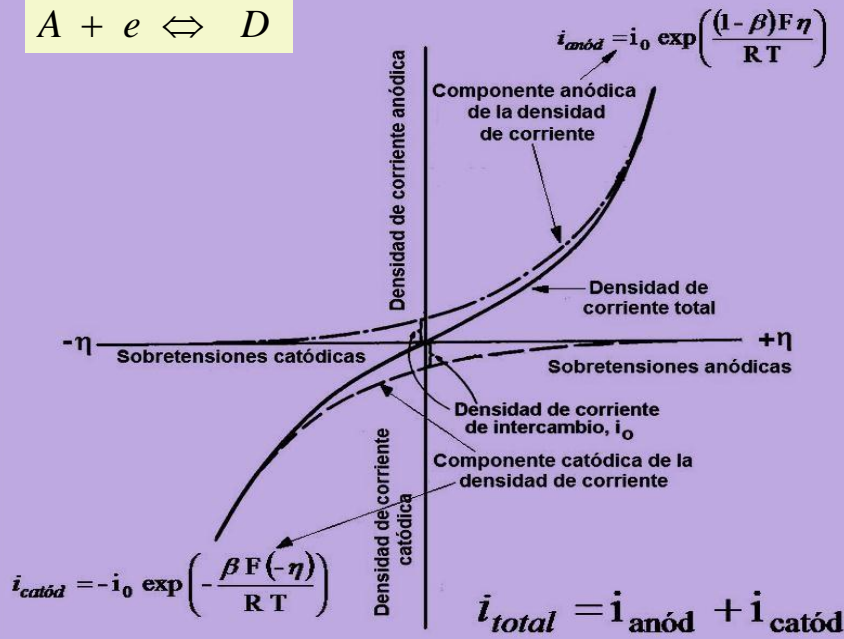
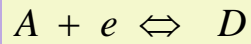
Max Volmer  
3 de mayo de 1885-  
3 de junio de 1965



John Butler  
14 de febrero de  
1899-  
16 de julio de 1977

**Ecuación de Butler-Volmer**  
**Ecuación Fundamental de la Electrónica**

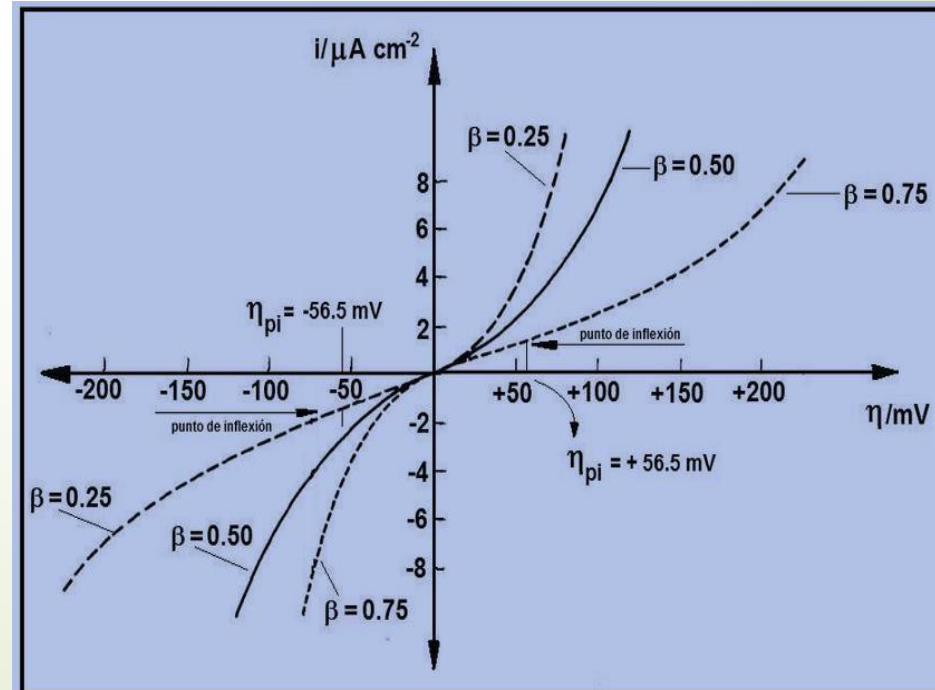
# Dependencia de la corriente $j$ con el sobrepotencial $\eta$



$$j = j_0 \left( \exp \left[ \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{\beta nF\eta}{RT} \right] \right)$$

La forma de la curva  $j$  con  $\eta$  muestra comportamiento similar a una exponencial simple cuya ordenada depende del valor de  $j_0$ .

La forma de la curva  $j$  con  $\eta$  muestra para diferentes valores de  $\beta$  la curva en celeste con asimetrías que dependen del valor de  $\beta$ .



# CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER

## 1. ALTOS SOBREPOTENCIALES

$$j = j_0 \left( \exp \left[ \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{\beta nF\eta}{RT} \right] \right)$$



**Julius Tafel**  
2 de junio de 1862-  
2 de setiembre de 1918

Quando los sobrepotenciales son altos, uno de los términos de la ecuación de Butler–Volmer es despreciable frente al otro, y la ecuación se reduce a la hallada experimentalmente por el físico-químico alemán **Julius Tafel** en 1903 para el electrorreducción de hidrógeno.

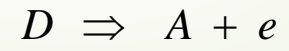
$$e^{\left[ \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right]} \gg e^{\left[ \frac{-\beta nF\eta}{RT} \right]} \quad \text{o} \quad e^{\left[ \frac{-\beta nF\eta}{RT} \right]} \gg e^{\left[ \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right]}$$

Esta exponencial se aparta menos del **1%** del valor obtenido de la ecuación completa si  $\eta \geq 120$  mV para intercambio de 1 electrón a temperatura ambiente.

$$j = j_0 \exp \left[ \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right] \quad \text{oxidación}$$

$$j = j_0 \exp \left[ \frac{-\beta nF\eta}{RT} \right] \quad \text{reducción}$$

### A) ALTOS SOBREPOTENCIALES de oxidación



$$j = j_0 \exp \left[ \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right] \rightarrow \ln j = \ln j_0 + \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}$$

$$\ln \left( \frac{j}{j_0} \right) = \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\beta)nF} \ln \left( \frac{j}{j_0} \right)$$

Factorizando obtenemos; 
$$\eta = \frac{RT}{(1 - \beta)nF} \ln j - \frac{RT}{(1 - \beta)nF} \ln j_o$$

$$\eta = \frac{RT \ln 10}{(1 - \beta)nF} \log j - \frac{RT \ln 10}{(1 - \beta)nF} \log j_o$$

$$b_{an} = \frac{RT \ln 10}{(1 - \beta)nF}$$

$$\eta = b_{an} \log j + a_{an}$$

$$a_{an} = - \frac{RT \ln 10}{(1 - \beta)nF} \log j_o = -b_{an} \log j_o$$

**Ley de Tafel** para la oxidación con *pendiente de Tafel*  $b_{an}$  y *ordenada en el origen*  $a_{an}$ .

**Ejemplo:** Ley de Tafel de oxidación

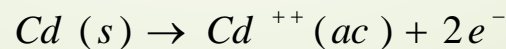
Los datos muestran valores para la disolución de  $Cd^{++}$  desde  $Cd$ . Calcular los parámetros  $j_o$  y  $\beta$ .

$j$ ( $mA\ cm^{-2}$ )	$\eta$ (V)
0.010	0.05913
0.015	0.06954
0.03	0.08734
0.05	0.10046
0.10	0.11826

$$\eta = \frac{RT}{(1 - \beta)nF} \ln j - \frac{RT}{(1 - \beta)nF} \ln j_o$$

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

$$a = - \frac{RT}{(1 - \beta)nF} \ln j_o = -b \ln j_o$$





El resultado de la regresión lineal es:

$$\eta = 0.1773 + 0.0256 \ln j$$

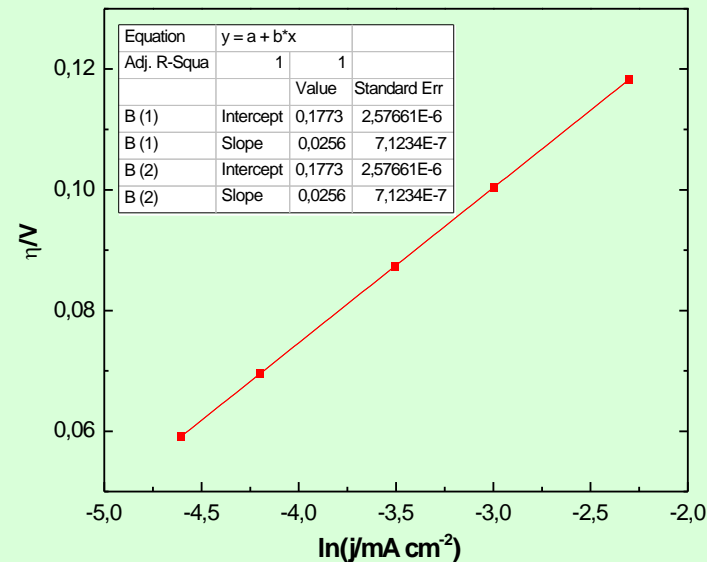
$$b = \frac{RT}{(1 - \beta)nF} = 0.0256 \rightarrow \beta = 0.499$$

ya que  $n=2$

$$a = -b \ln j_o \rightarrow j_o = \exp(-a / b) \therefore$$

$$j_o = \exp(-0.1773 / 0.0256)$$

$$j_o = 9.82 \cdot 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$$



**B) ALTOS SOBREPOTENCIALES de reducción**  $A + e \Rightarrow D$

$$j = j_o \exp\left[\frac{-\beta nF \eta}{RT}\right] \rightarrow \ln j = \ln j_o - \frac{\beta nF \eta}{RT} \rightarrow \ln\left(\frac{j}{j_o}\right) = \frac{-\beta nF \eta}{RT}$$

Esta ecuación se aparta menos del 1% del valor obtenido de la ecuación completa si  $|\eta| \geq 120 \text{ mV}$  para intercambio de un electrón

$$\eta = -\frac{RT}{\beta nF} \ln\left(\frac{j}{j_o}\right)$$

$$\eta = -\frac{RT}{\beta nF} \ln j + \frac{RT}{\beta nF} \ln j_o \rightarrow \eta = b \ln j + a$$

$$\eta = \frac{RT}{-\beta nF} \ln j - \frac{RT}{-\beta nF} \ln j_o$$

$$a_{cat} = \frac{RT \ln 10}{\beta nF} \log j_o = -b_{cat} \log j_o$$

$$\eta = -\frac{RT \ln 10}{\beta nF} \log j + \frac{RT \ln 10}{\beta nF} \log j_o$$

$$b_{cat} = -\frac{RT \ln 10}{\beta nF}$$

$$\eta = b_{cat} \log j + a_{cat}$$

**Ley de Tafel** para la reducción con *pendiente de Tafel*  $b_{cat}$  y ordenada en el origen  $a_{cat}$ .

## CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER

### 2. CURVAS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN SIMÉTRICAS

$$j = j_o \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{\beta nF\eta}{RT} \right] \right\} \xrightarrow{\beta = \frac{1}{2}} j = j_o \left\{ \exp \left[ \frac{nF\eta}{2RT} \right] - \exp \left[ -\frac{nF\eta}{2RT} \right] \right\}$$

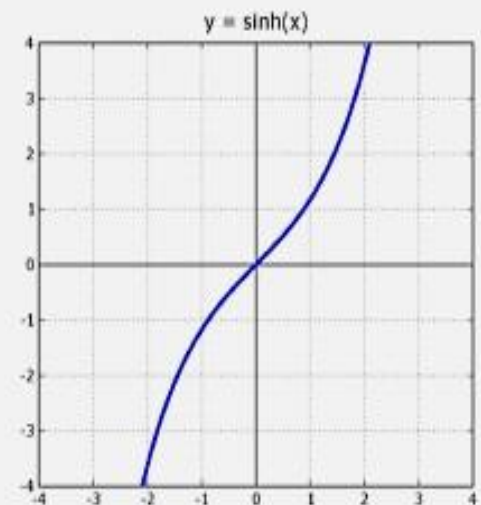
$$j = 2 j_o \operatorname{sh} \left[ \frac{nF\eta}{2RT} \right]$$

Las **funciones hiperbólicas** son funciones cuyas definiciones se basan en la función exponencial, conectando mediante coordenadas polares en una hipérbola de forma análoga a la trigonometría plana cartesiana en una circunferencia.

Podemos definir las funciones hiperbólicas, como las coordenadas cartesianas (x,y) de un punto P de la hipérbola equilátera, centrada en el origen, cuya ecuación es;  $x^2 - y^2 = 1$  con  $x(t) = \operatorname{ch}(t)$  e  $y(t) = \operatorname{sh}(t)$ . Y así:

$$\operatorname{sh}(t) = \frac{1}{2} (\exp(t) - \exp(-t))$$

$$\operatorname{ch}(t) = \frac{1}{2} (\exp(t) + \exp(-t))$$



# CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER

## 3. BAJOS SOBREPOTENCIALES

Cuando los sobrepotenciales son pequeños ( $\eta < 10 \text{ mV}$  para intercambio de 1 e) se puede hacer la aproximaciones polinomiales:

$$\lim_{x \rightarrow 0} e^x \approx 1 + x$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} e^{-x} \approx 1 - x$$

Aplicaciones en **corrosión** y **sistemas inestables** para no apartar mucho de la posición de equilibrio y medir sin perturbar el sistema. Se suele usar la siguiente fórmula:

$$j = j_0 \left( 1 + \frac{(1 - \beta) nF \eta}{RT} - \left[ 1 - \frac{\beta nF \eta}{RT} \right] \right)$$

$$j = j_0 \left( \frac{nF \eta}{RT} \right)$$

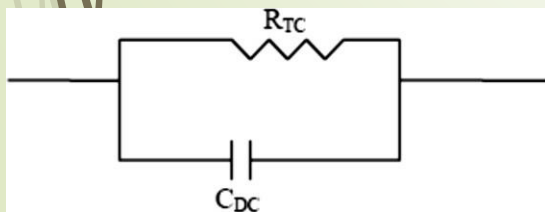
$$\eta = \frac{RT}{j_0 nF} j$$

$$R_{CT} = \frac{RT}{j_0 nF}$$

$R_{CT}$  es la resistencia superficial a la transferencia de carga con unidades de  $\Omega \text{ cm}^2$

## RESISTENCIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA: INTERFASES POLARIZABLES Y NO POLARIZABLES

$$R_{CT} = \left( \frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_T = \frac{RT}{j_0 nF}$$



Representación del simul eléctrico de una interfase electroquímica mediante la conexión en paralelo de una resistencia  $R_{TC}$  y un capacitor  $C_{DC}$

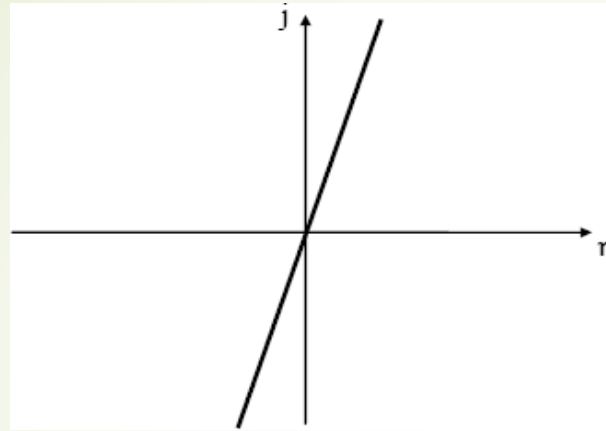
# CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER

## 3. BAJOS SOBREPOTENCIALES

$$R_{CT} = \left( \frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_T = \frac{RT}{j_0 nF}$$

### Caso 1 INTERFASES NO POLARIZABLES

Quando el proceso es muy rápido,  $j_0 \rightarrow \infty$  y entonces  $R_{CT} \rightarrow 0$  y el  $\eta \rightarrow 0$  o sea que la corriente circula libremente.



Ejemplos:

Fe(III)/Fe(II), As(V)/As(III), Sn(IV)/Sn(II),  
Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-3</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-4</sup>

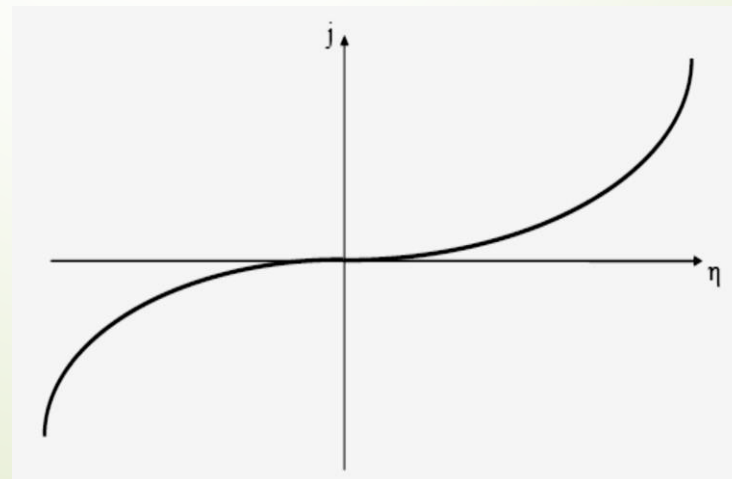
### Caso 2 INTERFASES POLARIZABLES

Quando el proceso es muy lento,  $j_0 \rightarrow 0$  y entonces  $R_{CT} \rightarrow \infty$  y el  $\eta \rightarrow \infty$  o sea que la corriente no puede circular y es casi nula.

Ejemplos:

I<sub>2</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>; CO/CO<sub>2</sub>; O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O;

Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>, Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>



# CORRIENTE NETA CERO: ECUACIÓN DE NERNST



Si partimos de la definición de  $j_o$  y rearrreglamos:

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

$$k_{q,ox} a_D \exp \left[ \frac{(1-\beta)nFE_{j=0}}{RT} \right] = k_{q,red} a_A \exp \left[ \frac{-\beta nFE_{j=0}}{RT} \right] \rightarrow \exp \left[ \frac{(1-\beta)nFE_{j=0}}{RT} \right] \exp \left[ \frac{\beta nFE_{j=0}}{RT} \right] = \frac{k_{q,red} a_A}{k_{q,ox} a_D}$$

$$\exp \left[ \frac{nFE_{j=0}}{RT} \right] = \frac{k_{q,red} a_A}{k_{q,ox} a_D}$$

Despejando el potencial de corriente nula,  $E_{j=0}$ , y rearrreglando la ecuación anterior se puede escribir en función de las actividades separando las  $k_q$  de conversión.

$$E_{j=0} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{k_{q,red} a_A}{k_{q,ox} a_D} \right) \rightarrow E_{j=0} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{k_{q,red}}{k_{q,ox}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_A}{a_D} \right)$$

Cuando se toman actividades unidad se cumple:  $E_{j=0}^o = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{k_{q,red}}{k_{q,ox}} \right)$

Por lo que sustituyendo  $E_{j=0}$  en la expresión anterior se obtiene una ley equivalente a la de Nernst:

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

La diferencia con la *Ecuación de Nernst* que vimos en procesos reversibles es que las actividades son las de la superficie del electrodo y no las que están en el seno de la solución.

# Sobrepotencial de transferencia de carga

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

ALTOS SOBREPOTENCIALES; aproximación de Tafel

$$V_{ap} = E_{an_{j=0}} + a_{an} + b_{an} \log j_a - E_{cat_{j=0}} - (a_{cat} + b_{cat} \log j_c)$$

Sobrepotencial  
anódico

Sobrepotencial  
catódico

Notar que existe un sobrepotencial de transferencia de carga para cada reacción pero comparten siempre la misma intensidad de corriente,  $i$ .

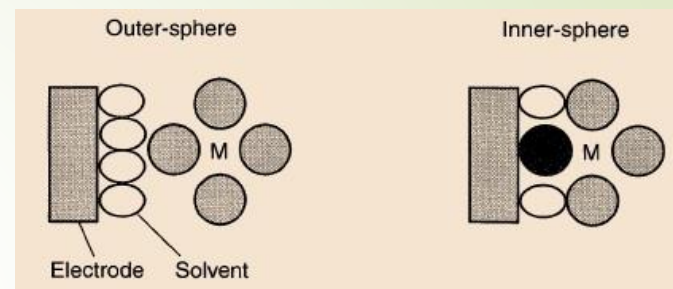
Los valores de potenciales anódico y catódico de corriente cero se calculan por medio de la Ecuación de Nernst.

# Teorías microscópicas de la transferencia de carga

1. Teoría de Marcus, Premio Nobel 1992
2. Modelo de distribución de estados energéticos
3. Transferencia extendida de carga y tunelado del electrón y protón

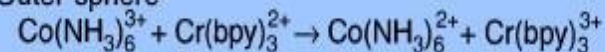
Mecanismo de **esfera interna** ocurre con pérdida de  $\text{H}_2\text{O}$ , y el ligando puente, indicado por el círculo negro, sería **Cl** que se adsorbe al electrodo y “puentea” al metal **M**.

Mecanismo de **esfera externa** ocurre con transferencia electrónica manteniendo la coordinación.

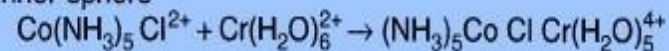


## Homogenous Electron Transfer

Outer-sphere



Inner-sphere



## Teoría de Marcus, constante de velocidad



Considera a las reacciones como de *esfera externa*

$$k_{red} = K_{Pre} v_{nucl} \kappa_{el} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{red}^{o, \#}}{RT} \right]$$



Rudolph Marcus  
21 de julio de 1923  
Premio Nobel Química 1992

$$k_{red} = K_{Prec} v_{nucl} \kappa_{el} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{red}^{o,\#}}{RT} \right]$$

## Teoría de Marcus, constante de velocidad

$\Delta G_{red}^{o,\#}$  es la energía de activación standard para la reducción de **O** por medio de **R'** a cada potencial eléctrico

$K_{Prec}$  es la constante de equilibrio del precursor, o sea, la relación de concentración de reactivo en el electrodo (en solución) respecto al otro en solución.

$v_{nucl}$  Es el factor nuclear (medido en  $s^{-1}$ ) es la frecuencia de intentos de pasar la energía de la barrera asociada a las vibraciones del ión y el solvente cerca del electrodo (o cerca del otro compuesto)

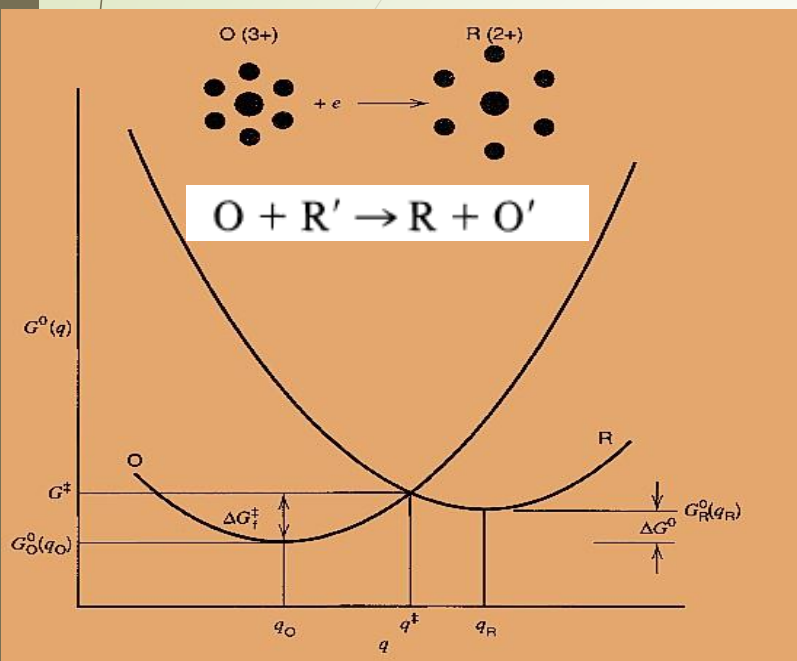
$\kappa_{el}$  Es el **coeficiente de transmisión electrónico** que es la probabilidad de tunelado del electrón, que cuando el reactivo se encuentra muy cercano al electrodo (o el otro reactivo) se toma como unidad, ya que muestra el fuerte acoplamiento entre el reactivo (y el electrodo).

El **efecto túnel** es un fenómeno cuántico por el que una partícula viola los principios de la mecánica clásica penetrando una barrera de potencial mayor que la propia energía cinética de la partícula.



# Teoría de Marcus, energía libre de activación.

Supone dos aspectos: **(a)** que el reactivo **O**, está centrado en una posición fija al electrodo (y si fuera una reacción bimolecular homogénea) que ambos reactivos están fijos con respecto al otro; **(b)** que las energías libres de **O** y **R** ( $G_O$  y  $G_R$ ) dependen cuadráticamente de la coordenada de reacción,  $q$ .



$$\overline{G}_O^o(q) = \frac{k}{2}(q - q_O)^2 \quad \overline{G}_R^o(q) = \frac{k}{2}(q - q_R)^2 + \Delta \overline{G}^o$$

$$\Delta \overline{G}^{o,\#} = \frac{k(q_R - q_O)^2}{8} \left[ 1 + \frac{2\Delta \overline{G}^o}{k(q_R - q_O)^2} \right]^2$$

- donde  $q_O$  y  $q_R$  son las coordenadas para las configuraciones de equilibrio de **O** y **R**,
- $k$  es una constante de proporcionalidad (constante de fuerza para un cambio en la longitud de enlace).
- Marcus considera un proceso químico homogéneo de transferencia de electrones,  $\Delta G^o$  o un proceso heterogéneo u homogéneo de transferencia electrónica en un electrodo  $Z_e F(E - E^o)$ .

## Energía de reorganización

$$\lambda = \frac{k}{2}(q_R - q_O)^2$$

El parámetro crítico es  $\lambda$ , la *energía de reorganización*, que es la energía necesaria para transformar las configuraciones nucleares en el reactivo y en el solvente a las del estado del producto. Usualmente se las separa en una,  $\lambda_\phi$ , de reorganización del reactivo con el electrodo (o el otro reactivo) y una,  $\lambda_o$ , debido al efecto de la reorganización del solvente (solvatación).

# Teoría de Marcus, energía de activación y factor de simetría

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{\lambda}{4} \left[ 1 + \frac{\Delta G^{\circ}}{\lambda} \right]^2$$

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{\lambda}{4} \left[ 1 + \frac{\Delta G^{\circ} - W_O + W_R}{\lambda} \right]^2$$

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{\lambda}{4} \left[ 1 + \frac{F(E - E^{\circ})}{\lambda} \right]^2$$

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{\lambda}{4} \left[ 1 + \frac{F(E - E^{\circ}) - W_O + W_R}{\lambda} \right]^2$$

$W_O$  y  $W_R$  son los trabajos requeridos para establecer la posición de la especie pronta a reaccionar del promedio del ambiente en reactivos y productos en el electrolito.

Se pueden resumir a los cambios de energía libre para el equilibrio del precursor (Ecuación de Van't Hoff);  $W_O = -RT \ln K_{p,O}$ ,  $W_R = -RT \ln K_{p,R}$ .

## Predicción del Factor de simetría según Marcus

$$\beta = \frac{1}{F} \left( \frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial E} \right) = \frac{1}{2} + \frac{F(E - E^{\circ})}{2\lambda}$$

$$\beta = \frac{1}{F} \left( \frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial E} \right) = \frac{1}{2} + \frac{F(E - E^{\circ}) - W_O + W_R}{2\lambda}$$

Aquí el **factor de simetría** deja de ser constante y pasa a depender del potencial y del tipo de proceso de reorganización

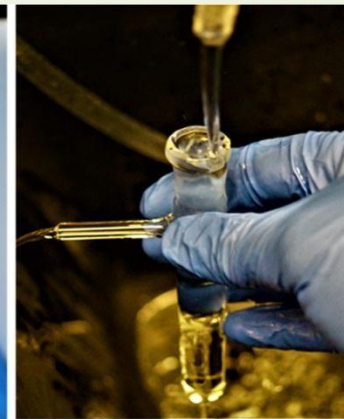
# Preparación de materiales, celdas y limpieza



Soaking the glassware for 48 hrs in potassium permanganate solution



Cleaning the glassware in piranha solution



Rinsing glassware with ultra-high purity (UHP) water



Cleaning glassware with boiling ultra-high purity (UHP) water

La preparación de una superficie monocristalina de alta pureza requiere de procedimientos como; **N. Arulmozhi, D. Esau, J. van Drunen, G. Jerkiewicz, *Electrocatalysis* 9 (2018) 113–123.**

Asimismo la solución electrolítica debe tener altísima pureza.

Celda electroquímica. **a** celda de vidrio Pyrex con termostatación; **b** Pt(hkl) electrodo de trabajo; **c** contraelectrodo; **d** electrodo de referencia; **e** sistema de purga de oxígeno; **f** trampa de gas de salida.

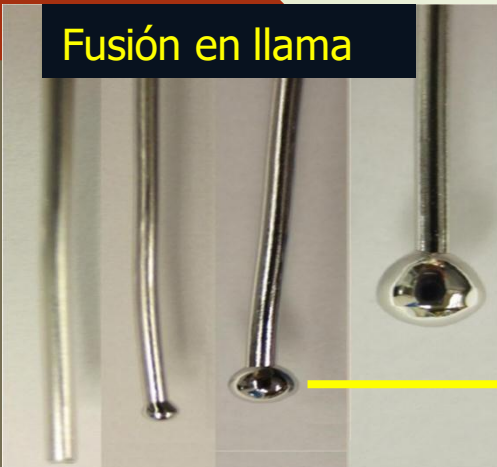
Celda electroquímica. **a** celda de vidrio Pyrex con termostatación; **b** Pt(hkl) electrodo de trabajo; **c** contraelectrodo; **d** electrodo de referencia; **e** sistema de purga de oxígeno; **f** trampa de gas de salida.



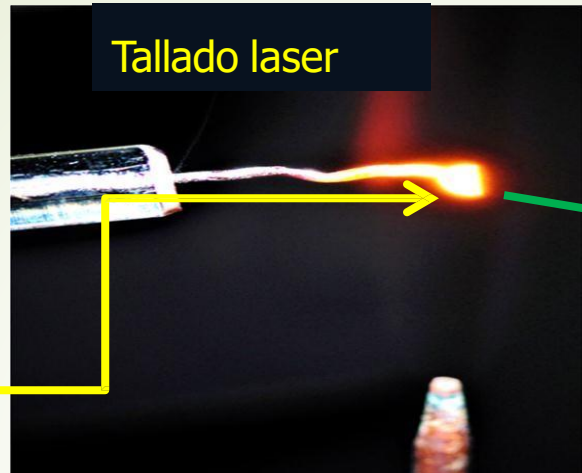
# Fabricación de monocristales de Pt

El método aceptado es el de; J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **205** (1980) 211.

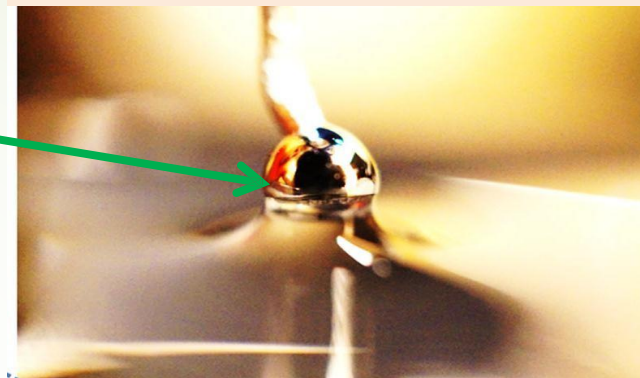
Fusión en llama



Tallado laser

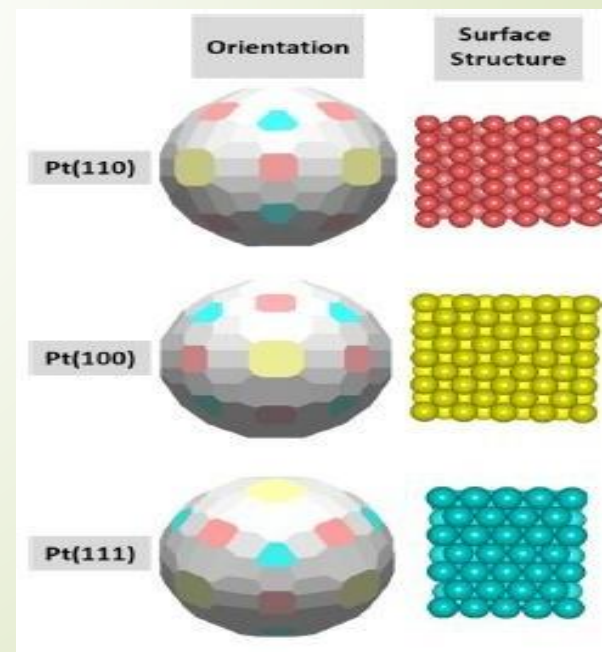
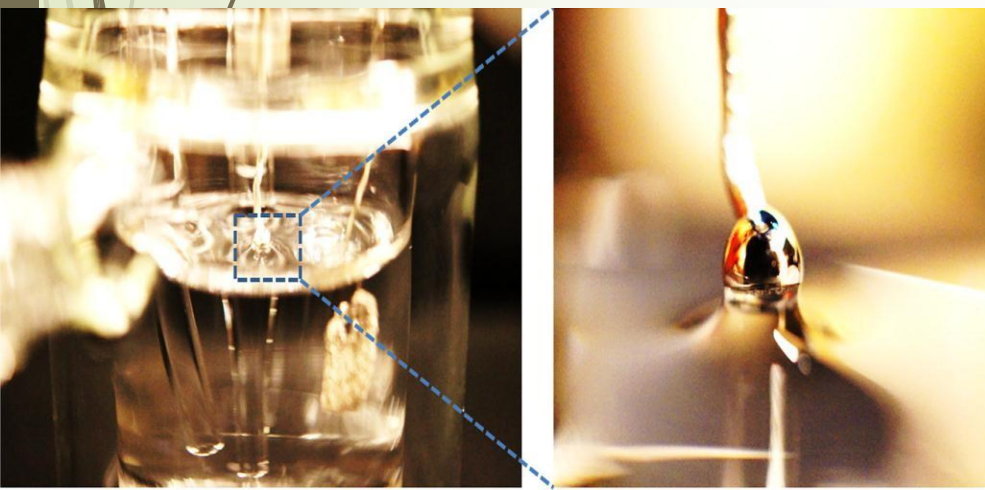


Formación de interfase menisco



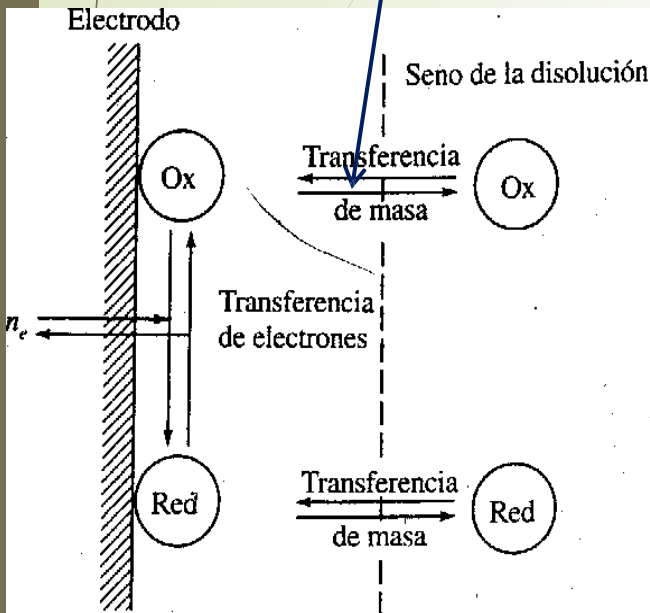
## Menisco para la orientación del monocristal de Pt en una interfase electrificada

Exposición de la cara cristalina deseada; D.M. Kolb, in P.N. Ross & J. Lipkowski (Eds.1). *Frontiers of Electrochemistry*, Vol. 2, VCH, New York, 1992.

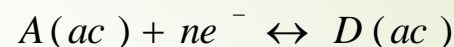


# SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE MASA

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).



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



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

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

donde  $x = 0$  representa a la interfase y el superíndice  $^o$  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.

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



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

# 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:

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

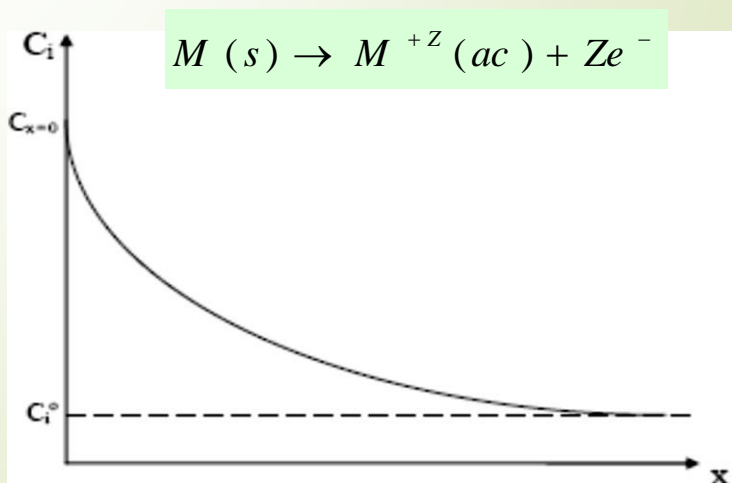
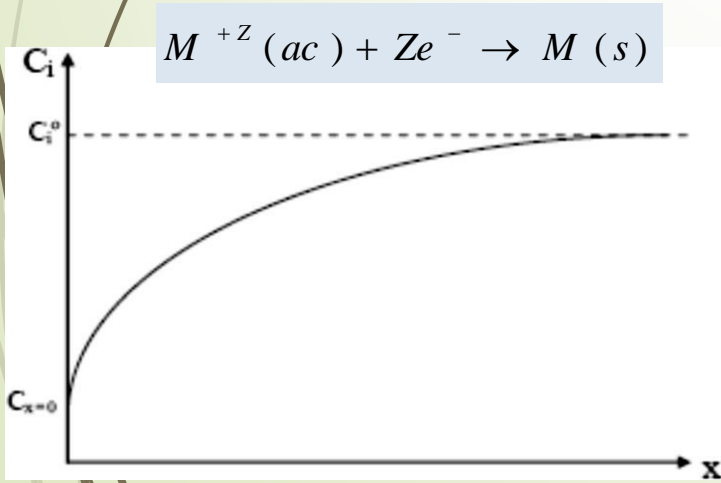
La densidad de corriente es para la transferencia de iones de valencia  $Z_i$ :  $|j_i| = Z_i F J_{i,dif}$

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

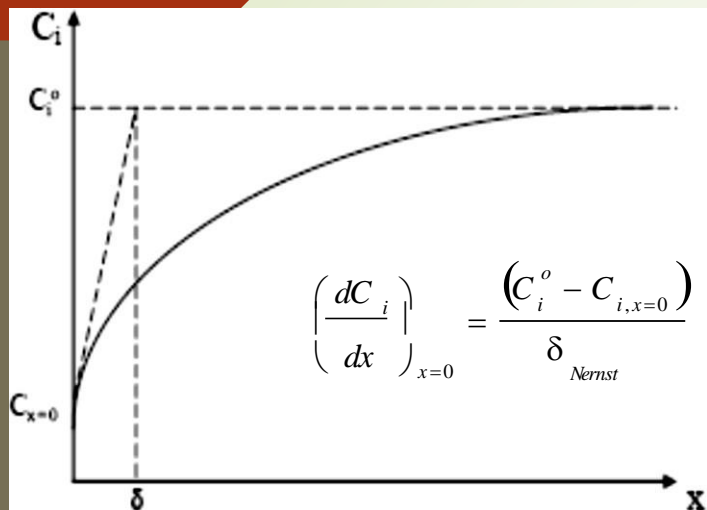
siendo  $(dC_i/dx)_{x=0} > 0$  si la especie  $i$  es **consumida** en la reacción,

$(dC_i/dx)_{x=0} < 0$  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:

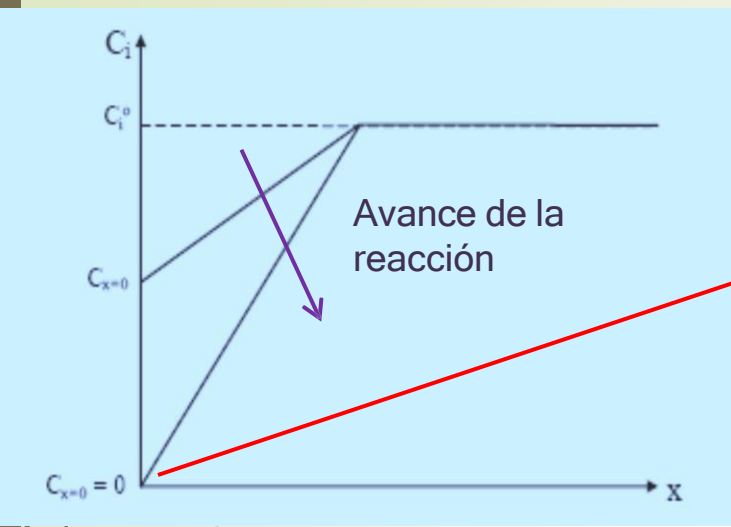
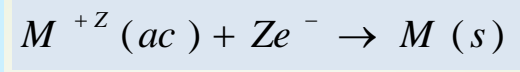
$$j_i = Z_i F (J_i)_{dif} = -Z_i F D_i \left( \frac{dC_i}{dx} \right)_{x=0}$$

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

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

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

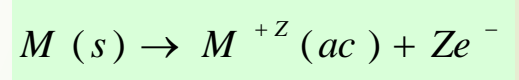


$$C_{i,x=0} = 0 \Rightarrow \left( \frac{dC_i}{dx} \right)_{x=0} = \frac{C_i^o}{\delta}$$

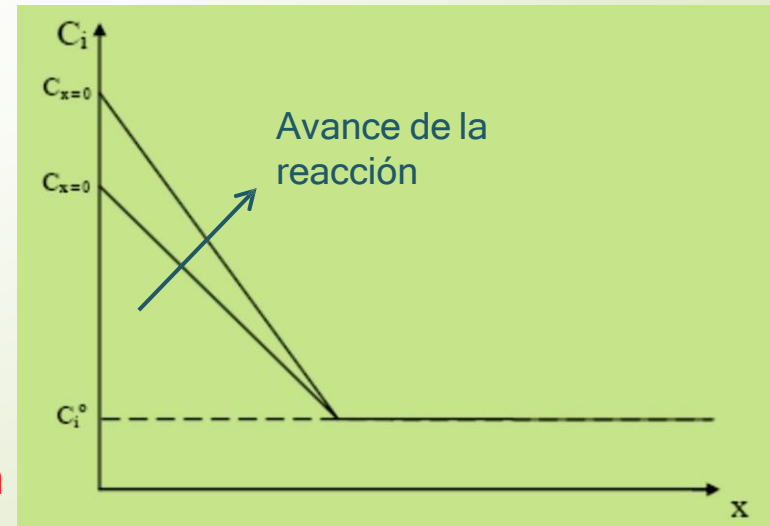
$$j_i = \frac{-Z_i F D_i C_i^o}{\delta_{Nernst}} \equiv j_{lim, dif}$$

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  $C_i^o=0$ .



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

Densidad de corriente límite oxidación

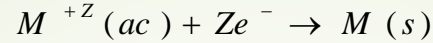


# SOBREPOTENCIAL DE DIFUSIÓN 1 especie disuelta

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:

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

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.

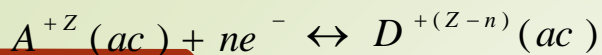
Habíamos definido una nueva magnitud, **densidad de corriente límite**, como:

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

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

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

# SOBREPOTENCIAL DE DIFUSIÓN 2 especies disueltas



Ejemplo;  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ ,  $As^{+5}/As^{+3}$ ,  $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ .

En este caso con dos especies solubles, **A** y **D**, las dos reacciones están controladas por transferencia de masa, y al graficar **j** vs.  $\eta$  se observarán dos corrientes límite,  $j_{L,A}$  y  $j_{L,D}$

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

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

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

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

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

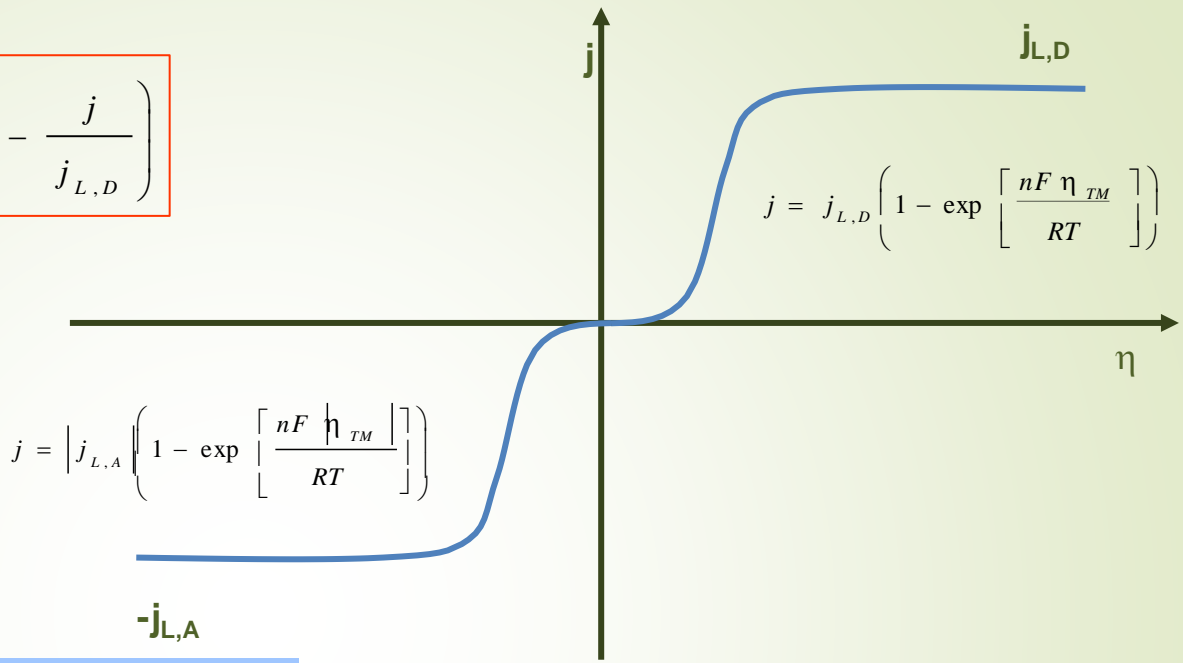
$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\left( 1 - \frac{|j|}{j_{L,A}} \right)}{\left( 1 - \frac{j}{j_{L,D}} \right)} \right\}$$

También escrito de esta manera;

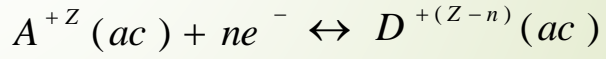
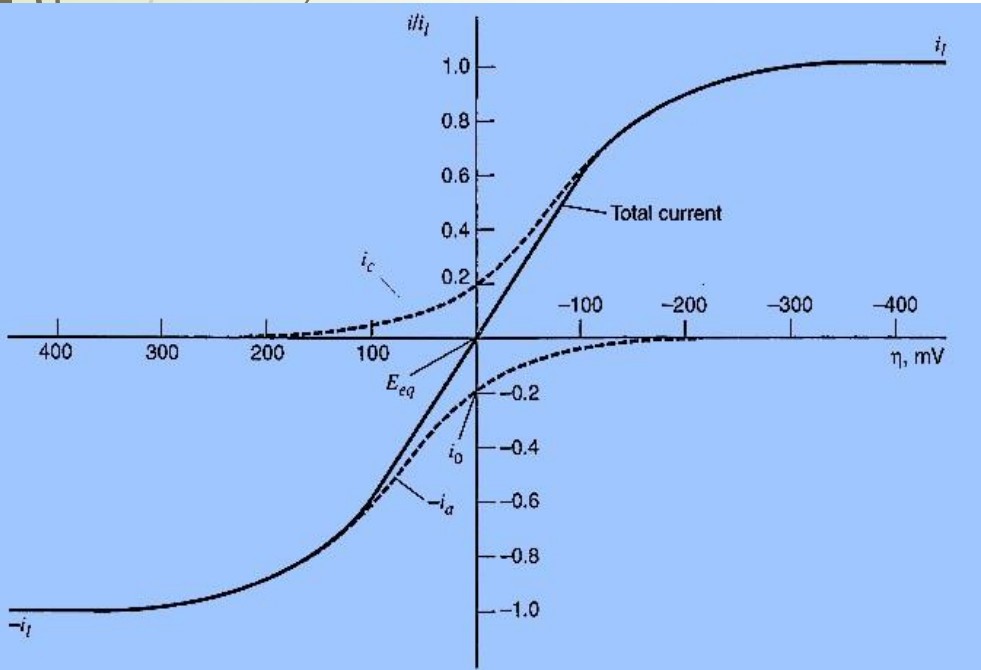
$$\eta_{TM} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{|j|}{j_{L,A}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{L,D}} \right)$$

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

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



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



Curvas  $j/j_{lim}$  vs.  $\eta$ . con  $\beta = 0.5$ ,  $T = 298K$  con  $|i_{Lim,cat}| = i_{Lim,anod} = i_L$  y  $i_0/i_L = 0.2$ . 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;

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

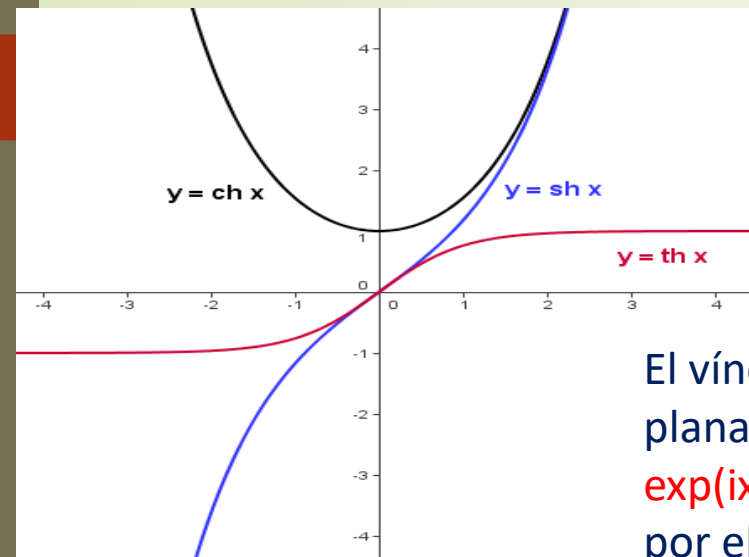
Despejando la densidad de corriente;

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

## **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).

# FUNCIONES 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:

$$\exp(ix) = \cos x + i \operatorname{sen} x,$$

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

$$\cos x = \operatorname{ch} ix \quad \operatorname{sen} x = -i \operatorname{sh} ix \quad \text{o sea; } thx = \operatorname{sh} x / \operatorname{ch} x$$

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;

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

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

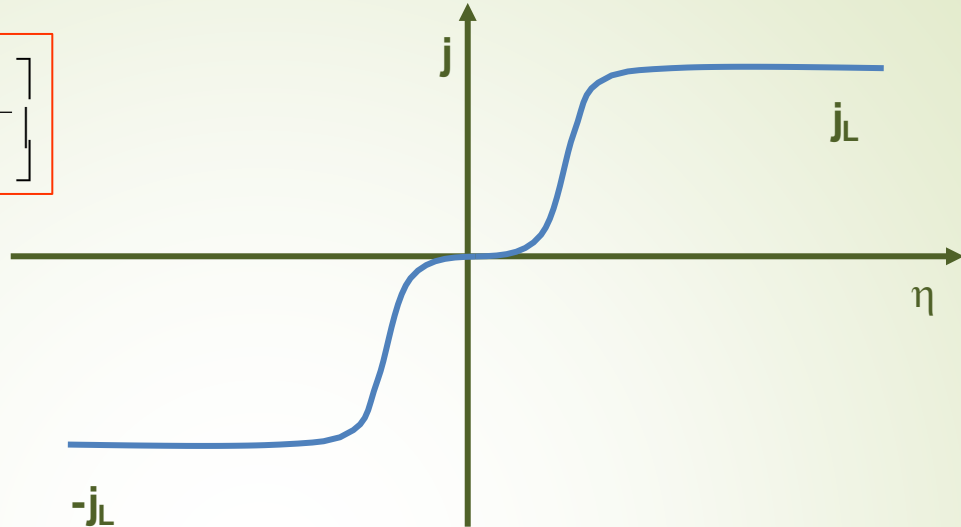
Y si consideramos que el valor límite es;  $j_{lim} \equiv |j_{L,A}|$

Se puede demostrar que ;

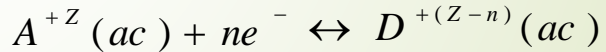
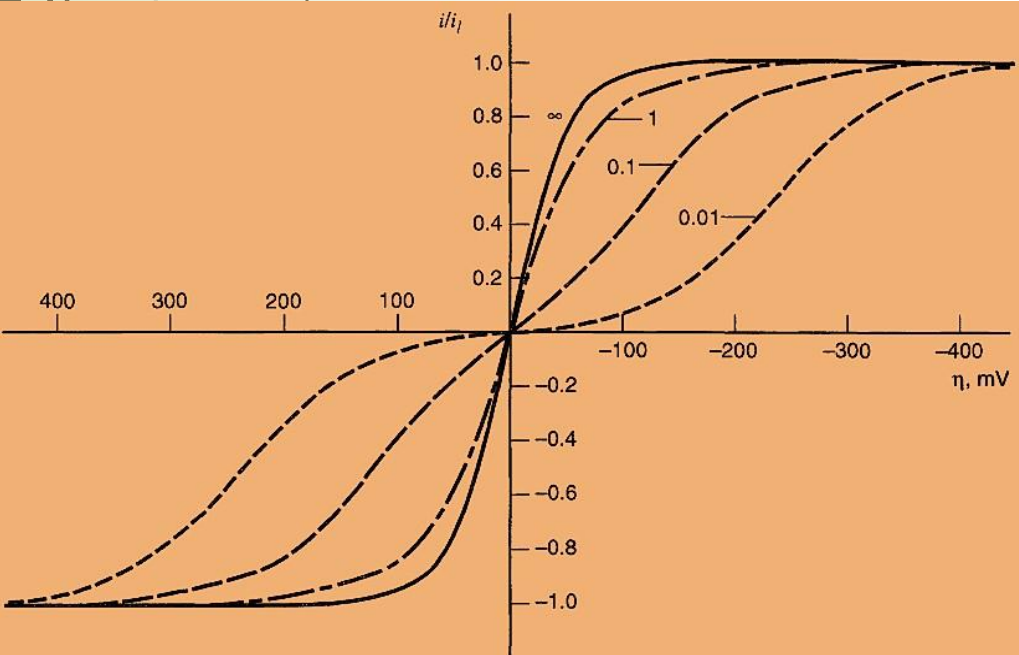
$$j = j_{Lim} th \left[ \frac{nF \eta_{TM}}{2 RT} \right]$$

# 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 η 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  $Z_i$  es el número de oxidación de la partícula  $i$  y  $t_i$  es su número de transporte. Para la corriente migratoria,  $j_i$  se realiza la aproximación que la misma es casi toda corriente total  $j$  por ser la responsable del fenómeno.

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

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

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

Como en los casos anteriores esta densidad de corriente es máxima (densidad de corriente límite,  $j_{lim}$ ) cuando la concentración en la superficie del electrodo es nula.

Espesor de Nernst,  $\delta$ , ca. 0.01 cm en soluciones diluidas.

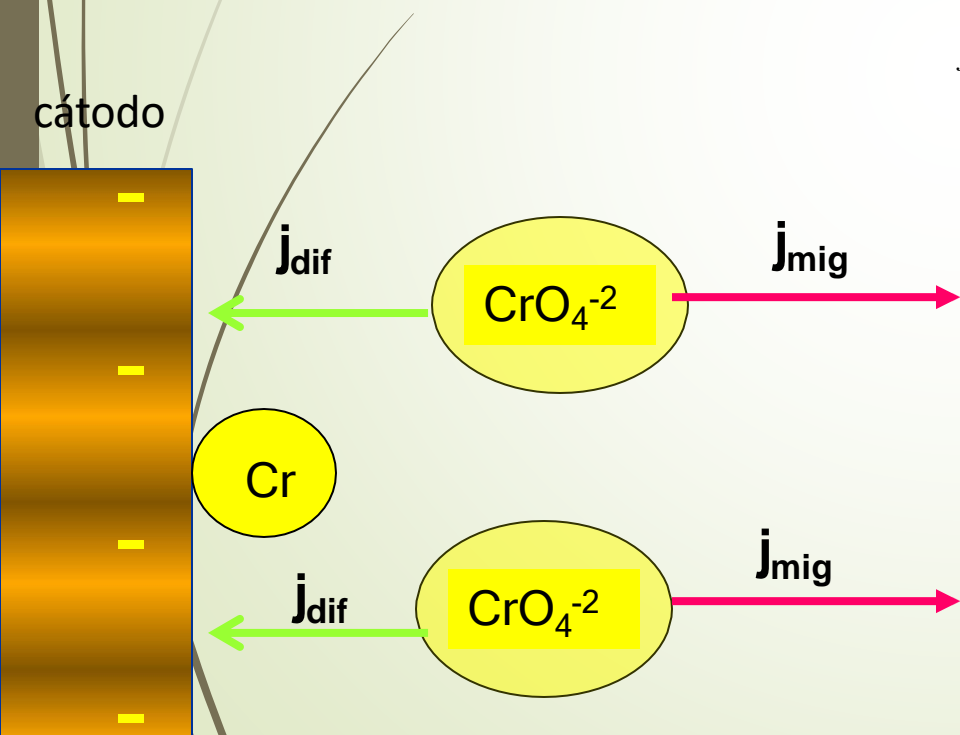
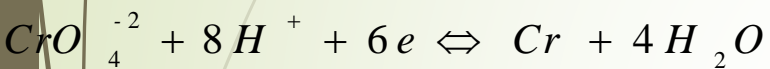
$$j_{Lim,i} = - \frac{nFD_i C_i^0}{\delta (1 - t_i n / |Z_i|)}$$

# 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;  $j_{CrO_4^{-2}} = j_{CrO_4^{-2}, dif} - j_{CrO_4^{-2}, mig}$



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

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

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

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



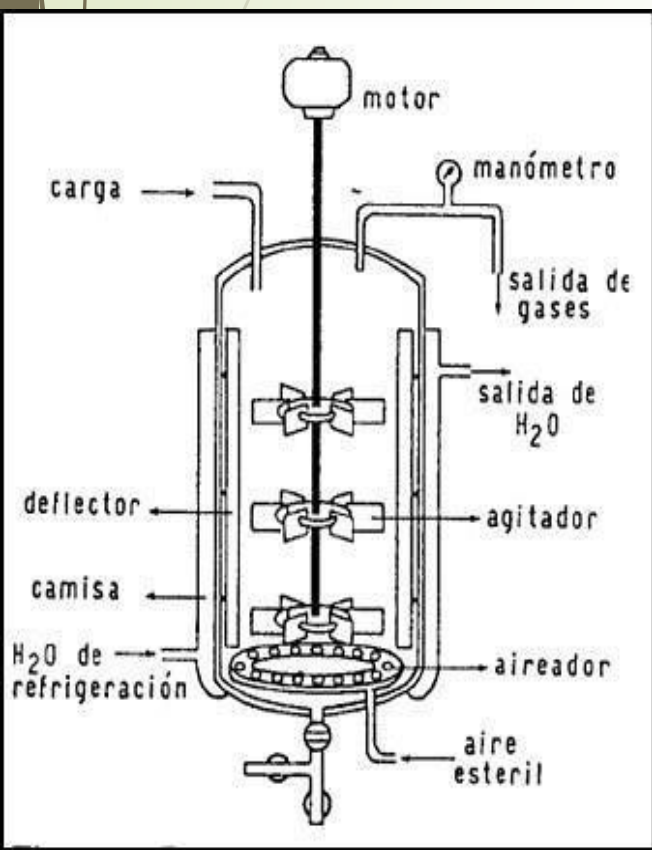
# SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE MASA DIFUSIONAL-CONVECTIVA

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

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

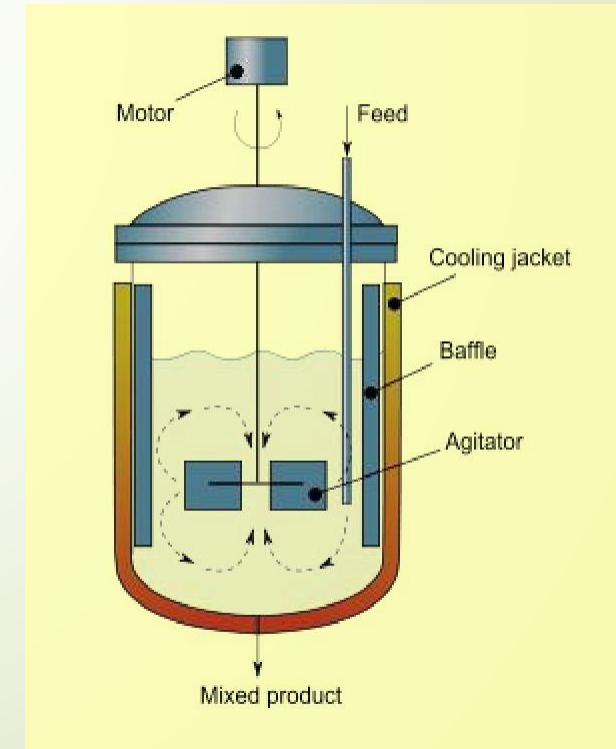


$$j_{i,dif} = - \frac{Z_i F D_i (C_i^o - C_{i,x=0})}{\delta_{dif}}$$

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

↓

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

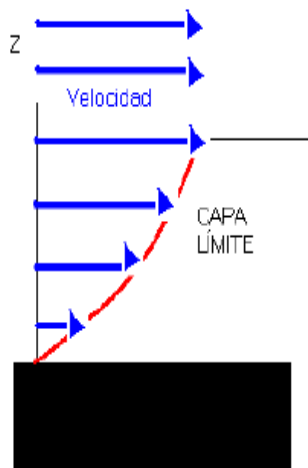


# DIFUSION-CONVECTIVA

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.

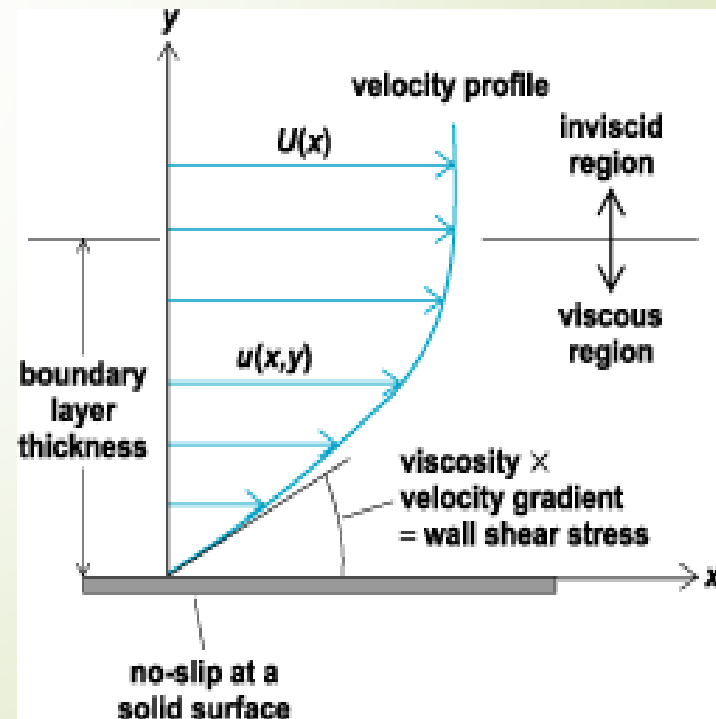
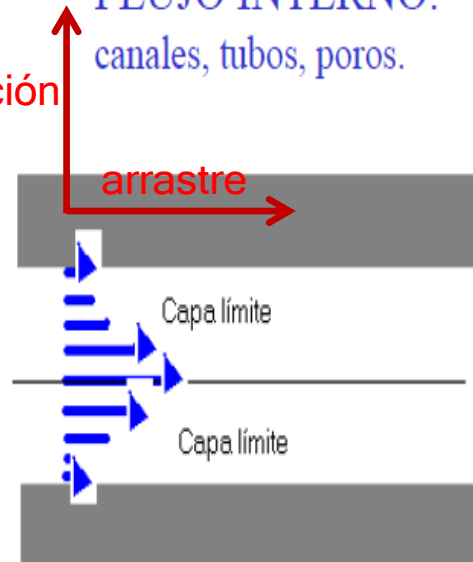
La **capa límite** de un fluido es la zona donde su movimiento es perturbado por la presencia de un sólido con el que está en contacto. La capa límite se entiende como aquella en la que la velocidad del fluido respecto del sólido varía desde cero hasta el 99% de la velocidad de su valor máximo  $U^{\circ}$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

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



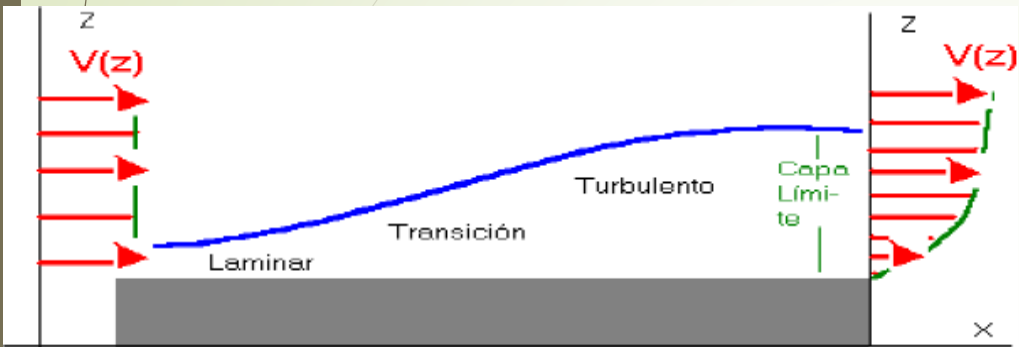
Sustentación  
o empuje

**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.



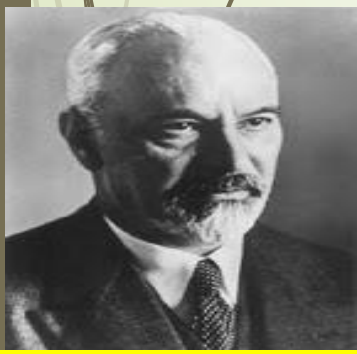
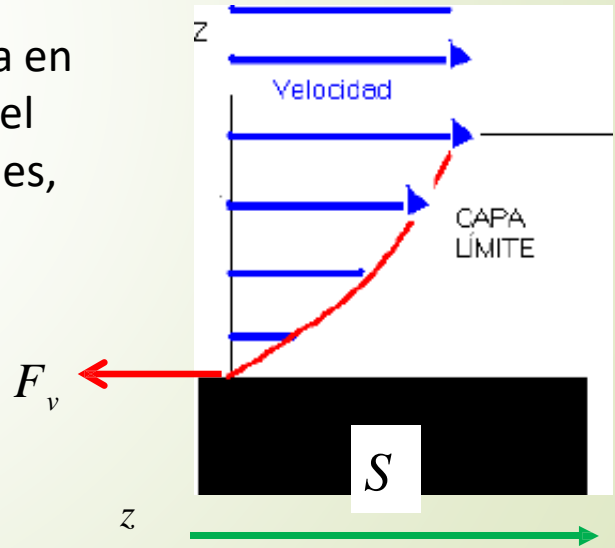
## Esfuerzo cortante

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

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

$v_z$

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 límite 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 límite**). Ello depende de la geometría de la superficie y si se encuentra estática o rotante.

# DIFFUSION-CONVECTIVA

Estudio de los perfiles de velocidad para diferentes geometrías

# Fluido en tubería

## Flujo de Poiseuille

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

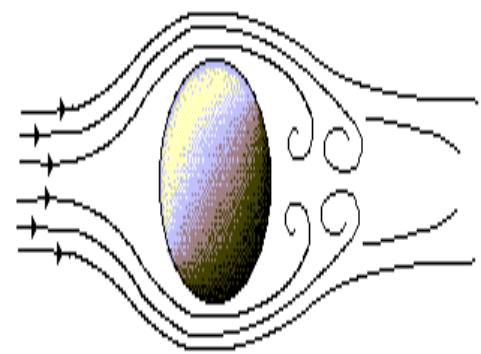
$$v(r) = \frac{1}{4\eta} \frac{\Delta p}{L} (r^2 - R^2)$$

### Disco rotante

### Cuerpos estáticos

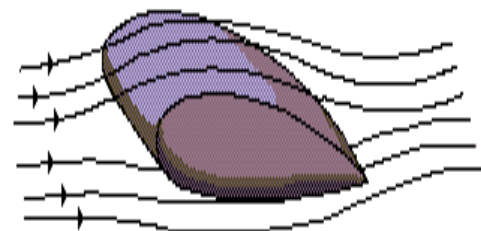


(a)



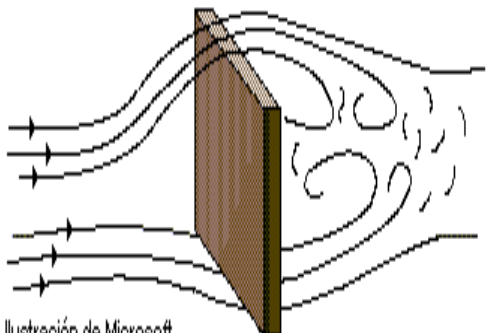
**Esfera**

Los objetos redondos, como una pelota, experimentan una resistencia aerodinámica media.



**Plano aerodinámico**

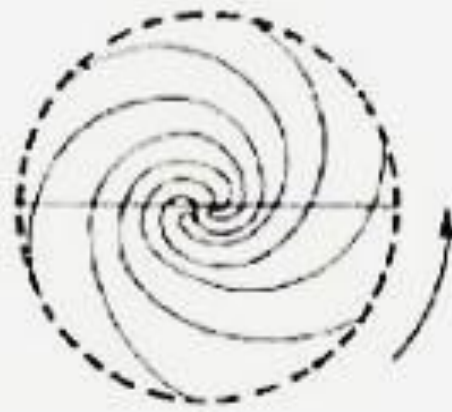
La forma del ala de un avión minimiza la resistencia aerodinámica.



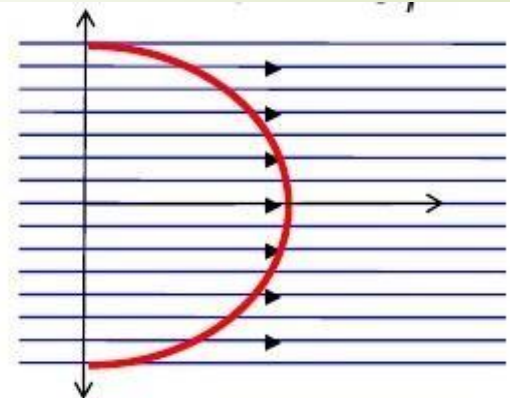
**Superficie cuadrangular**

Los objetos planos con aristas marcadas, como una caja, experimentan una elevada resistencia al avance.

Ilustración de Microsoft



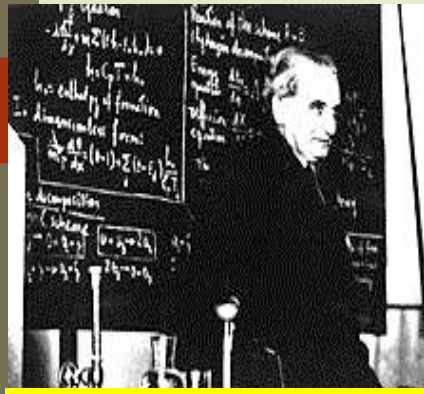
(b)



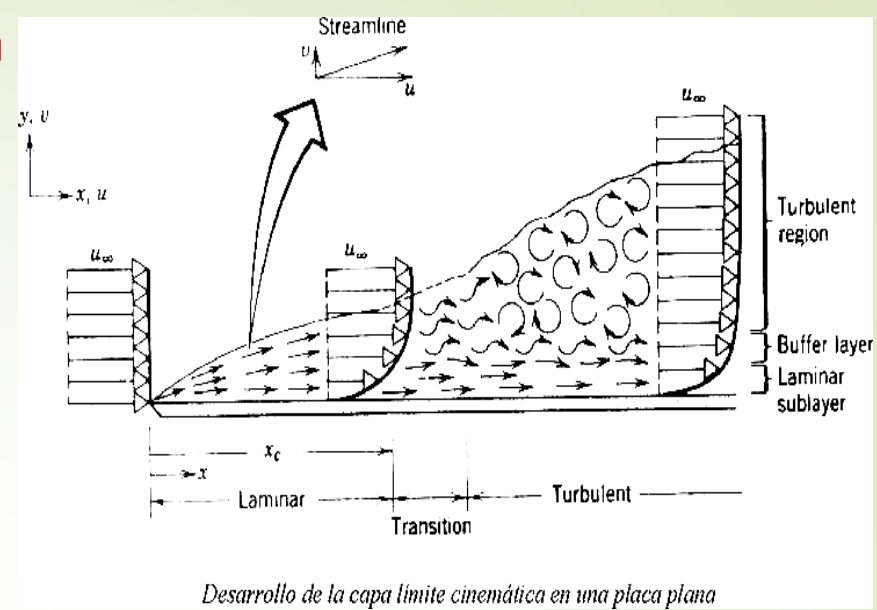
$$v(r) = \frac{\Delta p R^2}{4\eta L} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)$$

- $v(r)$  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.



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;

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

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:

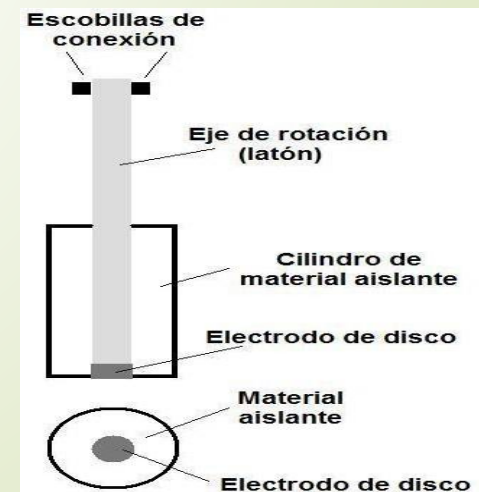
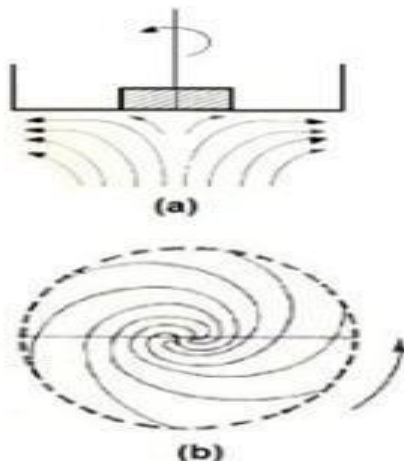
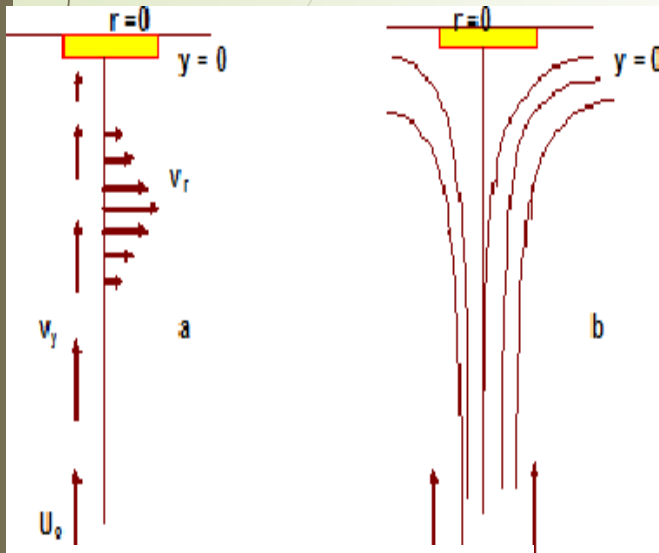
$$\delta_h = 3.6 \left( \frac{\omega}{\nu} \right)^{-1/2}$$

## 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;

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



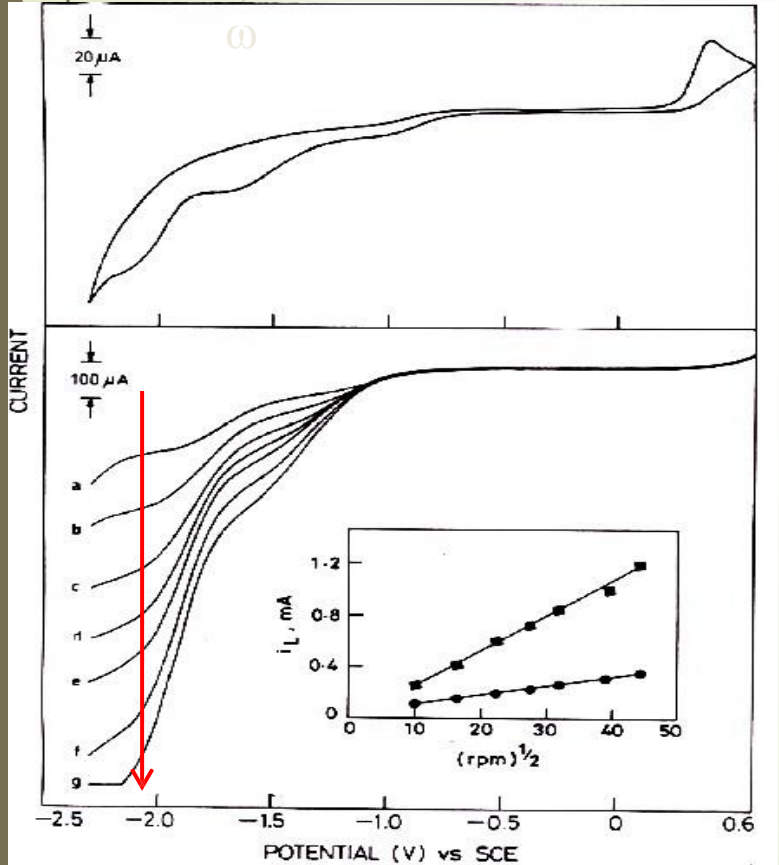
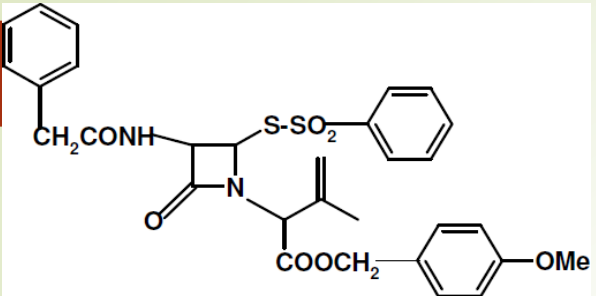
**Benjamin G. Levich**  
30 de marzo de 1917-  
19 de enero de 1987

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.

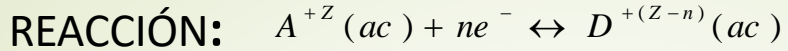
**Grafico interior** es la **curva de Levich** ( $I_{lim}$  vs  $w^{1/2}$ ) para cada corriente límite (*plateau*).

$$I_{i,lim} = 0.62 nFAD^{2/3} C_i^o v^{-1/6} \sqrt{\omega}$$



# CONTROL MIXTO: TRANSFERENCIA DE CARGA Y MASA

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



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

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

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  $j$ :  $j = j_{ox} - j_{red}$

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

Recordemos que:

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

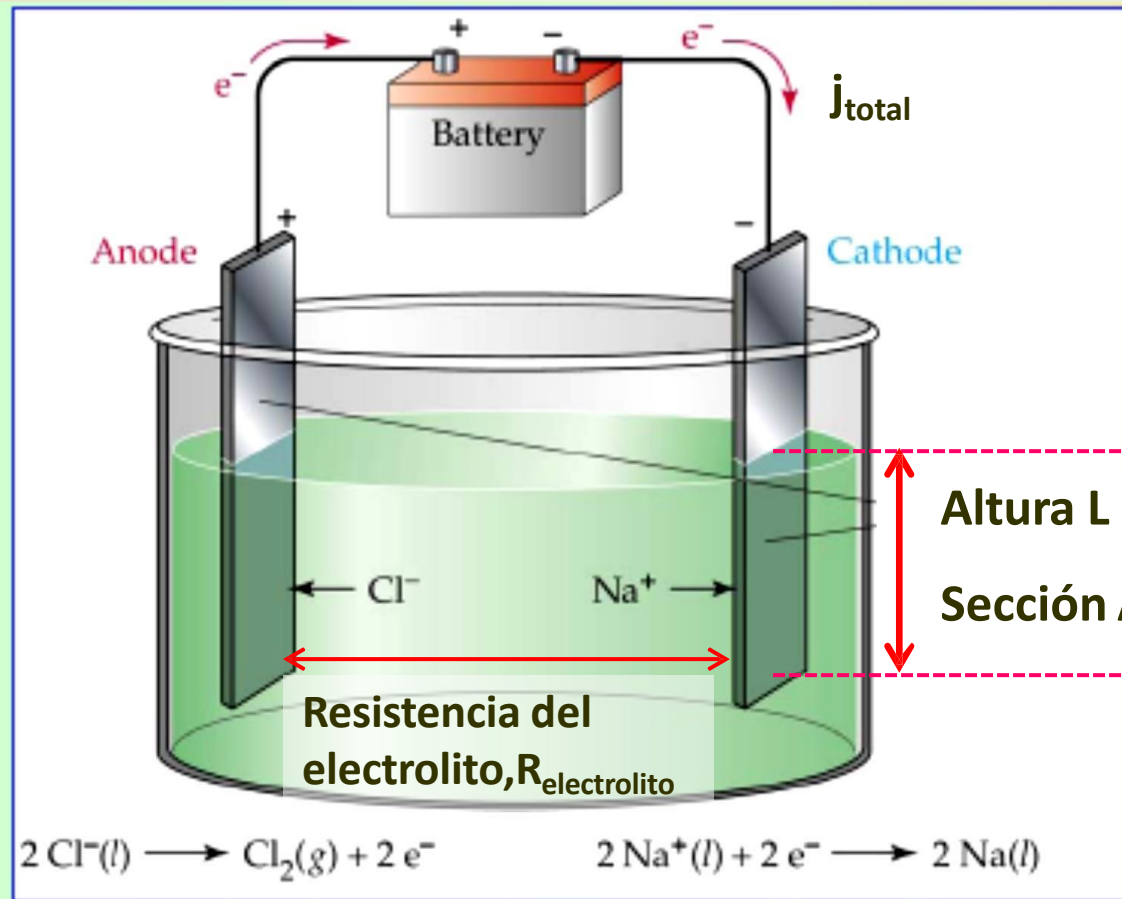
$$\frac{a_{D,x=0}}{a_D^o} = 1 - \frac{j}{j_{Lim,D}}$$

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

# SOBREPOTENCIAL POR CAIDA OHMICA



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

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

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 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

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

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 intensidad de corriente,  $i$ .

# CONTROL TOTAL: TRANSFERENCIA DE CARGA Y 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.

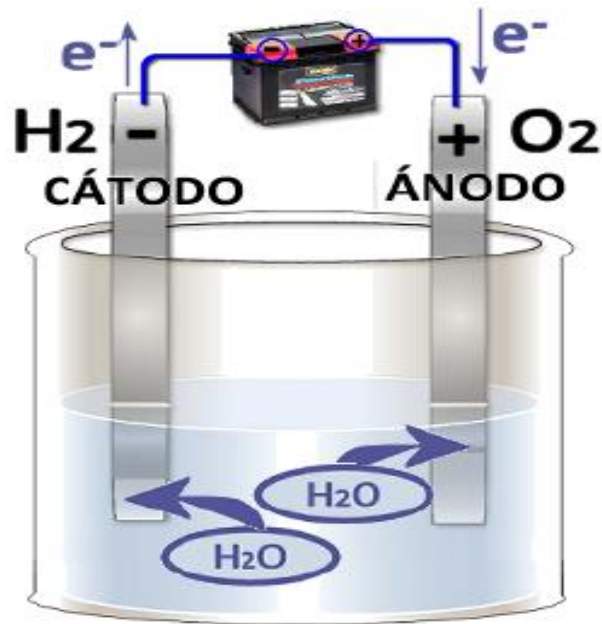
El sobrepotencial de transferencia de carga y masa para cada reacción es diferente pero comparten siempre la misma intensidad de corriente,  $i$ .

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

# Celda electrolítica básica

$$V_{ap} = (E_{an} - E_{cat})_j$$

La diferencia de potencial a aplicar debe ser igual a la diferencia de los potenciales del ánodo y cátodo a la corriente de trabajo.



$$V_{ap} \gg (E_{an} - E_{cat})_{j=0} > 0$$

La diferencia de potencial a aplicar es mucho mayor que los valores de reversibilidad (corriente nula)

Procesos irreversibles

$$\Delta G < 0$$

La diferencia de potencial a aplicar debe ser positiva para que la fuente genere energía

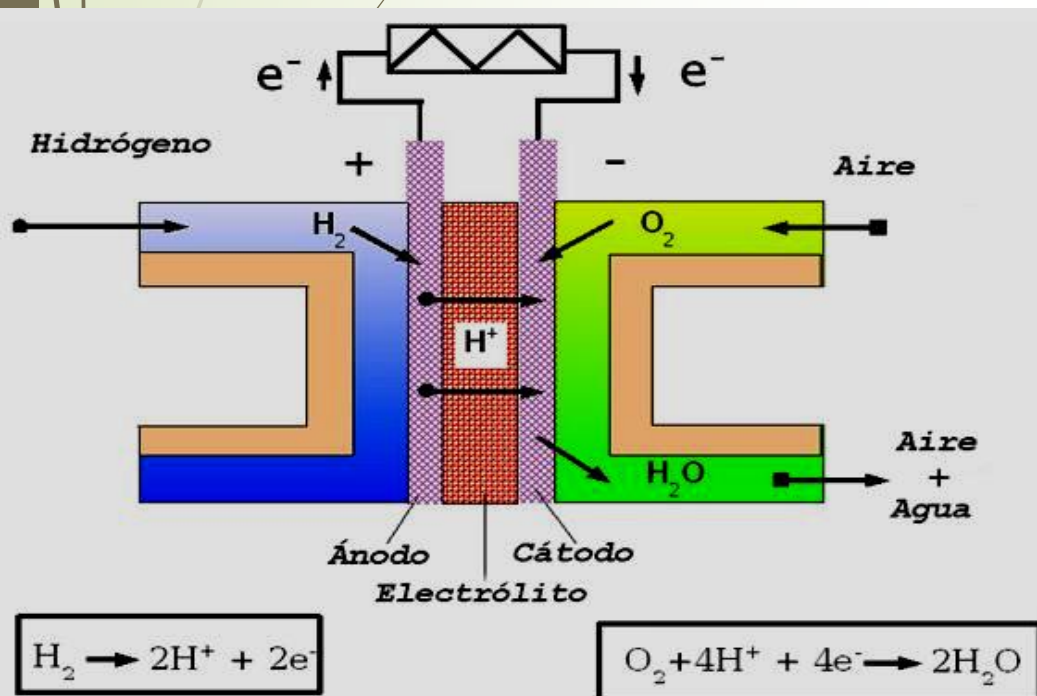
# Celda galvánica básica

$$V_{gen} = (E_{cat} - E_{an})_j$$

La diferencia de potencial que se genera es igual a la diferencia de los potenciales del cátodo y ánodo a la corriente de trabajo.

$$V_{gen} \ll (E_{cat} - E_{an})_{j=0} > 0$$

La diferencia de potencial generada es mucho menor que los valores de reversibilidad (corriente nula)



$$\Delta G < 0$$

Procesos irreversibles

# CONTROL TOTAL: TRANSFERENCIA DE CARGA Y 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 y masa para cada reacción es diferente pero comparten siempre la misma intensidad de corriente,  $i$ .

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

$$V_{ap} = (E_{an} - E_{cat})_{j=0} + \sum |\eta|$$

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

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

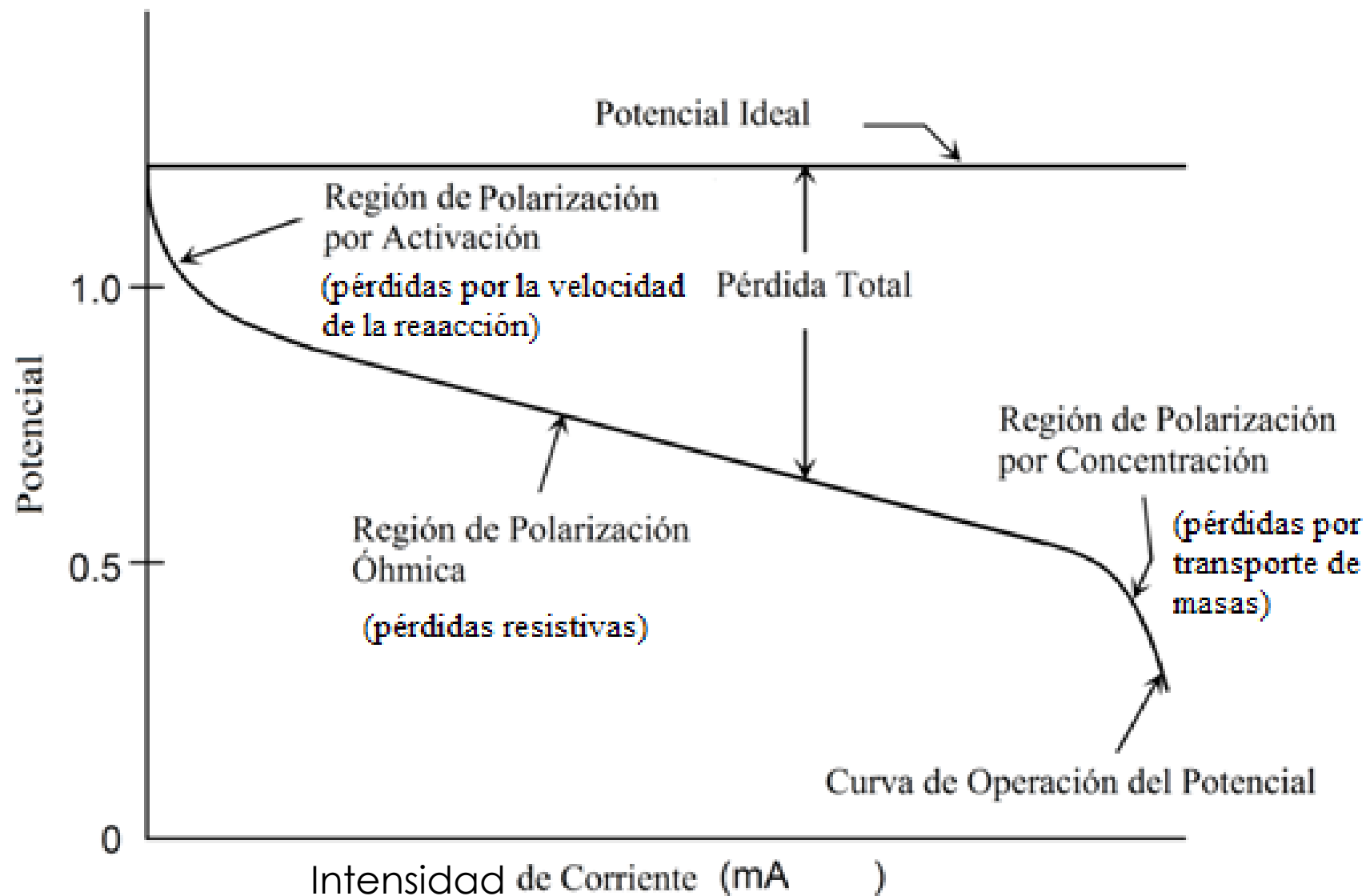
Los valores de potenciales anódico y catódico de corriente cero se calculan por medio de la Ecuación de Nernst.

El sobrepotencial de transferencia de carga y masa para cada reacción es diferente pero comparten siempre la misma intensidad de corriente,  $i$ .

Esto sucede también en la caída óhmica porque es común a toda la pila galvánica

$$V_{gen} = (E_{cat} - E_{an})_{j=0} - \sum |\eta|$$





Sea una celda de combustible hipotética  $H_2/O_2$  de electrodos planos paralelos a  $25^\circ C$  en los que tiene lugar las reacciones de oxidación de hidrógeno y de reducción de oxígeno en forma espontánea y liberadas del equilibrio.

Para las reacciones se tienen los siguientes datos:

$$E^\circ(O_2/H_2O) = 1.23 \text{ V}, \quad j_{o,cat} = 0.01 \text{ A cm}^{-2},$$

$$[\partial\eta_{cat}/\partial(\log j)]_T = -0.118 \text{ V década}^{-1}, \quad |j_{lim,cat}| = 1 \text{ A cm}^{-2}$$

$$j_{o,an} = 0.10 \text{ A cm}^{-2},$$

$$[\partial\eta_{an}/\partial(\log j)]_T = 0.118 \text{ V década}^{-1}, \quad j_{lim,an} = 1 \text{ A cm}^{-2}$$

El área de los electrodos es  $103 \text{ cm}^2$  y la resistencia del electrolito es  $10^{-4} \Omega$

- Calcular la diferencia de potencial de la celda galvánica en circuito abierto.
- Calcular la diferencia de potencial que se obtiene de la misma cuando se conecta a un resistor que consume 82 A en 1 hora.
- Indicar la(s) etapa(s) de control en las condiciones de (b).
- ¿Cuál es la máxima intensidad de corriente que se puede obtener de la celda?

DATOS: Suponer que los gases se desprenden a la presión atmosférica (1 atmósfera).

En una celda a dos electrodos de platino se electroliza a potencial constante una solución acuosa a 23 °C que contiene  $\text{CuCl}_2$  1 mM en  $\text{KCl}$  0.10 M a  $\text{pH} = 4$  como electrolito soporte.

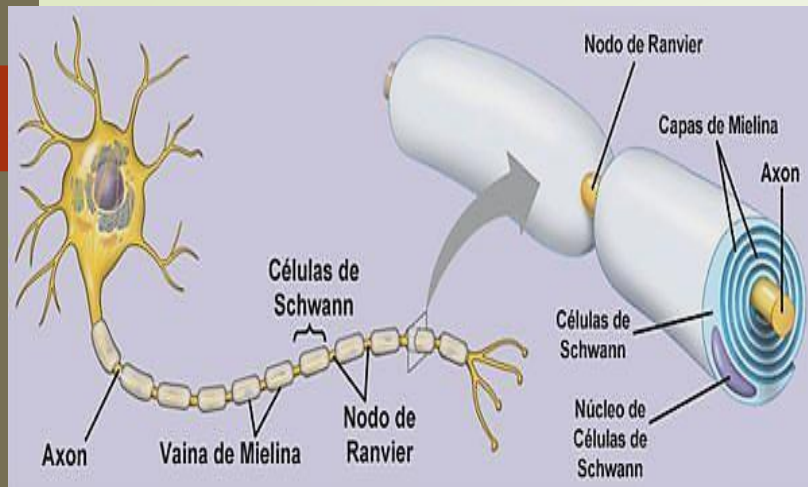
a) Deducir las reacciones electroquímicas del sistema.

Para las siguientes reacciones se conocen los sobrepotenciales totales,

Reacción	$\eta / \text{V}$	$E^\circ / \text{V}$
$\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}$	- 0.12	0.34
$\text{H}^+ / \text{H}_2$	- 0.56	0
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1.43	1.23
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	1.10	1.36

Considerar que el sobrepotencial de caída óhmica es despreciable y que todos los gases se desprenden a 1 atm.

# 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.

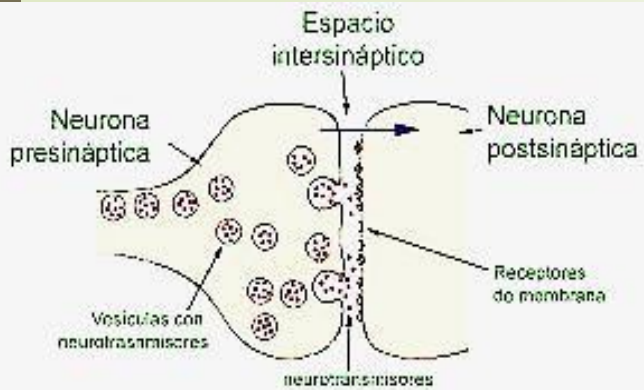
En la **sinapsis**, contacto entre dos neuronas, el axón y la dendrita nunca se tocan. Hay un pequeño vacío llamado **hendidura sináptica**. Cuando la señal eléctrica llega a un terminal nervioso, hace que el nervio libere **neurotransmisores**.

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.

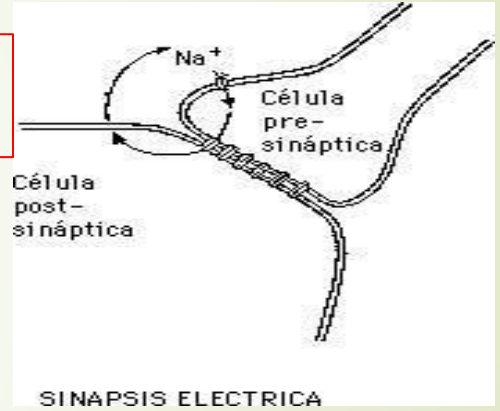


## Tipos de sinapsis

### 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.

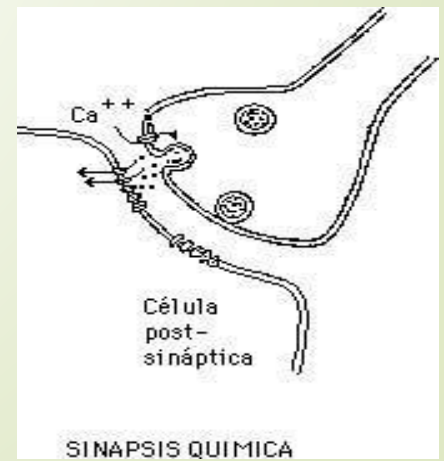
**Sinapsis Eléctrica**  
**Bidireccional y rápida**



### Sinapsis 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.

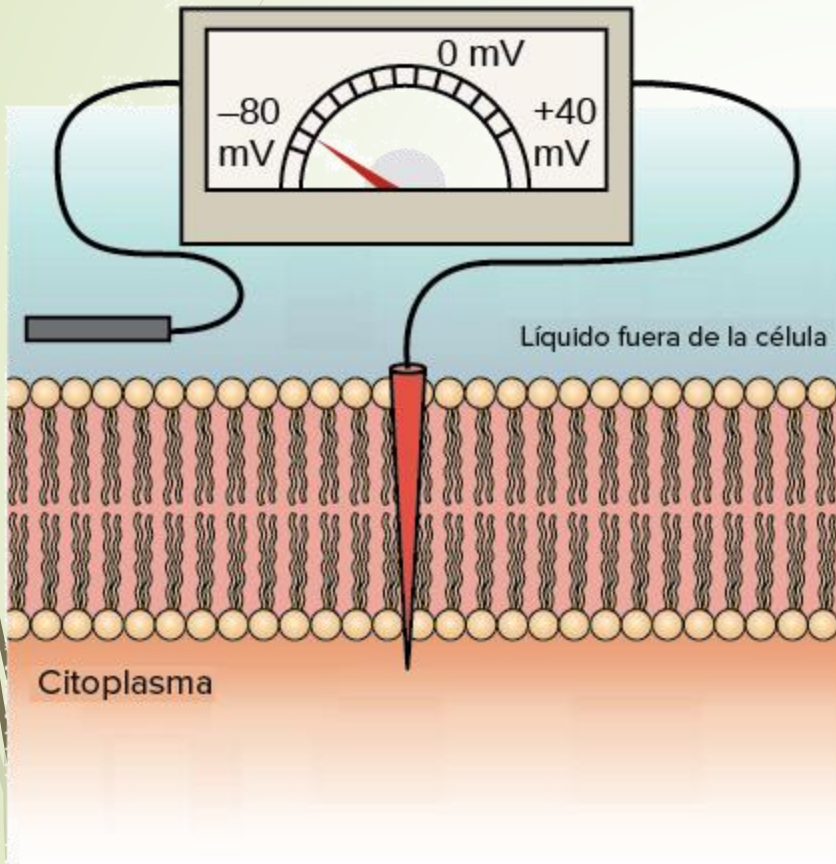
**Sinapsis Química**  
**Unidireccional y lenta**



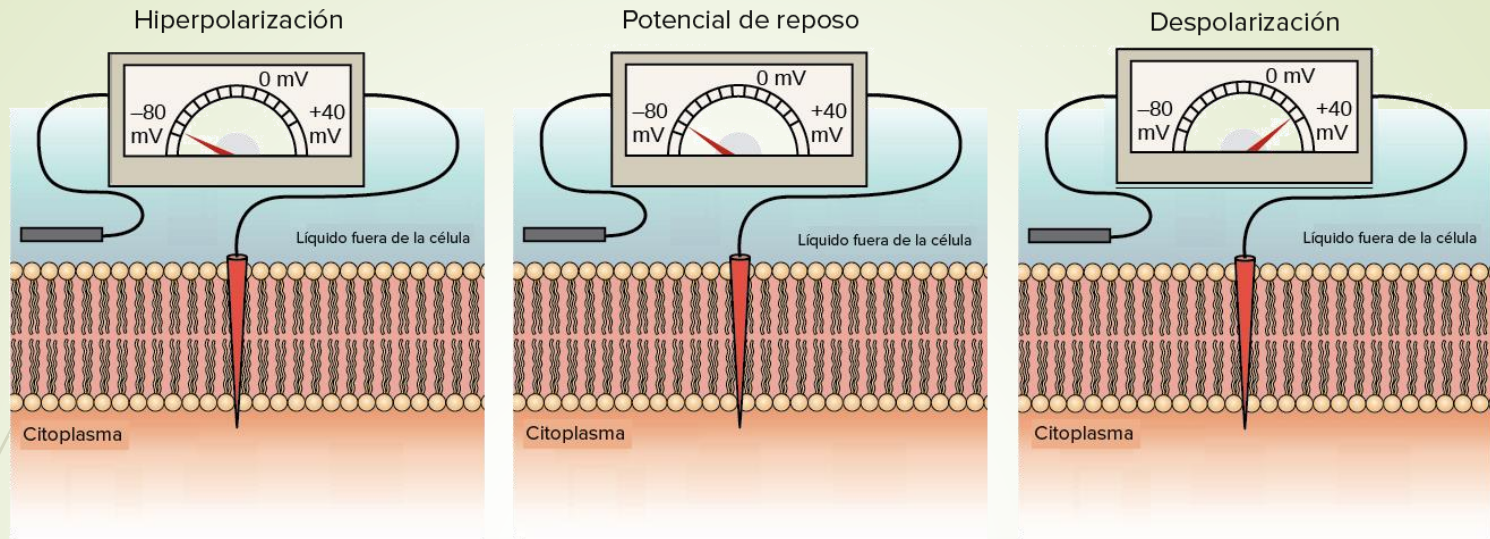
# Potencial de membrana

- Una neurona en reposo tiene un voltaje en su membrana llamado **potencial de membrana en reposo**, o simplemente **potencial de reposo**.
- El potencial de reposo está determinado por los gradientes de concentración de iones a través de la membrana y la permeabilidad de la membrana para cada tipo de ion.
- En una neurona en reposo, existen gradientes de concentración de  $\text{Na}^+$  y de  $\text{K}^+$  en la membrana. Los iones se desplazan por sus gradientes mediante canales, lo que conduce a una separación de cargas que crea el potencial de reposo.
- La membrana es mucho más permeable al  $\text{K}^+$  que al  $\text{Na}^+$ , por lo que el potencial de reposo está cerca del **potencial de equilibrio** del  $\text{K}^+$  (el potencial que generaría el  $\text{K}^+$  si fuera el único ion en el sistema).

# Potencial de reposo



Las neuronas tienen un **potencial de membrana en reposo** (o simplemente **potencial de reposo**) de entre  $-30\text{mV}$  a  $-90\text{mV}$



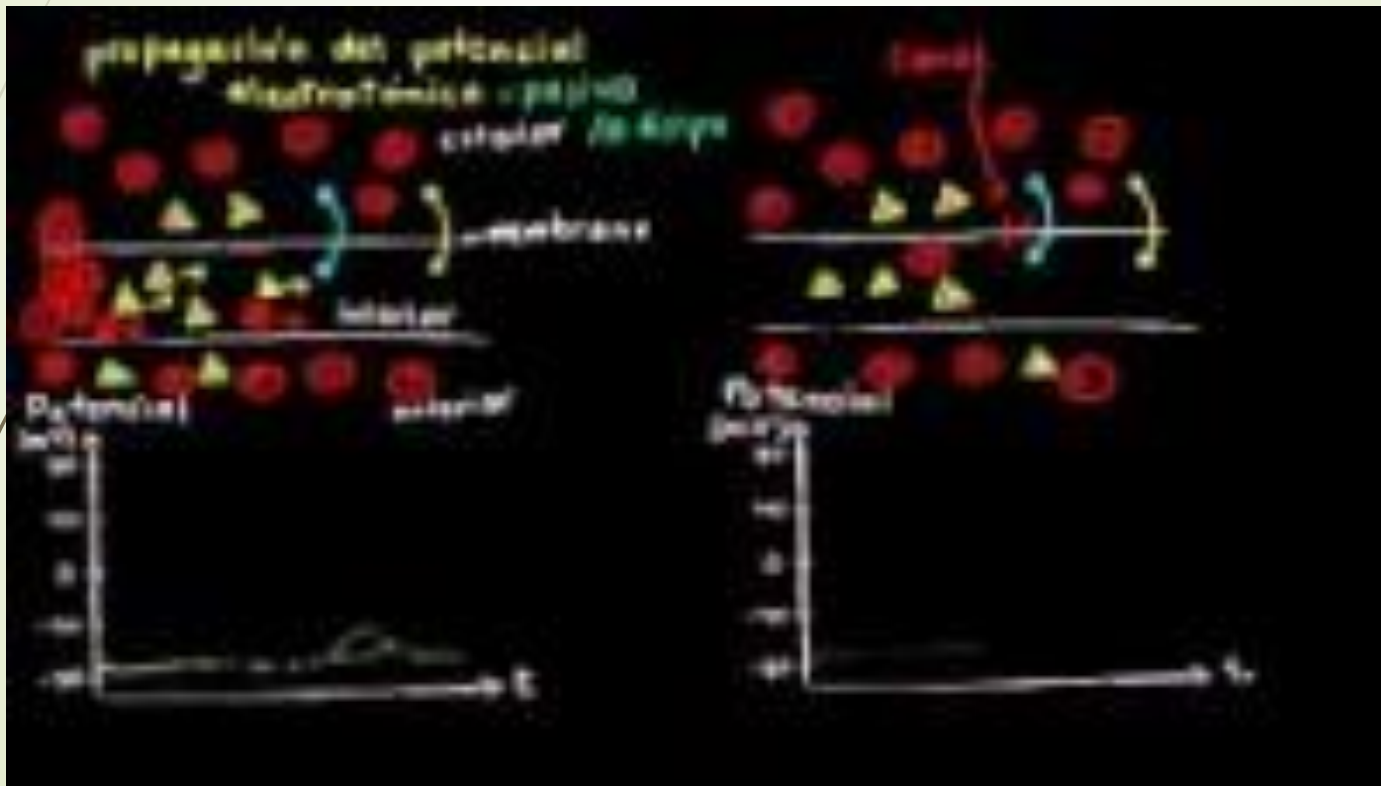
Debido a que hay una diferencia de potencial en la membrana celular, se dice que la membrana está **polarizada**.

Si el potencial de membrana se vuelve más positivo que el potencial de reposo, se dice que la membrana se **despolariza**.

Si el potencial de membrana se vuelve más negativo que el potencial de reposo, se dice que la membrana se **hiperpolariza**.



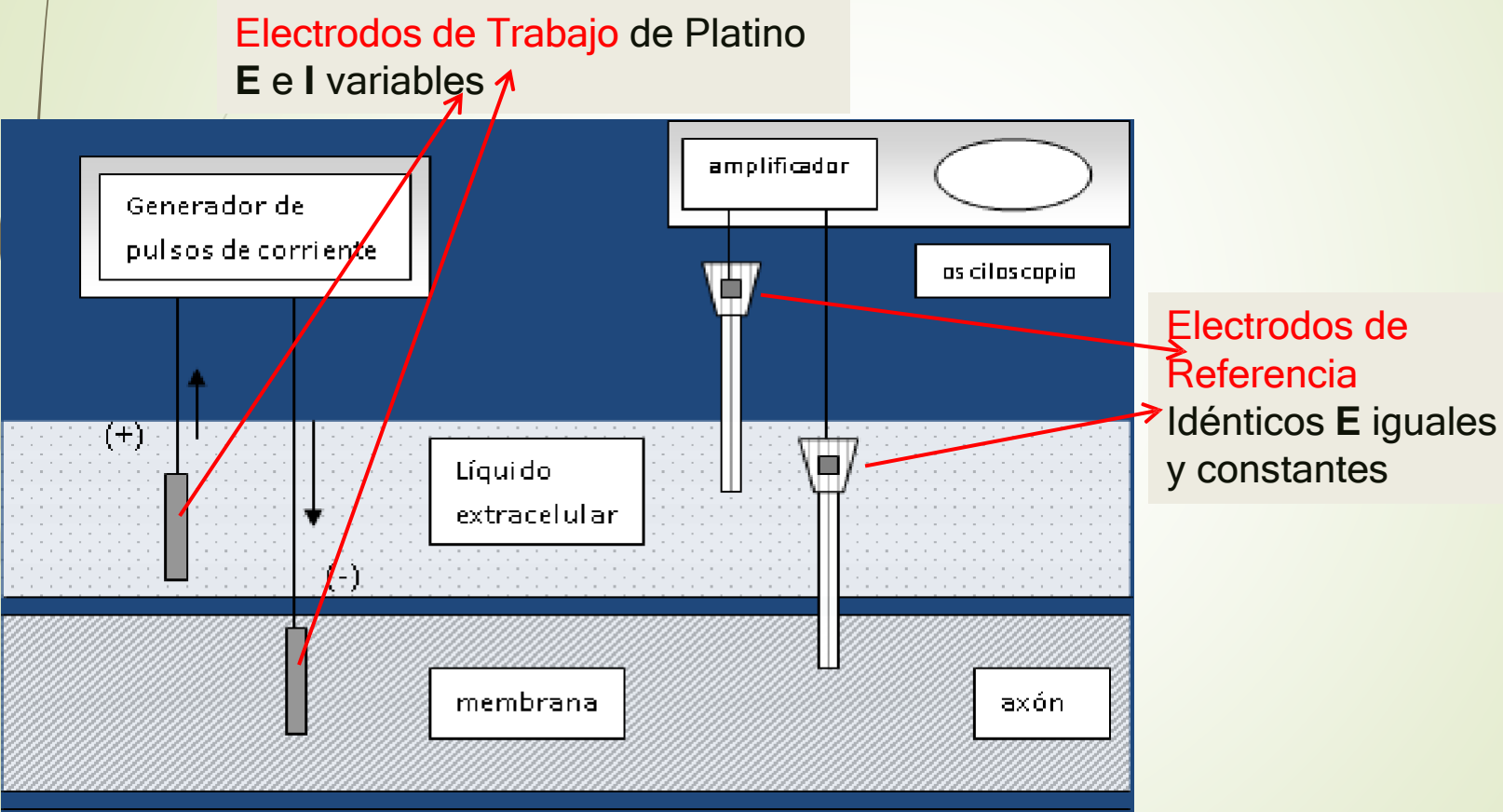
# Potencial de acción



# 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.



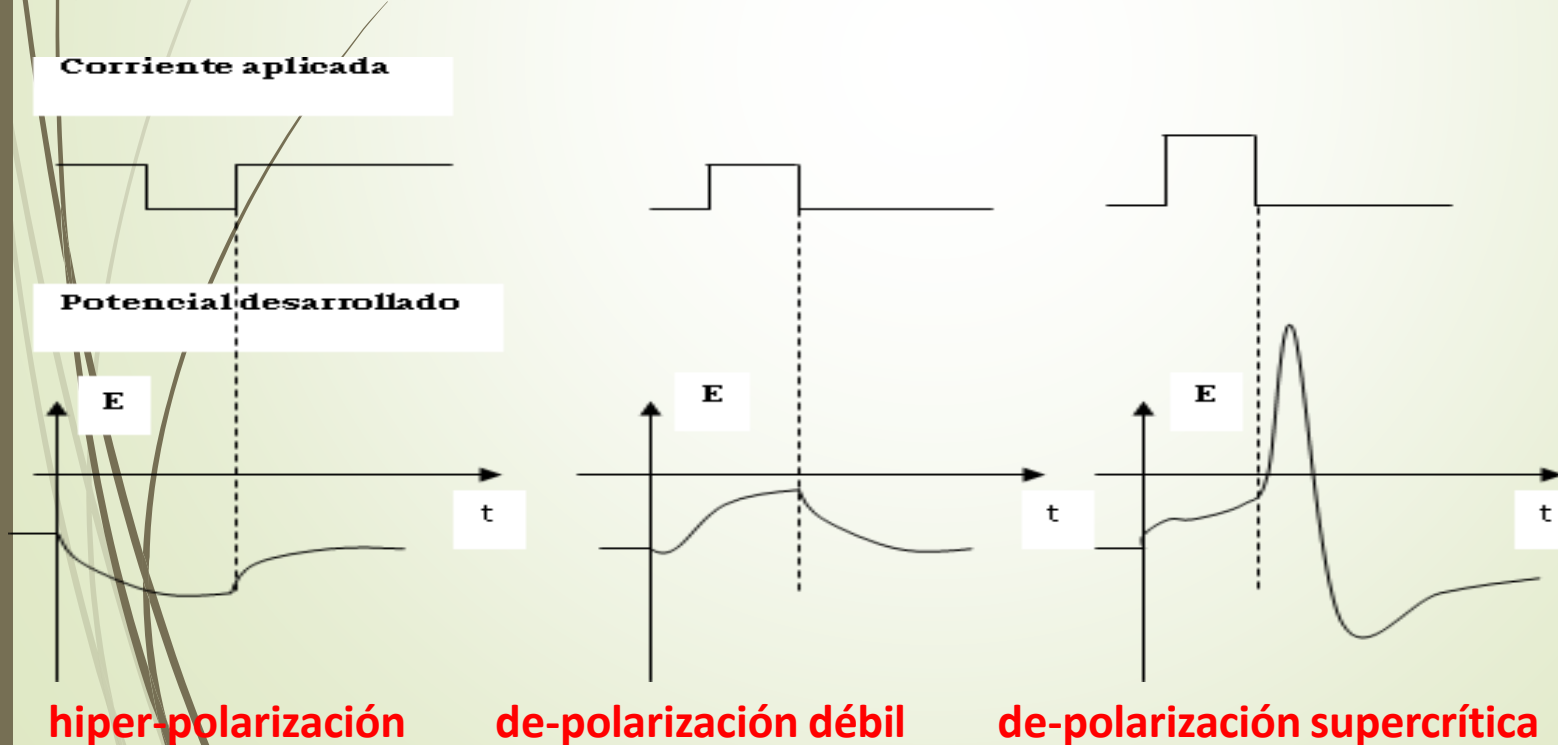
Arreglo experimental para la medida del potencial de membrana en el axón mediante un generador de corriente y la medida de la respuesta de potencial mediante electrodos de referencia.

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

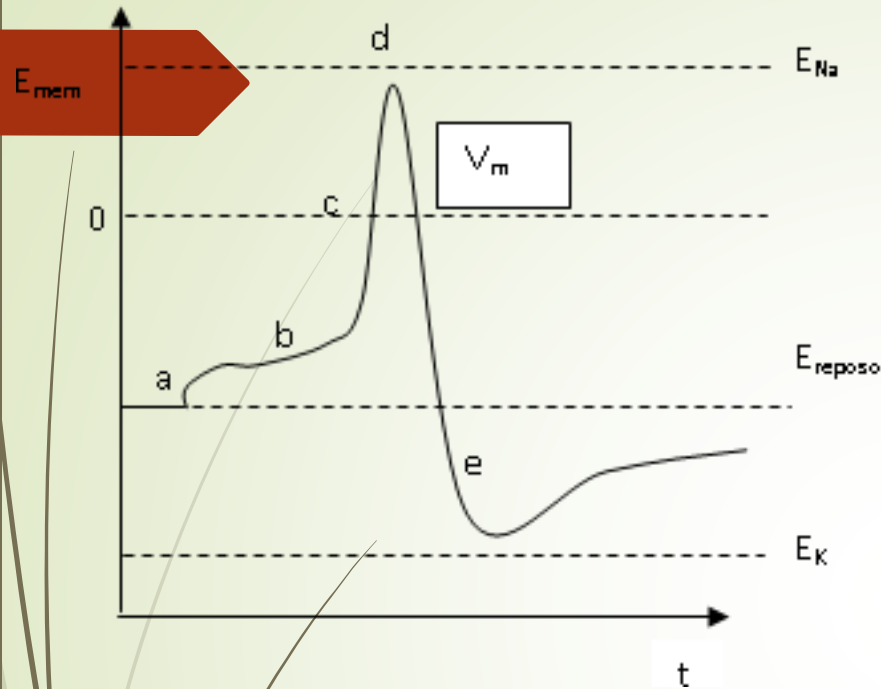
La existencia de un  $E_{rep}$  es la base de la excitabilidad de las células (responder a ciertos estímulos). Cuando una neurona sufre un estímulo, su membrana experimenta una serie de cambios que modifican el  $E_{rep}$ . Dichos cambios se conocen como

## 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  $E_K = -75 \text{ mV}$ .

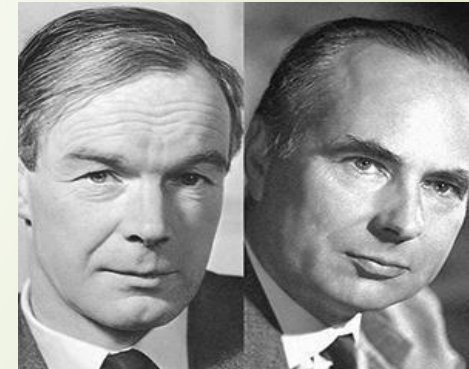
El potencial de reposo es:  $E_{reposito} = -50 \text{ mV}$ .

$V_m$  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

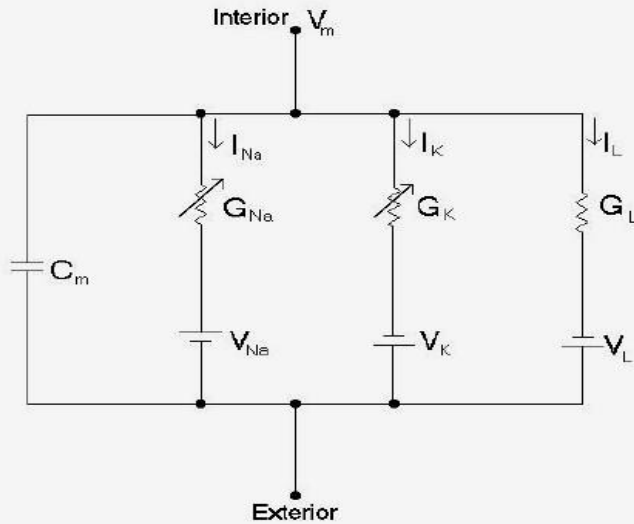
**Andrew Huxley**

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.

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

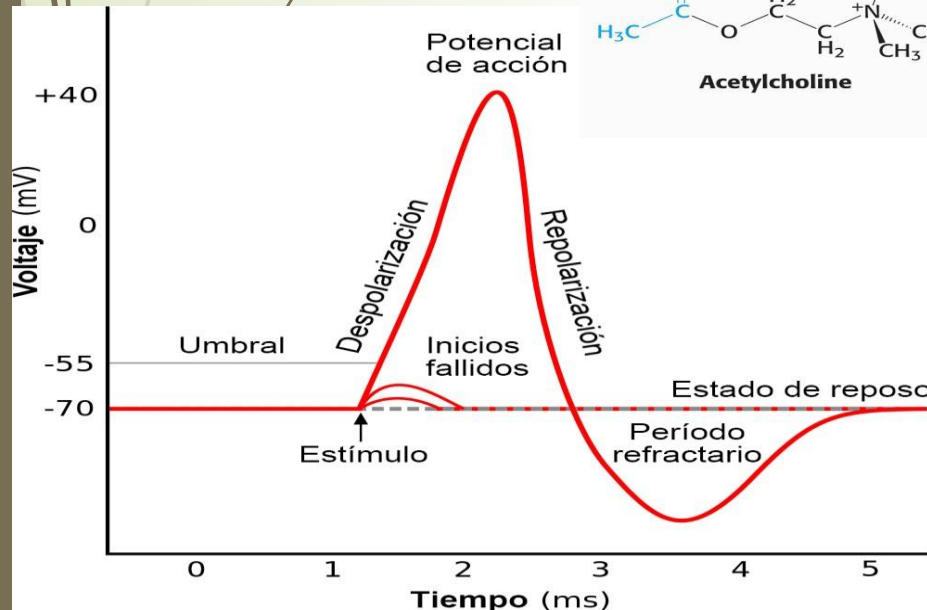
$$j_{\text{cerrado}} = j_o' (1 - \theta) e^{\frac{\alpha' F \eta}{RT}}$$

Corriente con canales con neurotransmisores activos

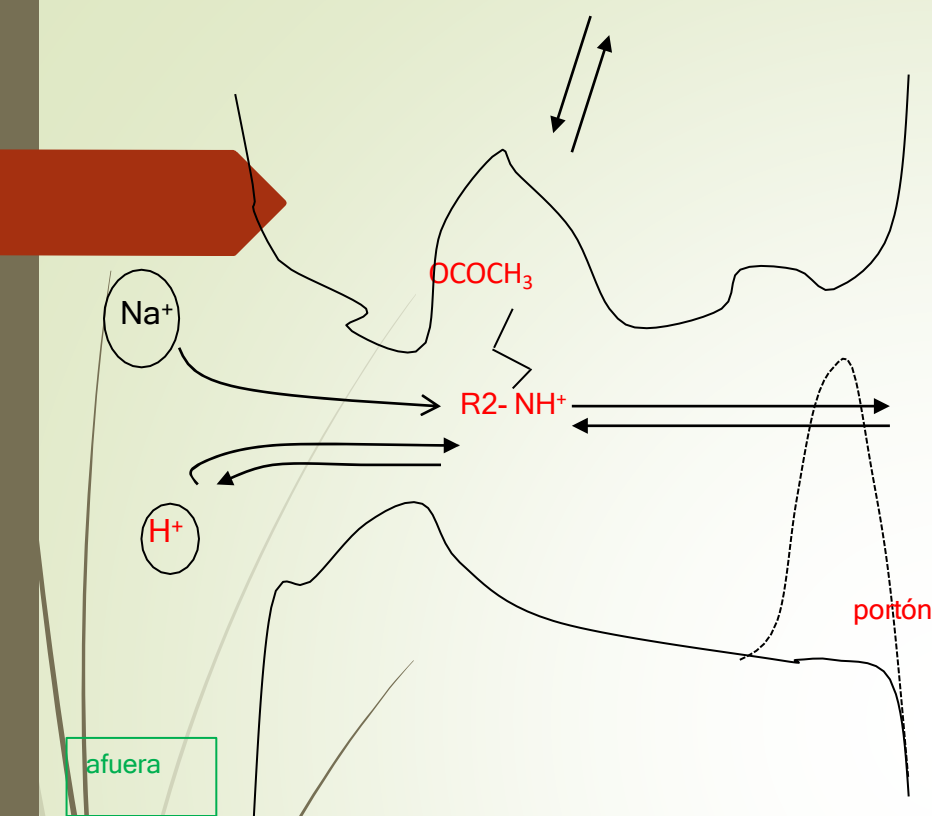
Canales de adsorción de neurotransmisores

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:

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

$$K_{ads} = e^{\frac{-\Delta G^o_{ads}}{RT}}$$

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

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  $Na^+$  y para  $K^+$ .

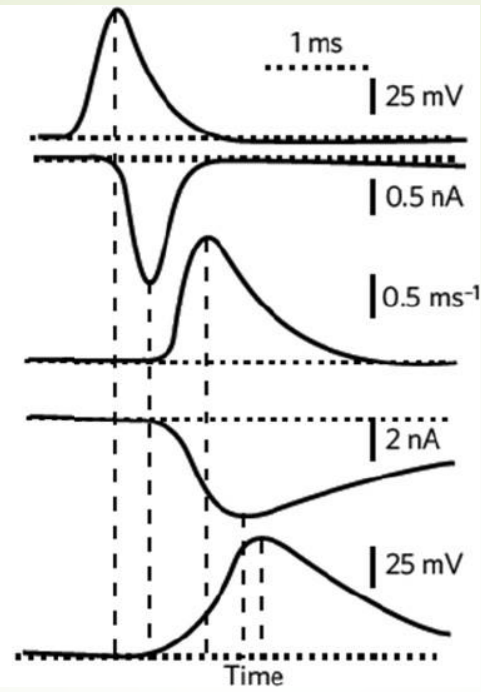
Estas aperturas dependen del potencial marcado en la isoterma, pero también del tiempo por lo que queda aún este aspecto por desarrollar.

Droga intracelular

afuera

adentro

# 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.