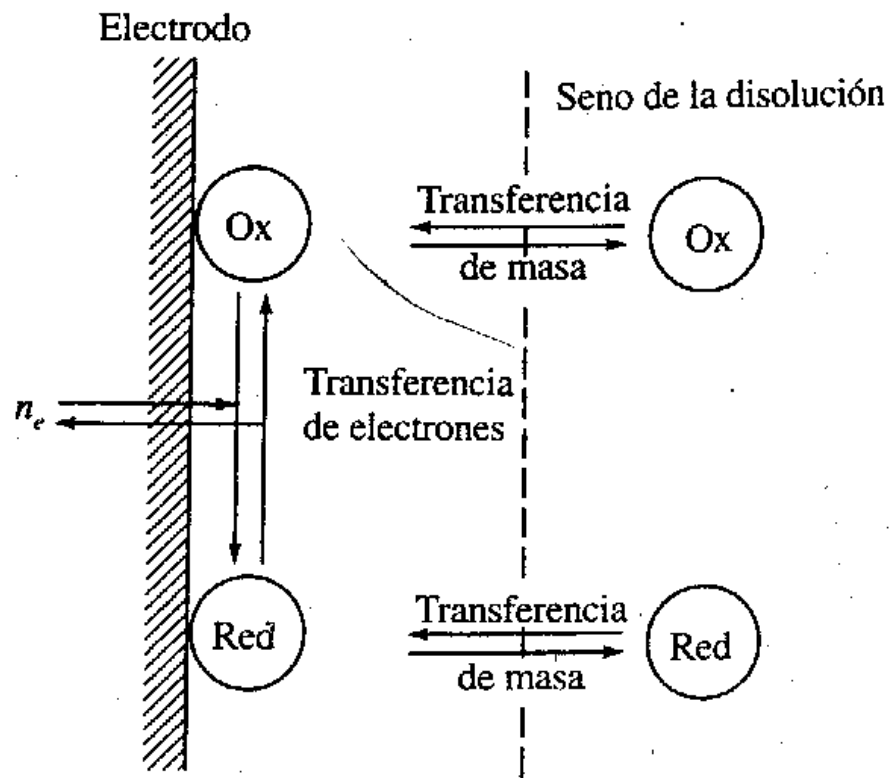


MECANISMO DE REACCIÓN



- **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 del producto Red** desde la interfase hasta el seno de la disolución.

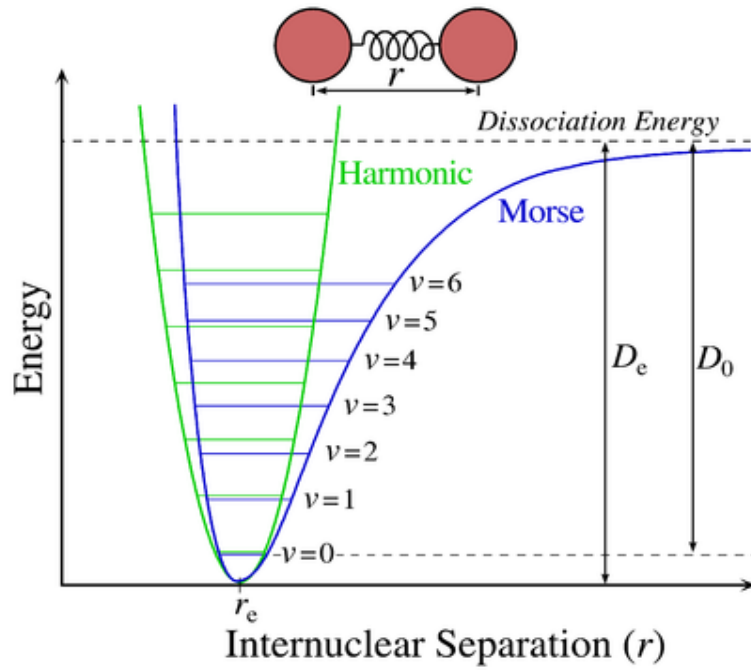
Reacción de transferencia de carga electrónica.

Es el proceso de transporte de uno o más 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 superar 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.

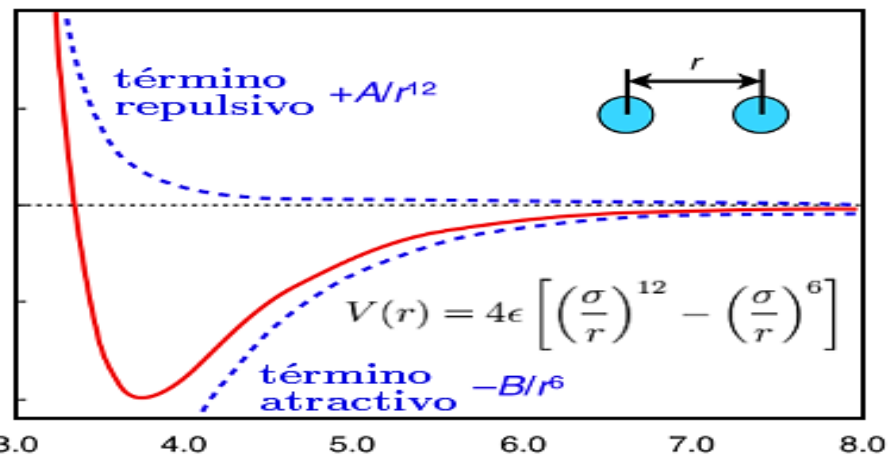
Potencial de Morse

El **potencial de Morse** es un modelo para la descripción de la energía potencial de una molécula diatómica. La estructura vibracional de la molécula la aproxima al modelo del oscilador armónico cuántico que incluye explícitamente los efectos de la ruptura del enlace y la existencia de estados no enlazados.

$$V(r) = D_e \{1 - \exp[-a(r - r_e)]\}^2 \quad a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$



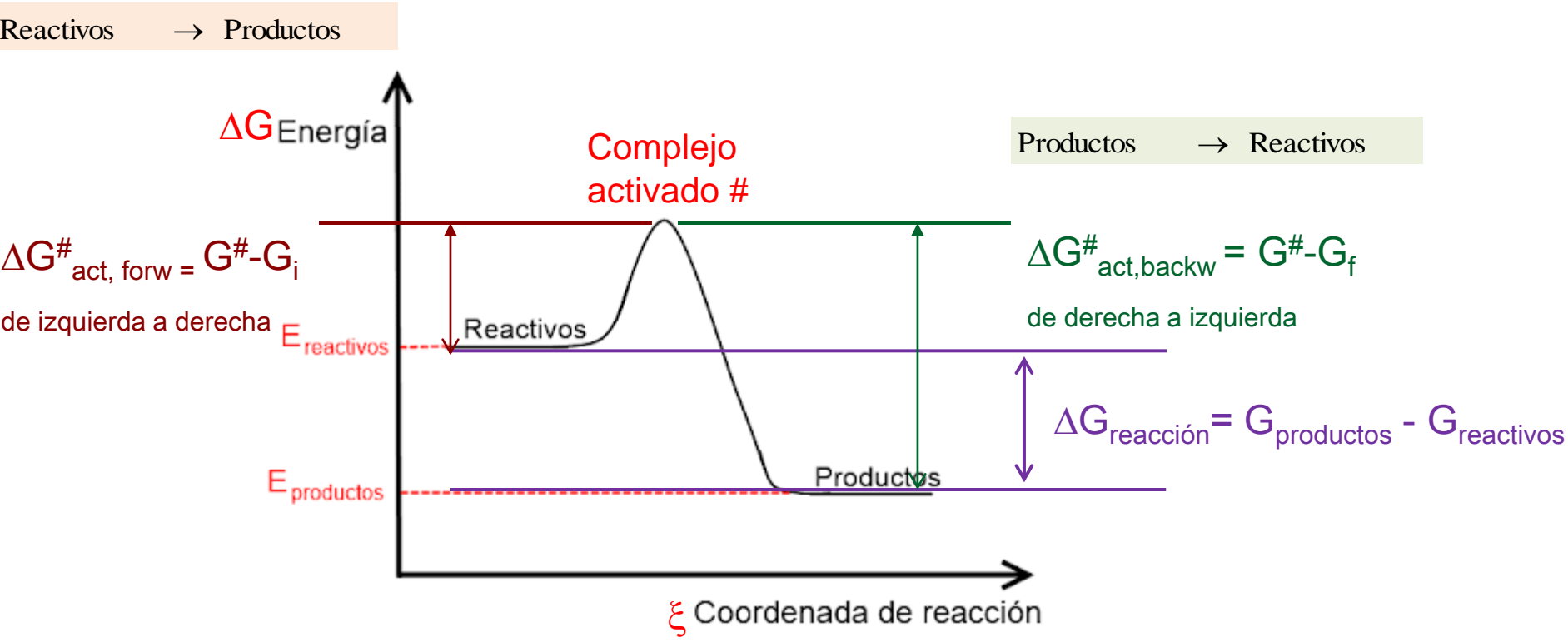
donde **V(r)** es el potencial de Morse, **r** la distancia entre los dos átomos y **D_e** la energía de disociación de la molécula. **a** es una constante propia del enlace de la molécula, **k** es la constante de fuerza del enlace y **r_e** es la distancia de enlace de equilibrio.



La energía de disociación **D_e** es mayor que la verdadera energía requerida para la disociación **D₀** debido a la energía de punto cero del nivel vibracional más bajo (**v = 0**).

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, ΔG , con la coordenada de reacción, ξ .



Para una reacción que procede de izquierda a derecha sobre la coordenada de reacción, ξ , 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 ξ existe una energía de activación: $\Delta G^{\#}_{forward} = G^{\#} - G_i$, mientras que en la dirección inversa, la energía de activación es: $\Delta G^{\#}_{backward} = G^{\#} - G_f$.

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 **ΔG_q^{o,#}** es la energía libre química de activación para la dirección de la reacción.

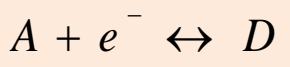
Ejemplos: 2A ↔ D



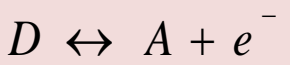
$$v_q = \frac{kT}{h} a_A a_B^{1/2} \exp \left[\frac{-\Delta G_q^{o,\#}}{RT} \right]$$

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

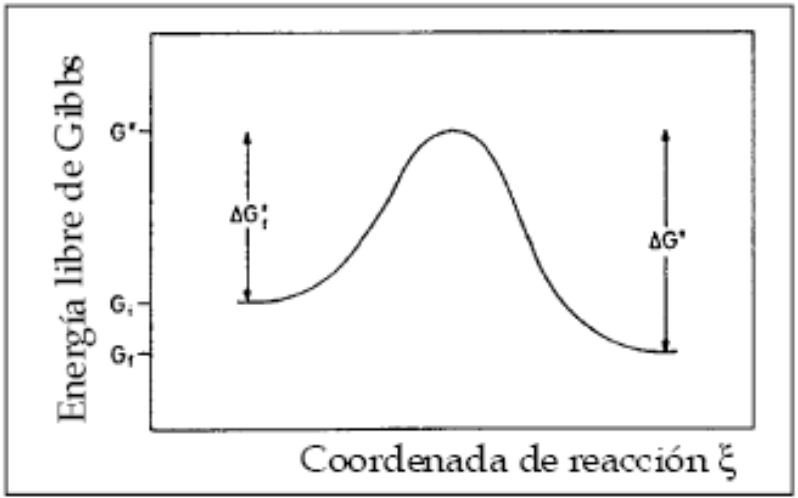
Dependencia de la velocidad de una reacción electroquímica



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



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



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 electródicas –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 β de la diferencia de potencial total. El factor β 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.

Efecto de la caída de potencial en la energía de activación

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



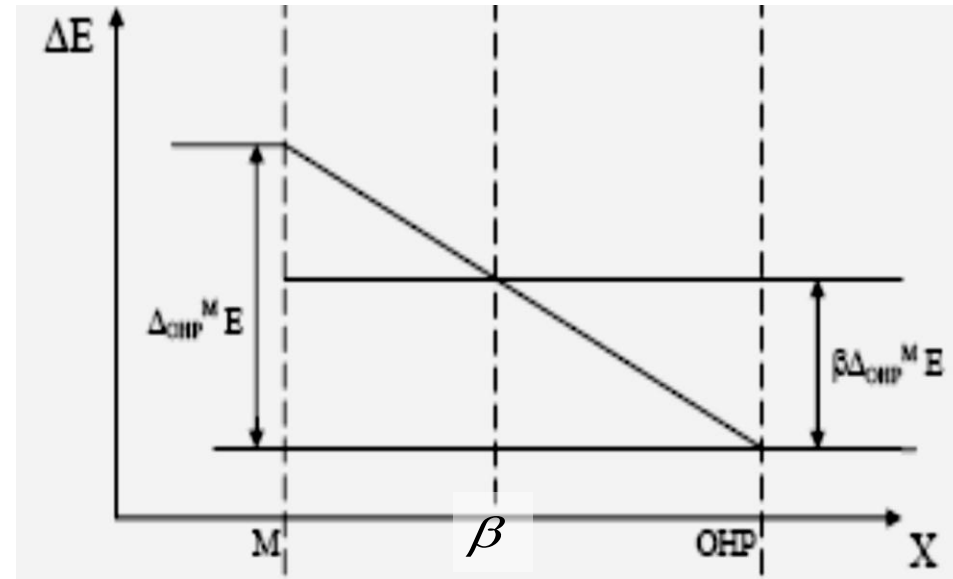
$$\overline{\Delta G}_{red}^{o,\#} = \Delta G_{q,red}^{o,\#} + \beta nF \Delta_{OHP}^M E$$

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

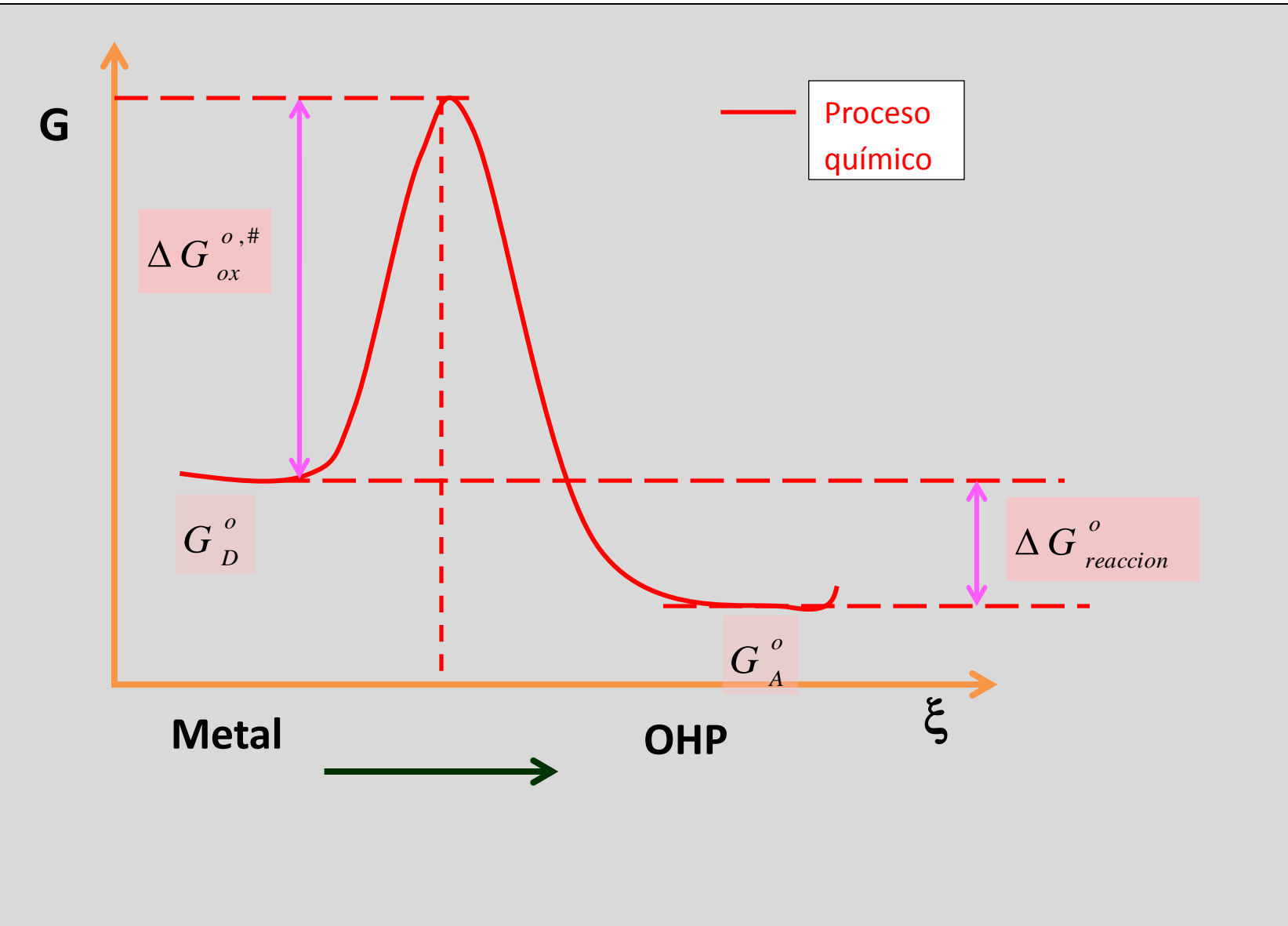
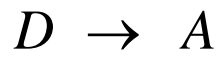


$$\overline{\Delta G}_{ox}^{o,\#} = \Delta G_{q,ox}^{o,\#} - (1 - \beta) nF \Delta_{OHP}^M E$$

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

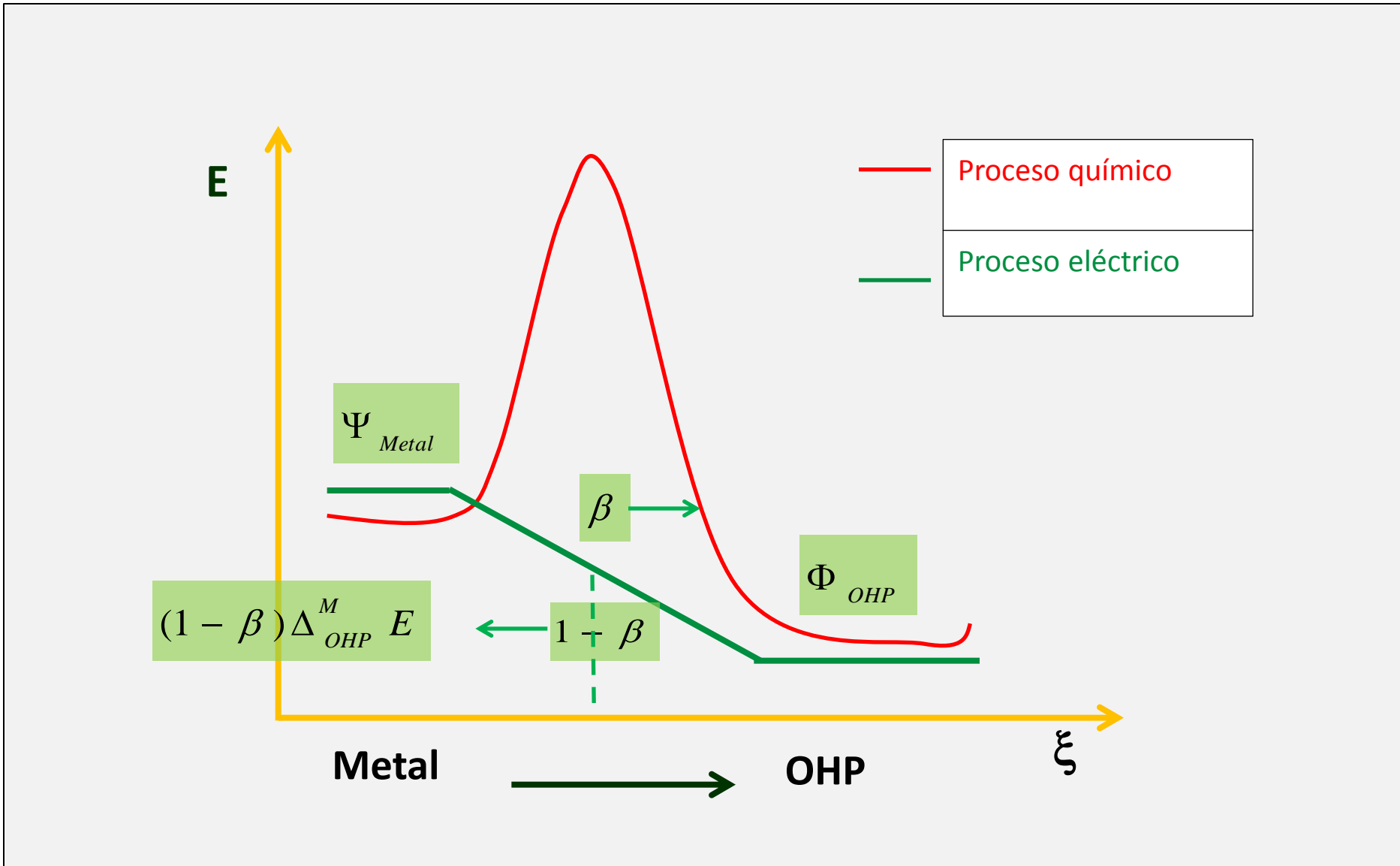
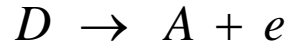


Proceso de oxidación química



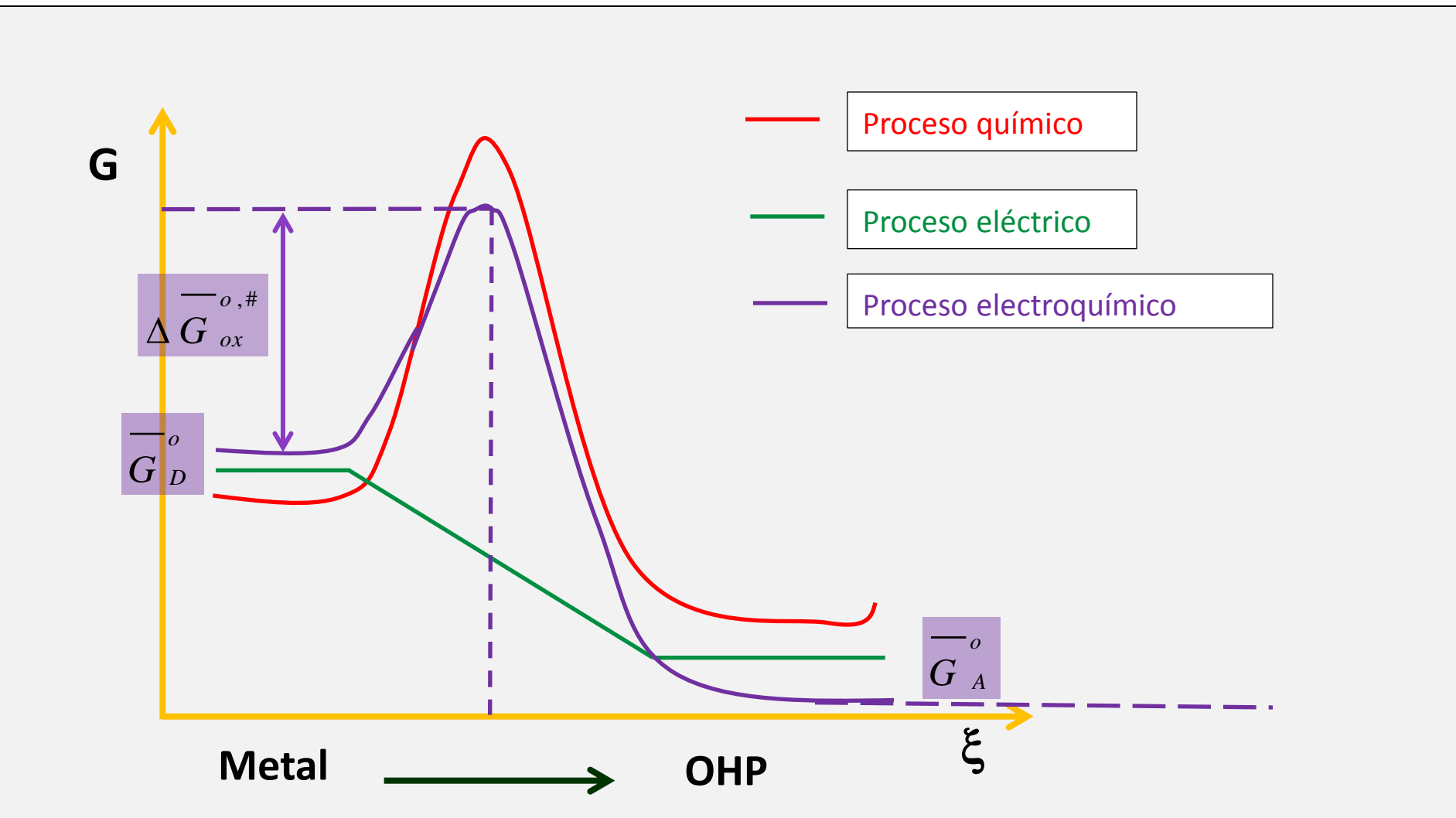
Aplicación de un potencial eléctrico positivo entre Metal y OHP

$$E = \Psi_{Metal} + \Phi_{OHP}$$



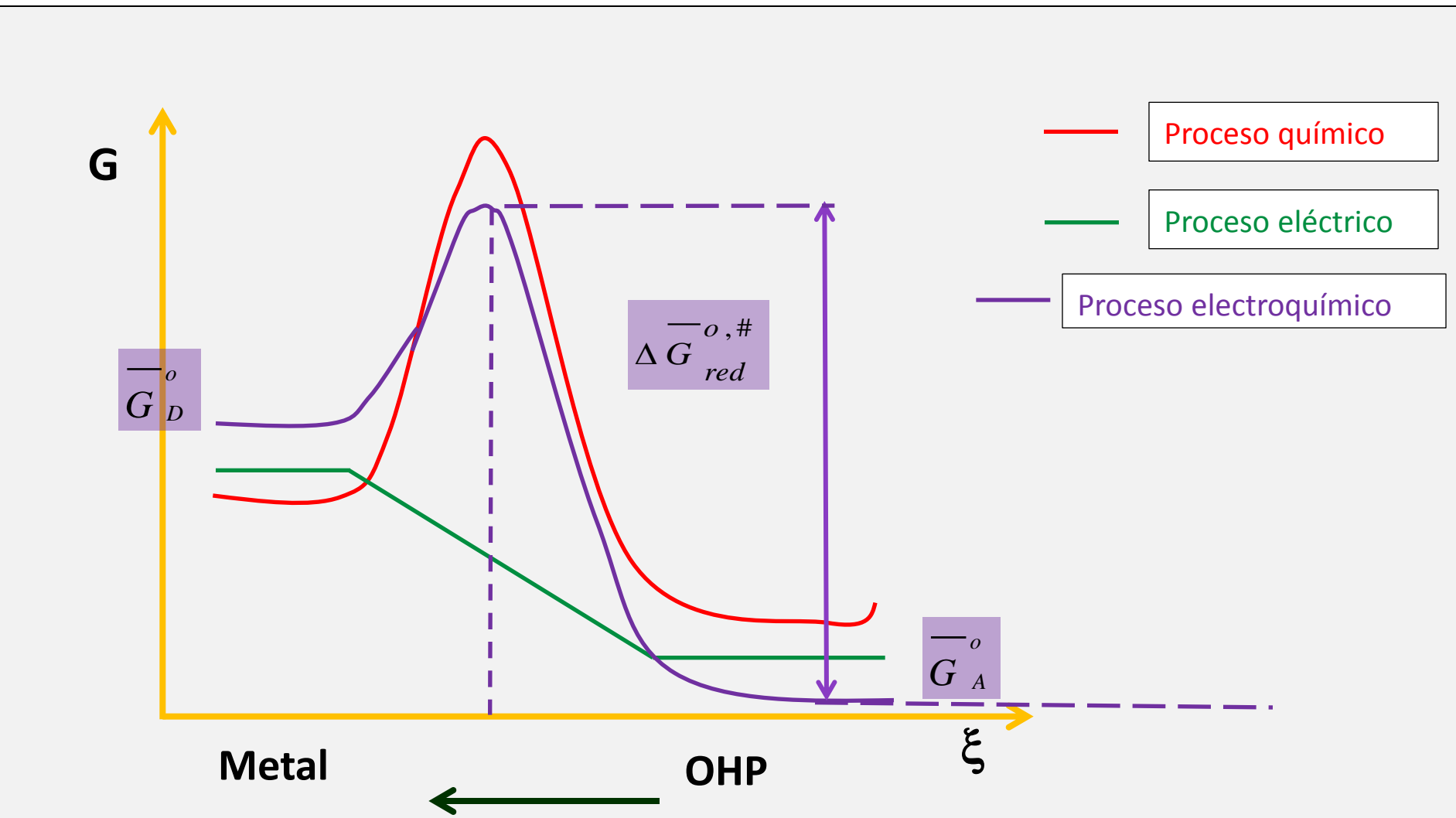
La oxidación electroquímica se favorece cuando se aplica un potencial positivo por subir la energía de activación

$$\Delta \overline{G}_{ox}^{-o,\#} = \Delta \overline{G}_{q,ox}^{o,\#} - (1 - \beta) nF \Delta_{OHP}^M E \quad D \rightarrow A + e$$



La reducción electroquímica se obstaculiza cuando se aplica un potencial positivo por subir la energía de activación

$$\Delta \overline{G}_{red}^{o,\#} = \Delta G_{q,red}^{o,\#} + \beta n F \Delta_{OHP}^M E \quad A + e \rightarrow D$$



Ley de velocidad en corriente $A + e \rightarrow D$

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

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

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

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

Sustituyendo;

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

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:

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

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

$$\left| \vec{j}_{red} \right| = nF \vec{v}_{red}$$

O sea:

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

Ley de velocidad en corriente



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

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

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

$$\Delta \overline{G}_{q,ox}^{o,\#} = \Delta \overline{G}_{q,ox}^{o,\#} - (1 - \beta)nFE$$

Sustituyendo;

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

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

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

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

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

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

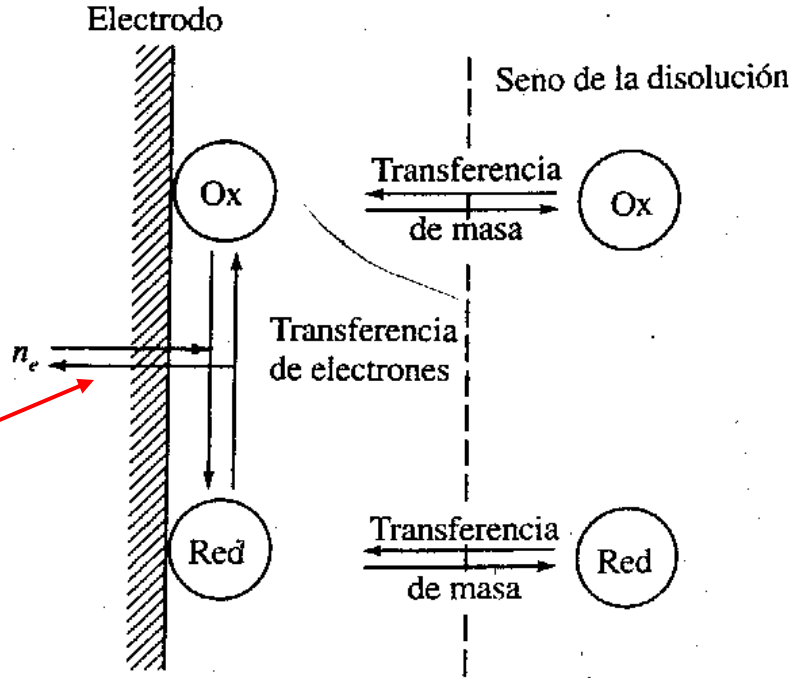
DENSIDAD DE CORRIENTE REVERSIBLE; j_o

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_o para varios sistemas.

TABLA

Sistema	Metal	$-\log(j_o / \text{A cm}^{-2})$
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Pt	2.6
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Pd	2.2
H^+/H_2	Pt	2.1
H^+/H_2	Cu	6.0
H^+/H_2	Sn	8.2
H^+/H_2	Hg	12.1
H^+/H_2	Pb	11.3
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	Pt	9.4
OH^-/O_2	Pt	7.2

Sistema	Electrodo	Medio	j_o / Am^{-2}
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	Cu	CuSO_4 10^3 mM	$2 \cdot 10^{-1}$
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	Fe	FeSO_4 10^3 mM	$1 \cdot 10^{-4}$
H^+ / H_2	Hg	H_2SO_4 $5 \cdot 10^2$ mM	$5 \cdot 10^{-9}$
	Pt	H_2SO_4 10^2 mM	10
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	Hg	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 1 mM + HClO_4 $2 \cdot 10^3$ mM	$5 \cdot 10^3$
Na^+ / Na	Hg	NaOH 10 mM + + $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 1 mM	$4 \cdot 10^2$
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	Ni	NiSO_4 10^3 mM	$2 \cdot 10^{-5}$
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	Hg	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM + + KNO_3 10^3 mM	$1 \cdot 10^3$
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	Zn	ZnSO_4 10^3 mM	$2 \cdot 10^{-1}$
	Hg	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM + + KNO_3 10^3 mM	7

Esta densidad de corriente, j_o , 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_o 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**, η , 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.

η_{TC} Transferencia de carga electrónica al reactivo en la interfase

η_{TM} Transferencia de masa del reactivo y del producto en sentido opuesto

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

η_{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

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

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;

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



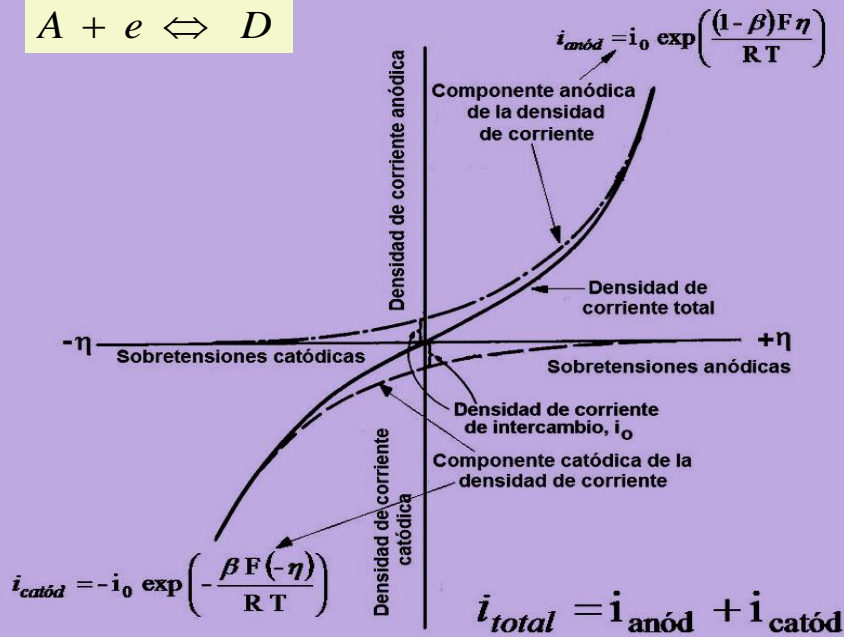
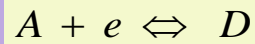
Max Volmer
3 de mayo de 1885-
3 de junio de 1965



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

Ecuación de Butler-Volmer
Ecuación Fundamental de la Electrónica

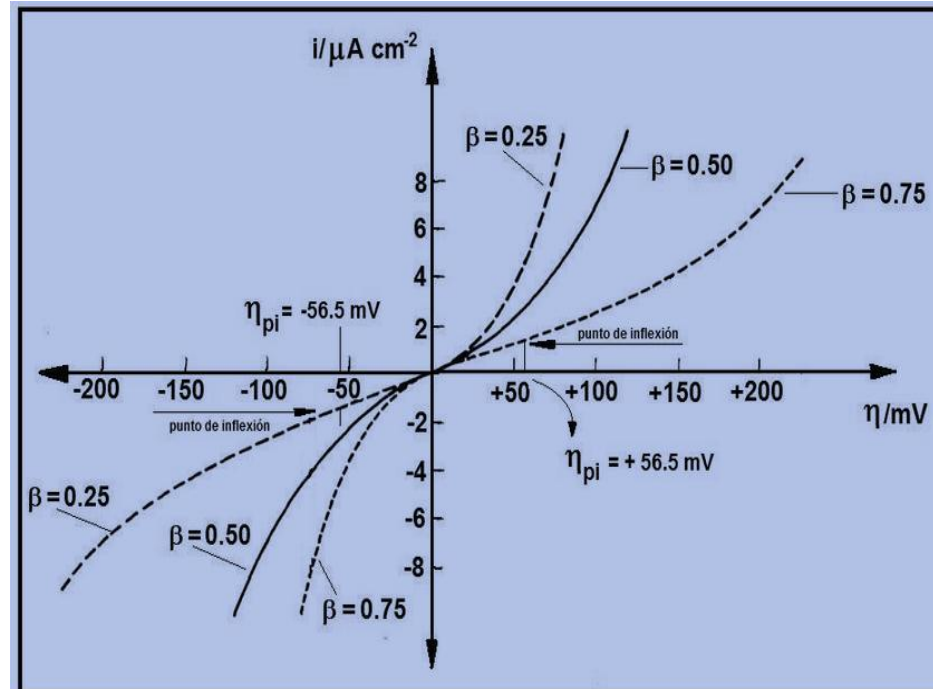
Dependencia de la corriente j con el sobrepotencial η



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

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

La forma de la curva j con η muestra para diferentes valores de β la curva en celeste con asimetrías que dependen del valor de β .



CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER



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

1. ALTOS SOBREPOTENCIALES

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

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.

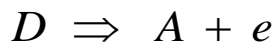
$$j = j_o \exp \left[\frac{(1 - \beta) nF \eta}{RT} \right]$$

oxidación

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

reducción

A) ALTOS SOBREPOTENCIALES de oxidación



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

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

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

Factorizando obtenemos;

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

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

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

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

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

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

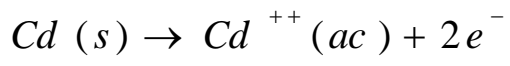
Ejemplo: Ley de Tafel de oxidación

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

j (mA cm ⁻²)	η (V)
0.010	0.05913
0.015	0.06954
0.03	0.08734
0.05	0.10046
0.10	0.11826

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

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



El resultado de la regresión lineal es:

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

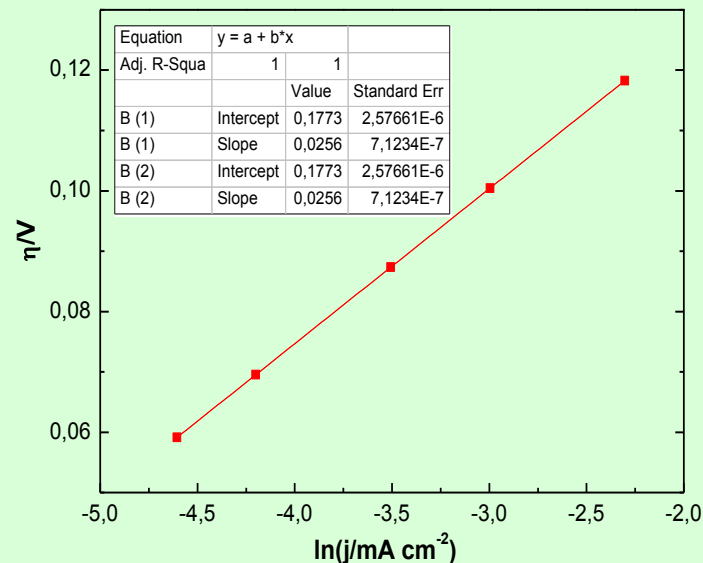
$$b = \frac{RT}{(1 - \beta)nF} = 0.0256 \rightarrow \beta = 0.499$$

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 $|\eta| \geq 120$ mV para intercambio de un electrón

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

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

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

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

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

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

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

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

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

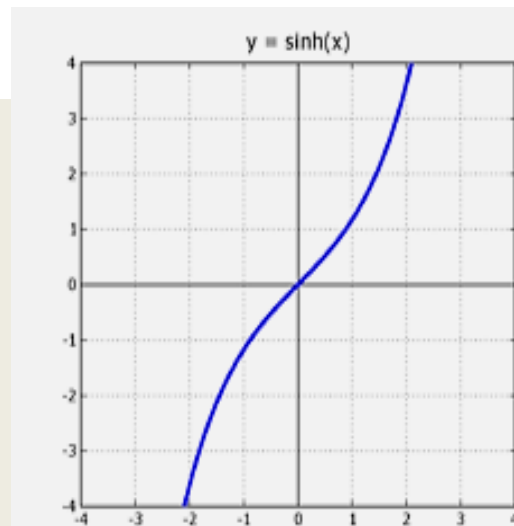
$$j = 2 j_o \operatorname{sh} \left[\frac{nF\eta}{2RT} \right]$$

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:

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

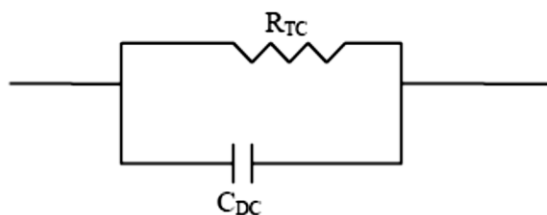
$$j = j_0 \left(\frac{nF \eta}{RT} \right)$$

$$\eta = \frac{RT}{j_0 nF} j \longleftrightarrow R_{CT} = \frac{RT}{j_0 nF}$$

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}

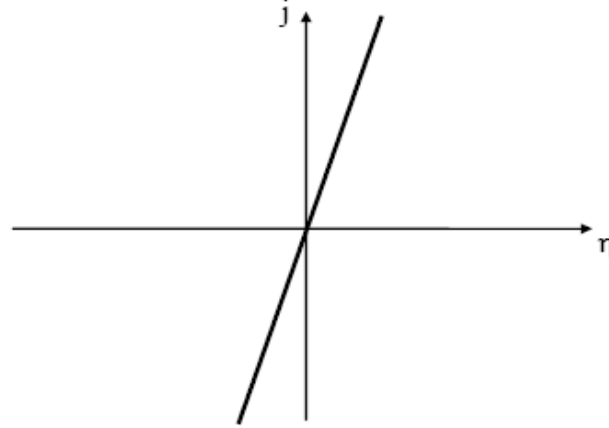
CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER

3. BAJOS SOBREPOTENCIALES

Caso 1 INTERFASES NO POLARIZABLES

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

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)₆⁻³/Fe(CN)₆⁻⁴

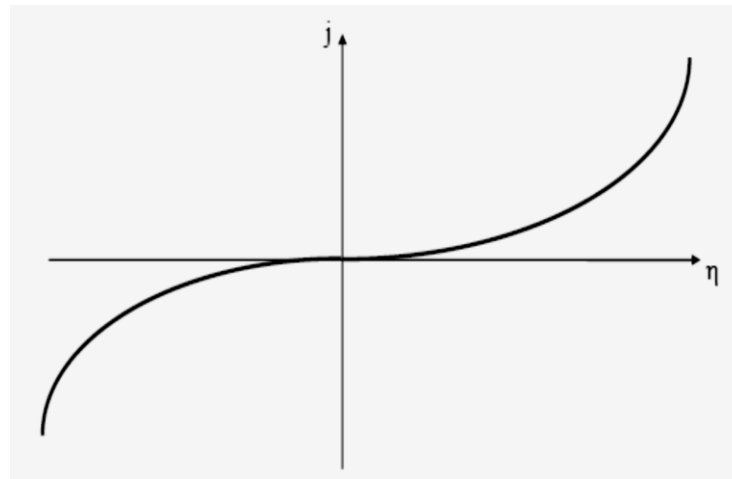
Caso 2 INTERFASES POLARIZABLES

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.

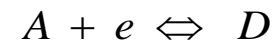
Ejemplos:

I₂/IO₃⁻; CO/CO₂; O₂/H₂O;

Cl₂/Cl⁻, Br₂/Br⁻



CORRIENTE NETA CERO: ECUACIÓN DE NERNST



Si partimos de la definición de j_o y rearrreglamos:

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

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:

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

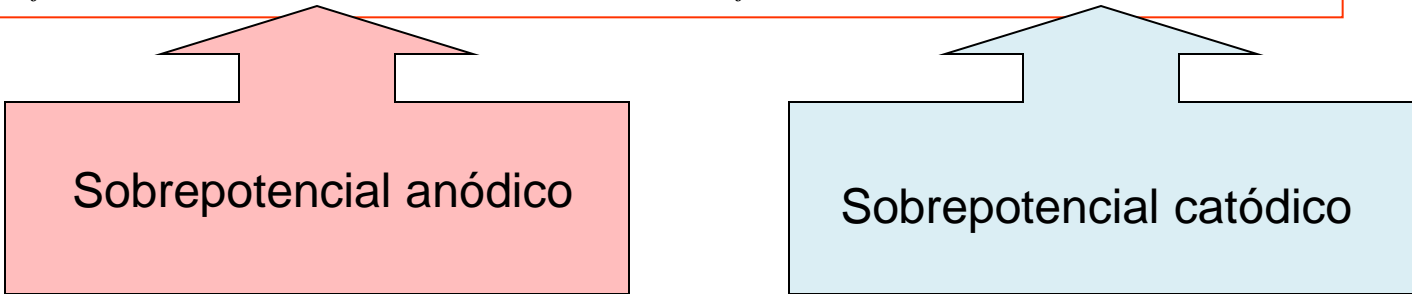
La diferencia con la *Ecuación de Nernst* que vimos en procesos reversibles es que las actividades son las de la superficie del electrodo y no las que están en el seno de la solución.

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

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



Sobrepotencial anódico

Sobrepotencial catódico

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

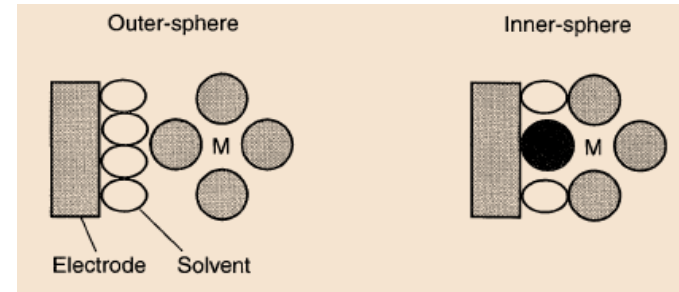
Los valores de potenciales anódico y catódico de corriente cero se calculan por medio de la Ecuación de Nernst.

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

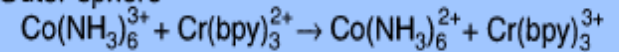
Mecanismo de **esfera interna** ocurre con pérdida de H_2O , y el ligando puente, indicado por el círculo negro, sería **Cl** que se adsorbe al electrodo y “puentea” al metal **M**.

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

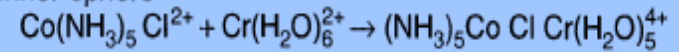


Homogenous Electron Transfer

Outer-sphere



Inner-sphere



Teoría de Marcus, constante de velocidad



Considera a las reacciones como de *esfera externa*



Rudolph Marcus
21 de julio de 1923
Premio Nobel Química 1992

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

$$\rightarrow k_{red} = K_{Pr ec} v_{nucl} \kappa_{el} \exp \left[\frac{-\Delta \overline{G}_{red}^{o, \#}}{RT} \right]$$

Teoría de Marcus, constante de velocidad

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

$K_{Pr ec}$ 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.

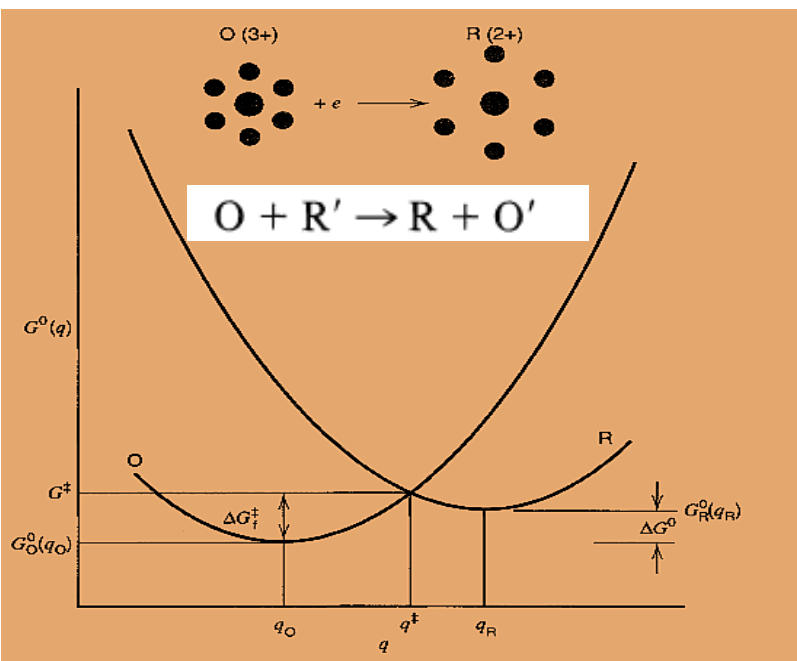
v_{nucl} Es el factor nuclear (medido en s^{-1}) es la frecuencia de intentos de pasar la energía de la barrera asociada a las vibraciones del ión y el solvente cerca del electrodo (o cerca del otro compuesto)

κ_{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, ΔG^o o un proceso heterogéneo u homogéneo de transferencia electrónica en un electrodo $Z_e \mathbf{F}(\mathbf{E} - \mathbf{E}^o)$.

Energía de reorganización

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

El parámetro crítico es λ , 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, λo , 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



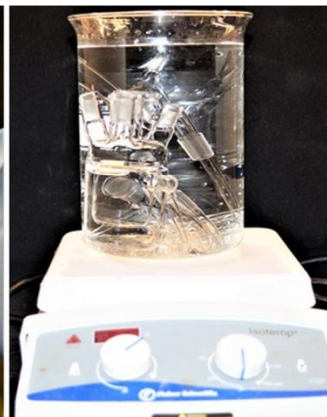
Soaking the glassware for 48 hrs in potassium permanganate solution



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.

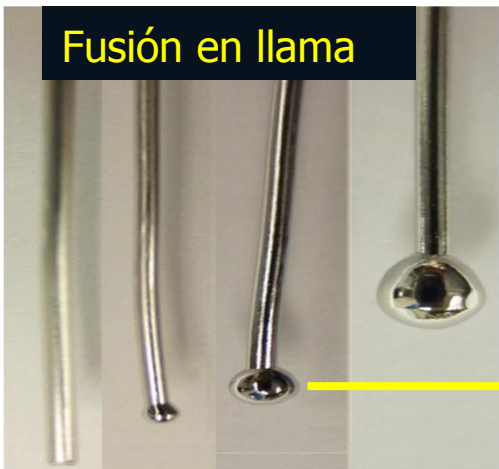
Celda electroquímica. **a** celda de vidrio Pyrex con termostatación; **b** Pt(hkl) electrodo de trabajo; **c** contraelectrodo; **d** electrodo de referencia; **e** sistema de purga de oxígeno; **f** trampa de gas de salida.



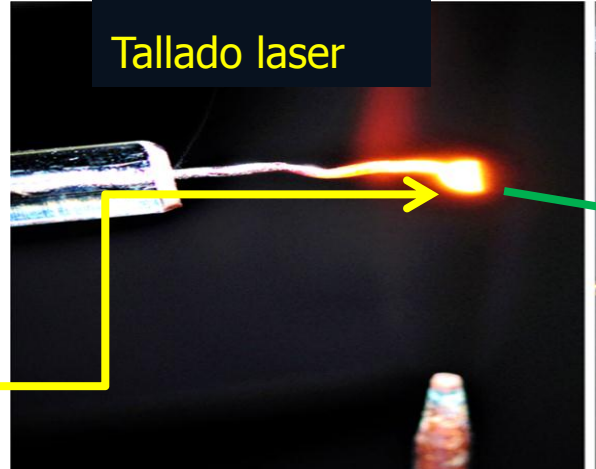
Fabricación de monocristales de Pt

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

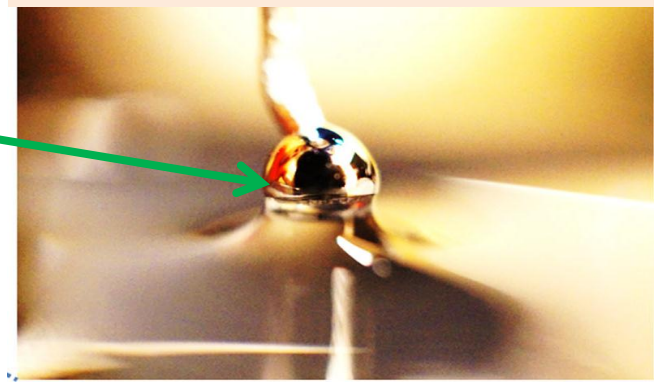
Fusión en llama



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.

