

FACULTAD DE CIENCIAS
LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL

Curvas de corriente vs potencial. Verificación de la Ley de Tafel para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre platino. Determinación de los parámetros cinéticos: j_0 y β .

En los procesos bioquímicos y biológicos de oxido-reducción, es importante el conocimiento de los valores de las velocidades de reacción. Estos dependen de los parámetros fisicoquímicos del sistema, el reactivo y el actor biológico (enzima, membrana, etc.) que define la superficie activa. En la figura 1 se observa como ejemplo la cascada oxidativa de la cadena respiratoria, junto con los saltos de potencial que ocurren por acción de los distintos pasos de oxidación desde NAD hasta oxígeno para obtener ATP.

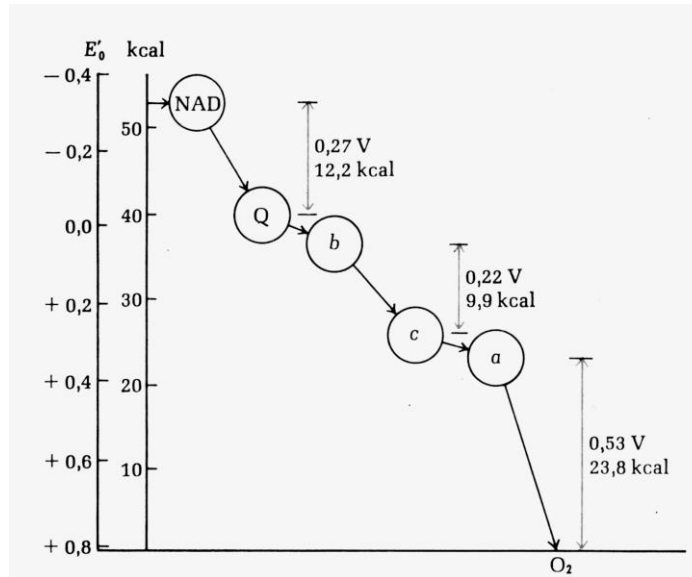


Figura 1.- Disminución de la energía libre y la caída de potencial a medida que los pares de electrones fluyen a lo largo de la cadena respiratoria hasta el oxígeno. Cada segmento rinde la energía suficiente para generar una molécula de ATP.

Por otro lado, el estudio del metabolismo involucra reacciones de oxidación y reducción a nivel de membranas, las cuales pueden ser consideradas como interfases conductor electrónico / conductor iónico. Un modelo para el mecanismo del metabolismo y el acoplamiento energético desde ADP a ATP fue sugerido por Williams (1959)¹, en paralelo (pero en forma independiente) a las primeras sugerencias de Mitchell (1961)².

La evidencia para el almacenamiento de energía bioquímica a través de la membrana, consiste básicamente en un gradiente de concentración protónica (Teoría de la Transferencia Protónica Local). Esta teoría involucra una serie de pasos simples a ambos lados de una membrana por medio de transferencia electrónica y protónica. La reacción de conversión de ADP a ATP está acoplada a reacciones propias en la membrana. Los potenciales eléctricos generados en este proceso de oxidación deberán tener en un sitio adyacente una reacción catódica que, en general, responde a la reducción de oxígeno. Este tipo de fenómenos de oxidación y reducción tienen lugar simultáneamente en la mitocondria.

La teoría de Mitchell (llamada *Quimio-ósmosis*) establece simplemente un cambio de potencial (ΔE) a nivel de la mitocondria como gradiente de actividades protónicas:

$$\Delta E = RT/F \ln [(a_{H^+})_{\text{interna}} / (a_{H^+})_{\text{externa}}]$$

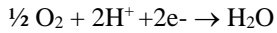
donde a_{H^+} responde a las actividades del H^+ dentro y fuera de la membrana y el resto de los términos

¹ R. J. Williams, *J.Theor.Biol.*, **1** (1961) pag. 1.

² P.Mitchell, *Nature*, **191** (1961) pag. 44.

corresponden a magnitudes ya definidas.

La teoría de Williams (llamada *Acoplamiento Interfacial*) explica y predice la cinética de la transferencia electrónica y protónica en las reacciones electroquímicas utilizando conceptos de irreversibilidad:



La teoría claramente presenta un acoplamiento entre las reacciones de oxidación y de reducción con respecto a la transferencia de carga para almacenar energía a través del ATP. El estudio de la cinética de la transferencia de carga responde a fenómenos irreversibles que serán estudiados para sistemas más simples en este práctico.

1. Electrólisis

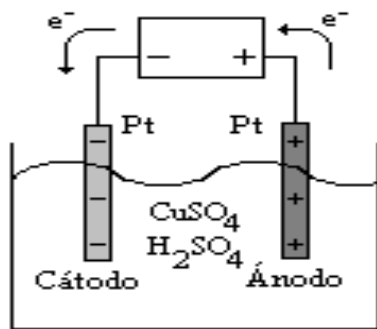
Las reacciones electrolíticas son aquellas en las que se impone un potencial externo mayor que el potencial reversible de la celda. Su empleo más común es como transformador de sustancia utilizando energía eléctrica en el proceso. Esta conversión de sustancia ocurre en el electrolito o en la superficie del conductor electrónico mediante transferencia de carga electrónica; todas las transformaciones químicas en la electrolisis implican ganancia o pérdida de electrones.

La estequiometría de estas reacciones obedece la Ley de Faraday, como se vio en la práctica anterior. Sin embargo, cuando muchas reacciones diferentes son posibles en un electrodo de la celda electrolítica, el proceso que tiene lugar estará determinado por el potencial del electrodo. Las reacciones que tienen lugar son aquellas que requieren una menor diferencia de potencial aplicada.

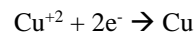
Algunos ejemplos de procesos industriales comerciales incluyen síntesis electrolíticas (ej. aluminio), electrorrefinación (ej. cobre) y electroplatinado o galvanización (ej. plata, oro, cromo).

1.1. Convenciones en una celda electrolítica

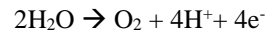
Cualquiera sea la celda electroquímica considerada, el cátodo siempre será el electrodo sobre el que se produce la reducción, mientras que en el ánodo estará ocurriendo la oxidación. Los signos estarán determinados por la imposición externa del potencial, por lo que a diferencia de las celdas galvánicas, el cátodo tendrá polaridad negativa y el ánodo positiva. Es útil aclarar que una corriente será *catódica* cuando los electrones pasen del metal al electrolito (en una reacción de *reducción*, tendrá por convención signo *negativo*), mientras que cuando los electrones fluyen del electrolito al metal, la corriente será *anódica* (en una *oxidación*, será una corriente *positiva*).



Reacción catódica:



Reacción anódica:



1.2. Naturaleza de la electrolisis

En condiciones de *equilibrio electroquímico* (y cuando no existe un campo eléctrico exterior aplicado a la interfase), los potenciales observados son los nernstianos. La interfase se encuentra en un equilibrio dinámico, que implica el pasaje de cargas en uno y otro sentido a igual velocidad y por lo tanto a igual densidad de corriente (siendo la densidad de corriente la intensidad de corriente por unidad de área del electrodo, o $j = i/A$), de forma tal que la densidad de corriente **neto** se anula. El valor de densidad de corriente

al cual ocurre este fenómeno se denomina **densidad de corriente de intercambio** (j_0):

$$j_{\text{neta}} = j_{\text{oxidación}} + j_{\text{reducción}} = 0 \quad (\text{Ec. 1})$$

$$j_0 \equiv j_{\text{oxidación}} = -j_{\text{reducción}} \quad (\text{Ec. 2})$$

El alejamiento del potencial de equilibrio por la transferencia neta de carga (y por lo tanto por el pasaje de corriente) se denomina **polarización**. La medida de la polarización, es decir, la magnitud que indica cuan alejado está el sistema del equilibrio se denomina **sobrepotencial**, y se determina como la diferencia entre el potencial del electrodo cuando circula una densidad de corriente j y el potencial cuando no circula corriente:

$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad (\text{Ec. 3})$$

Los sobrepotenciales poseen valores significativos cuando las reacciones electroquímicas involucran el desprendimiento de gases, oxidación o reducción de moléculas orgánicas o transferencia de más de dos electrones simultáneamente. En cambio son pequeños en la electrodeposición y electrodisolución de metales.

1.3. Diferencia de potencial aplicada en la electrólisis

Si se considera la celda electrolítica en su totalidad, el potencial a aplicar necesario para que circule una corriente (es decir, para que ocurra la reacción) tendrá un componente anódico, un componente catódico y un componente ohmico, correspondiente a la caída de potencial por la resistencia de la solución y los conductores electrónicos, la cual se comporta como una resistencia ideal (como veremos más adelante, este último factor se puede minimizar tomando una serie de precauciones). Entonces, el potencial aplicado en la celda será:

$$E_{\text{ap}} = E_{\text{an}} - E_{\text{cat}} + iR = E_{\text{an}(j=0)} + \eta_{\text{an}} - E_{\text{cat}(j=0)} + |\eta_{\text{cat}}| + iR \quad (\text{Ec. 4})$$

En la práctica trabajaremos con tres electrodos. Se define como **electrodo de trabajo (ET)** a aquél en el que tiene lugar la reacción electroquímica de interés. Para cerrar el circuito y permitir el pasaje de corriente eléctrica se necesita otro electrodo que se denomina **electrodo auxiliar o contraelectrodo (EA)**. El área de éste último es mucho mayor que el del primero para asegurarnos una contribución despreciable a la corriente única del circuito en serie. Para estudiar cada uno de los procesos anódico y catódico por separado, utilizamos un tercer electrodo, **electrodo de referencia (ER)** que permite la medida del potencial del **ET** utilizando un voltímetro electrónico de alta impedancia (**Volt. de A.I.**). Este **ER** tiene la propiedad de mantener constante su potencial en el tiempo de experiencia dado que el **Volt. de A.I.** mide el potencial de circuito abierto del **ET**. Para lograr esto, el **Volt. de A.I.** debe medir a corriente cero en un circuito por separado como el mostrado en la Figura 2 (instrumento 4).

El potencial en el ET se puede calcular a través de la medida en el **Volt. De A.I.** como:

$$E_{\text{medido}} = E_{\text{ET}} - E_{\text{ER}} \quad (\text{Ec. 5})$$

y sabiendo que

$$E_{\text{ET}} = E_{\text{ET}j=0} + \eta \quad \text{y} \quad E_{j=0} = E_{\text{ET}j=0} - E_{\text{ER}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Entonces:

$$E_{\text{medido}} = \eta + E_{j=0} \quad (\text{Ec. 7})$$

lo que concuerda con la misma definición de sobrepotencial, donde :

$$\eta = E_{\text{medido}} - E_{j=0} \quad (\text{Ec. 3})$$

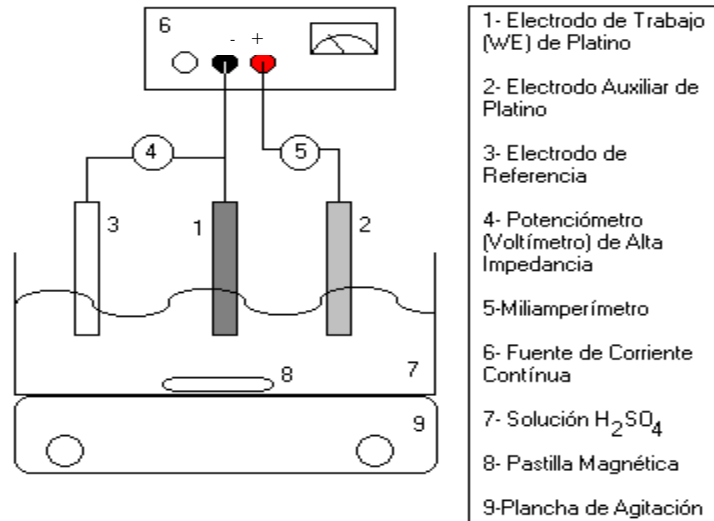


Figura 2. Representación del montaje experimental que se utilizará en la práctica.

2. Sobrepotenciales

Como vimos entonces, la aparición de un sobrepotencial implica un apartamiento del estado de equilibrio. Para que se produzca la reacción electroquímica deben darse una serie de fenómenos que pueden agruparse en principio en cuatro categorías:

- transferencia de carga (que involucra la reacción de transformación)
- transferencia de masa hacia y desde el electrodo
- reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga
- “fenómenos de superficie” que incluyen fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, formación de burbujas en el desprendimiento de un gas

Cada una de estas etapas puede dar lugar a un sobrepotencial, originado de su irreversibilidad. El sobrepotencial total será la suma de todos estos. Cuidando una serie de parámetros experimentales o eligiendo con cuidado la reacción a realizar, se puede disminuir la mayoría de los sobrepotenciales hasta hacerlos despreciables.

2.1. Sobrepotencial de Transferencia de Carga

Cuando el sobrepotencial η se refiere exclusivamente a un fenómeno de transferencia de carga, es decir, al pasaje neto de cargas en un sentido definido en la interfase conductor electrónico / conductor iónico, el proceso neto se encuentra controlado por este fenómeno y el sobrepotencial se conoce como *sobrepotencial de transferencia de carga o activación*. Si el mismo es mayor que $0.12 \text{ V}/n$, (donde n es el número de electrones intercambiados), es posible ajustar la dependencia de la corriente con el potencial de acuerdo con la *Ecuación de Tafel*, como se verá más adelante.

2.2. Sobrepotencial de Transferencia de masa

Para que ocurra una reacción electroquímica, las especies que intervienen en el proceso deben alcanzar el electrodo. Cuando la reacción va transcurriendo se consumen los reactivos por lo que es necesario un exceso de energía para lograr el transporte de materia hacia la superficie del electrodo. Los iones se pueden transportar hacia o desde los electrodos por *migración*, *convección* y *difusión*; las moléculas neutras solamente por *difusión* y *convección*.

La difusión es el transporte de materia debido a un gradiente de concentración, por lo que en un conductor iónico, los iones se moverán desde una región de mayor concentración hacia una de menor concentración. La migración, en cambio, es el transporte de materia (iones o coloides) debido a la existencia de un campo

eléctrico. Esto significa que los iones positivos (cationes) se moverán hacia el electrodo cargado negativamente (cátodo en la electrólisis) mientras que los iones negativos (aniones) realizarán lo contrario. En presencia de un electrolito soporte, se puede suponer que el único mecanismo por el que las partículas de interés alcanzan la interfase es la difusión. Esto se debe a que el electrolito soporte se utiliza en muy alta concentración y los iones constituyentes del mismo serán los encargados de ejecutar la migración iónica en exclusividad. En el caso del transporte por convección, el fenómeno de transferencia de masa es macroscópico y ocurre por cambios de densidad naturales (cambios de temperatura) o forzados (agitación).

La diferencia de potencial en la interfase depende de la actividad del reactivo en la misma. A medida que transcurre la reacción se consumen los mismos y la actividad disminuye con respecto a la inicial. Si el transporte de materia es suficientemente rápido comparado con la velocidad de reacción, la concentración en la superficie se mantendrá igual a la inicial, y lo mismo sucederá con la diferencia de potencial en la interfase. Si la difusión del reactivo no es suficiente para reponer lo que consume la reacción electroquímica, la diferencia de potencial se apartará de su valor de equilibrio en una cantidad η_{conc} igual a:

$$\eta_{\text{conc}} = E - E_{j=0} \quad (\text{Ec. 8})$$

El término η_{conc} se denomina **sobrepotencial de concentración**, si la difusión es el único mecanismo de transporte que gobierna el proceso. Particularmente se establecen *sobrepotenciales de difusión y de migración* para cada fenómeno de transporte por separado.

3. Electródica y Ley de Faraday

3.1. Velocidad de una reacción electroquímica

La velocidad de una reacción electroquímica (ν) se define como el número de moles de sustancia electrorreducida o electrooxidada por unidad de tiempo y por unidad de área del electrodo, pudiendo definirse para una reacción dada en función de los reactivos o los productos. La velocidad, se expresa en función del área del electrodo porque la reacción es **heterogénea**, es decir ocurre sólo en la interfase electrodo-electrolito, por lo que además de las variables cinéticas comunes, se deben considerar también variables como las características superficiales de la fase sólida.

La ley de Faraday permite relacionar la velocidad con un parámetro fácilmente medible: la densidad de corriente (j en unidades de A m^{-2}). Por lo tanto:

$$s = Q/nF \quad (\text{Ley de Faraday; con } s = \text{número de moles de sustancia formada})$$

$$Q = \int i dt \quad (\text{siendo } i \text{ la intensidad de corriente})$$

$$i = \int j dA$$

$$\text{Entonces: } \nu = \frac{ds}{d(At)} = \frac{dQ}{nFAdt} = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (\text{Ec. 9})$$

3.2. Consideraciones energéticas de la velocidad de reacción

Considerando una reacción de electrorreducción como la siguiente:



Las reacciones elementales que ocurren en todo momento son:

$$\nu_a = k_a C_O \quad \text{y} \quad \nu_b = k_b C_R \quad \text{con} \quad \nu_{\text{neto}} = \nu_a - \nu_b$$

donde las constantes de velocidad k tienen el significado usual para una reacción heterogénea, y C_O y C_R son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas respectivamente.

Por otra parte, la velocidad de una reacción heterogénea estará dada por:

$$v = (\mathbf{kT/h}) C_{x=0}^p e^{-(\Delta G^{0,\#}/RT)} \quad (\text{Ec. 11})$$

con: \mathbf{k} = constante de Boltzmann = R/N_A , \mathbf{h} = constante de Planck, $C_{x=0}$ = concentración del reactivo en la superficie del electrodo ($x = 0$), p = orden de reacción y $\Delta G^{0,\#}$ es la *energía libre* de activación standard.

Las partículas que reaccionan son las que se encuentran en la interfase, formando la doble capa eléctrica en el plano exterior de Helmholtz (OHP) o adsorbidas en la superficie.

La existencia de un campo eléctrico, originado por la distribución desigual de cargas entre el metal y el electrolito, influye en la velocidad de cualquier reacción que implique una transferencia de carga. Por ejemplo, para la reacción catódica de una electrólisis, el metal del cátodo está cargado negativamente y por lo tanto la diferencia de potencial eléctrico entre el metal y el electrolito será negativa. En presencia del campo eléctrico la energía involucrada en la reacción electroquímica deberá incluirse en el $\Delta G^\#$ (máximo energético).

En la posición que corresponde al máximo energético, $\Delta G^\#$, la contribución del potencial eléctrico es parcial, esto 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 ión desde el OHP hasta el máximo de la curva de energía potencial de la reacción en estudio y la distancia total del OHP al metal. Por lo tanto, si se incluye la contribución eléctrica a la energía libre de activación de la reacción, se obtiene para la reacción de electrorreducción (para un mol de iones reaccionantes la energía eléctrica vale nFE):

$$\Delta G^{0\#}_{\text{elequim red}} = \Delta G^{0\#}_{\text{quim red}} + \beta nF\Delta E \quad (\text{Ec. 12})$$

y para la electrooxidación:

$$\Delta G^{0\#}_{\text{elequim ox}} = \Delta G^{0\#}_{\text{quim ox}} - (1-\beta)nF\Delta E \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\beta = \frac{\Delta G^{0\#}_{\text{elequim red}} - \Delta G^{0\#}_{\text{quim red}}}{nF\Delta E} = \frac{\text{cambio en la energía de activación}}{\text{cambio en la energía eléctrica}}$$

El factor de simetría β representa la fracción de la energía eléctrica en la interfase que afecta la energía de activación total de la reacción y por lo tanto, la velocidad de reacción. La existencia de un campo eléctrico en la interfase disminuye la energía de activación de la reacción de reducción y aumenta la energía de activación de la reacción de oxidación, favoreciendo la primera respecto a la segunda, para el cátodo.

A continuación, si incluimos la contribución eléctrica en la ecuación 11 (utilizando la ecuación 12), la velocidad de la reacción de reducción queda definida como:

$$v_{\text{red}} = (\mathbf{kT/h}) C_{\text{Ox}}^p e^{-(\Delta G^\# / RT)} e^{-(\beta nF\Delta E/RT)} = (\mathbf{k}_{q,\text{red}}) C_{\text{Ox}}^p e^{-(\beta nF\Delta E/RT)} \quad (\text{Ec. 14})$$

$$\mathbf{k}_{q,\text{red}} = \mathbf{kT/h} e^{-(\Delta G^\# / RT)} \quad (\text{Ec. 15})$$

y la densidad de corriente:

$$|j_{\text{red}}| = nFV_{\text{red}} = nFk_{\text{q,red}} C_{\text{Ox}}^p e^{-(\beta nF\Delta E/RT)} \quad (\text{Ec. 16})$$

Alternativamente, para la oxidación:

$$j_{\text{ox}} = nFV_{\text{ox}} = nFk_{\text{q,ox}} C_{\text{Red}}^p e^{\{(1-\beta)nF\Delta E/RT\}} \quad (\text{Ec. 17})$$

3.3. Ecuación de Butler-Volmer

Como ya se mencionó, la densidad de corriente neta es la suma de la densidad de corriente de oxidación (por convención positiva) y la de reducción (por convención negativa). Por lo tanto, la densidad de corriente total tendrá (utilizando las ecuaciones 16 y 17) la forma:

$$j = nFk_{\text{q,ox}} C_{\text{Red}}^p e^{\{(1-\beta)nF\Delta E/RT\}} - nFk_{\text{q,red}} C_{\text{Ox}}^p e^{-(\beta nF\Delta E/RT)} \quad (\text{Ec. 18})$$

y sabiendo, por la ecuación (2) que j_0 es $j_0 \equiv j_{\text{oxidación}} = -j_{\text{reducción}}$:

$$j_0 = \frac{nFk_{\text{q,ox}} C_{\text{Red}}^p e^{\{(1-\beta)nFE_{j=0}/RT\}}}{e^{-(\beta nFE_{j=0}/RT)}} = \frac{nFk_{\text{q,red}} C_{\text{Ox}}^p e^{-(\beta nFE_{j=0}/RT)}}{e^{\{(1-\beta)nFE_{j=0}/RT\}}} \quad (\text{Ec. 19})$$

Finalmente se puede reorganizar la ecuación (18), reemplazando j_0 en cada término de la ecuación y usando la ecuación (3):

$$j = j_0 \{ e^{[(1-\beta)nF\eta/RT]} - e^{-(\beta nF\eta/RT)} \} \quad (\text{Ec. 20})$$

La ecuación (20) es la **Ecuación de Butler-Volmer**, conocida como **Ecuación fundamental de la Electroquímica**. La misma vincula la densidad de corriente que tiene lugar en una reacción electroquímica en función del sobrepotencial que se genera para la misma.

Es importante observar que en todas estas consideraciones las reacciones estaban controladas por transferencia de carga, y que por lo tanto el sobrepotencial de la Ecuación de Butler-Volmer y de toda derivación de esta es un sobrepotencial de transferencia de carga puro.

3.4. Ecuación de Tafel

La ecuación de Tafel deriva de la Ecuación de Butler-Volmer. Cuando los sobrepotenciales son altos (normalmente $\eta \geq 120$ mV por electrón intercambiado, a 25°C), uno de los términos de la ecuación es despreciable frente al otro. Entonces se puede arreglar la ecuación (20) de forma que para una electrorreducción:

$$\begin{aligned} \ln(j/j_0) &= -\beta nF\eta/RT \\ \ln(j/j_0) * RT / -\beta nF &= \eta \\ \eta &= \frac{2.303RT \log(j_0)}{\beta nF} - \frac{2.303RT \log(j)}{\beta nF} \end{aligned} \quad (\text{Ec. 21})$$

de donde deriva la Ecuación de Tafel propiamente dicha:

$$\eta = a + b \log |j| \quad (\text{Ec. 22})$$

con los términos:

$$b = -\frac{2.303RT}{\beta nF} \quad \text{en V década}^{-1} \quad (\text{Ec. 23})$$

$$a = \frac{2.303RT \log(j_0)}{\beta nF} = -b \log(j_0) \quad \text{en V} \quad (\text{Ec. 24})$$

En la Figura 3 podemos observar el diagrama de la Gráfica de Tafel para una electroreducción de protones a hidrógeno gaseoso.

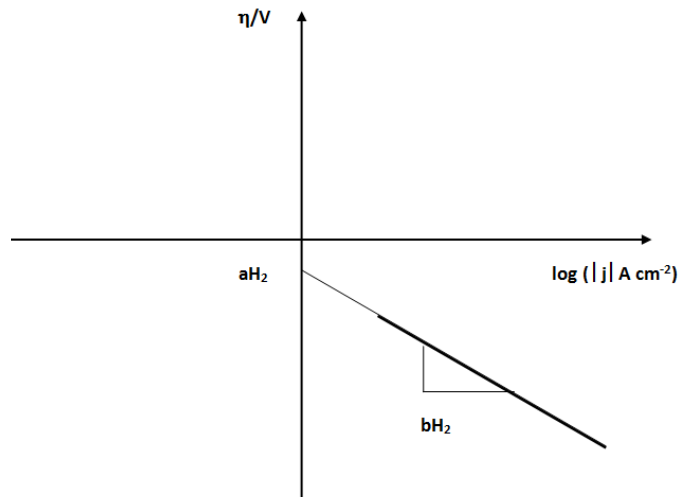


Figura 3. Representación de la curva η vs. $\log(j)$ para la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno en una electrólisis. Se indican en el esquema la pendiente b y la ordenada en el origen $a = -b \log j_0$

Asimismo, para la electrooxidación:

$$\eta = a + b \log j \quad (\text{Ec. 25})$$

$$b = \frac{2.303RT}{(1-\beta)nF} \quad \text{en V década}^{-1} \quad (\text{Ec. 26})$$

$$-a = \frac{2.303RT \log(j_0)}{(1-\beta)nF} = b \log(j_0) \quad \text{en V} \quad (\text{Ec. 27})$$

¡Atención!

Las unidades de **a** son V y las de **b** son V década⁻¹

Donde década es la unidad del logaritmo decimal, ya que cada unidad representa una decena más.

log G = 2 entonces G = 100
log H = 3 entonces H = 1000

una diferencia de una unidad implica un decimal o década más.

De la misma forma, en la Figura 4 tenemos la representación gráfica de la curva de Tafel para la reacción de electrooxidación de agua.

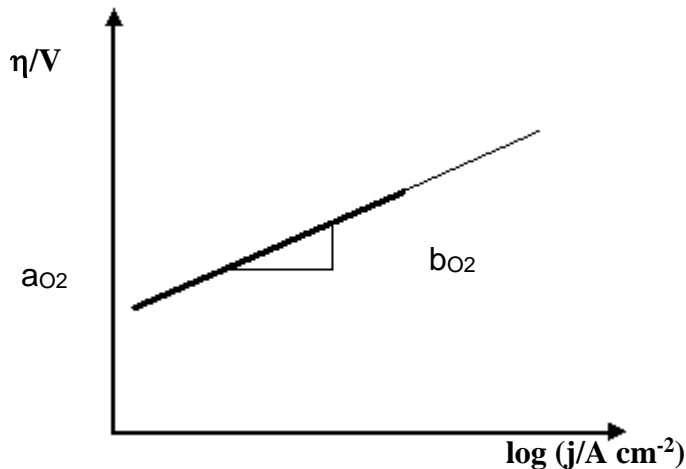


Figura 4. Representación de la curva η vs. $\log j$ para el proceso anódico de liberación de oxígeno. Se indican en el esquema la pendiente b y la ordenada en el origen $-a = b \log j_0$.

Los coeficientes de la Ley de Tafel caracterizan la reacción a altos valores de sobrepotencial.

4. Consideraciones experimentales

A continuación analizaremos varios puntos de la práctica a tener en cuenta durante la misma. Se discutirá en detalle el arreglo experimental, los errores de la medida y las precauciones para disminuirlos.

4.1. Resistencia de la solución

Al circular corriente por la celda, ésta se comporta como una resistencia ideal, provocando una caída de potencial proporcional a la resistencia de la solución y la corriente circulante (iR_s). Ahora bien, cuando la resistencia de la solución es alta, se utiliza una celda de tres electrodos como la que se muestra en la Figura 2. De esta manera, se logra eliminar en gran parte del efecto de la resistencia de la solución, ya que por el circuito formado por el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia la corriente circulante es despreciable y la contribución iR_s será mucho menor que si no se utilizara este arreglo y se midiera directamente la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el auxiliar.

Sin embargo, es importante notar que no se elimina la totalidad del término iR_s al realizar las mediciones. Si se considera el perfil de potencial, presentado esquemáticamente en la Figura 5, la solución entre los electrodos de referencia y de trabajo puede tomarse como un potenciómetro, de forma que si el electrodo de referencia no se coloca exactamente en la superficie del electrodo de trabajo una fracción de R_s , R_u estará incluida en el potencial que se mida. Para disminuir estos términos se suele utilizar una modificación experimental conocida como capilar de Luggin-Haber, el cual es un puente de vidrio muy fino que toma la forma de capilar en el extremo para acercar el electrodo de referencia al electrodo de trabajo. Otra metodología aplicable en medidas de estado estacionario, es tomar en cuenta R_u y hacer correcciones entre medidas.

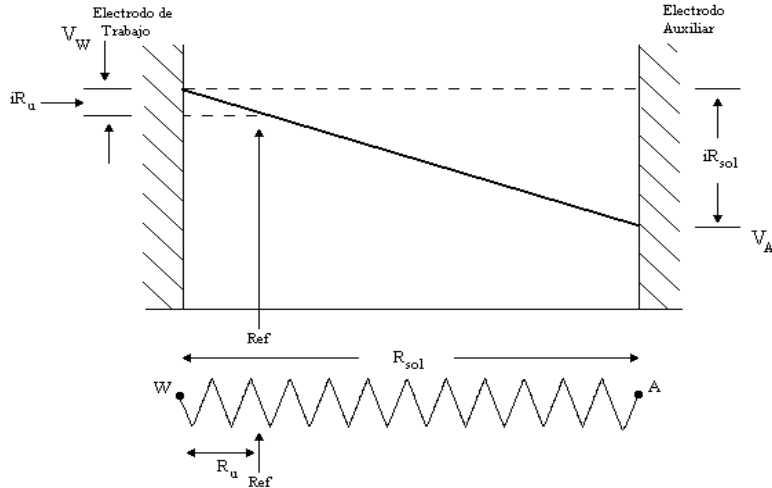


Figura 5. Caída de potencial entre los electrodos de trabajo y auxiliar en solución y R_u medida en el electrodo de referencia. Abajo, representación de la celda como un potenciómetro.

En la práctica y para simplificar la manipulación se trabajará con una solución relativamente concentrada de H_2SO_4 y se colocará el electrodo de referencia lo más cerca posible del de trabajo.

4.2. Evitando el control por transporte de masa

Las ecuaciones que se utilizarán en la práctica están determinadas para reacciones controladas por transferencia de carga. Por lo tanto, debemos tomar precauciones especiales para evitar el control por transporte de masa.

Como ya se mencionó, el control por transporte de masa se establece cuando la concentración de reactivo en la superficie del electrodo se hace nula, debido a que la reacción es más rápida que el transporte, o porque se dejó transcurrir tiempos prolongados, dejando que se agotara el mismo.

La característica clara de un control por transferencia de masa se observa en las gráficas de densidad de corriente vs. potencial, donde se ve la aparición de una densidad de corriente límite. Esta densidad de corriente límite representa la máxima velocidad posible para esa reacción en esas condiciones (Figura 6).

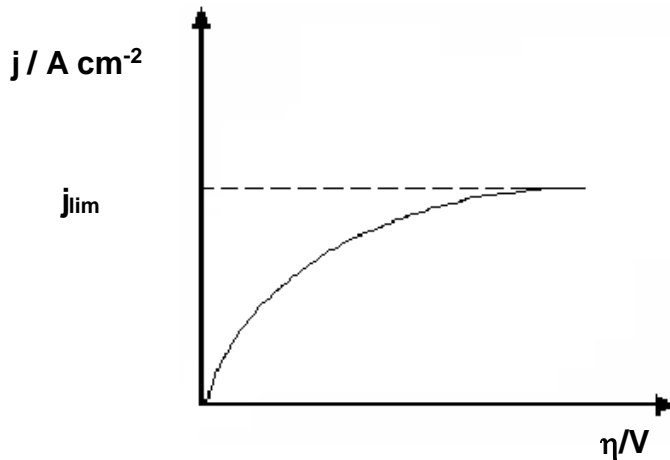


Figura 6. Gráfico de $j = f(\eta)$ para una reacción de electroreducción con efectos de transferencia de masa. Se indica como j_{lim} la máxima densidad de corriente que se puede alcanzar.

El valor de j_{lim} se puede determinar a partir de la siguiente ecuación:

$$j_{lim} = \frac{nFD_iC_i^o}{\delta}$$

(Ec. 28)

con: D_i coeficiente de difusión de la especie activa i , δ espesor de la capa adyacente al electrodo (**espesor de la capa de difusión**) donde se da la variación máxima de concentraciones de la especie reactiva y C_i^o concentración de la solución en su seno.

En la práctica atacaremos este problema desde dos ángulos:

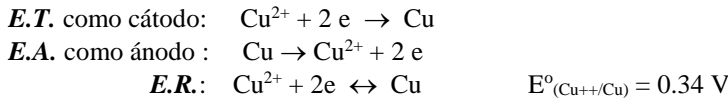
- Utilización de una solución relativamente concentrada (como ya se mencionó)
- Agitación constante con pastilla magnética. La agitación tiene la función de hacer llegar reactivos por medio de transporte convectivo, al tiempo que disminuye el espesor de la capa de difusión, lo que aumenta el valor de j_{lim} . A mayor j_{lim} es menos factible alcanzar este valor y por lo tanto se trabajará bajo control por transferencia de carga.

4.3. Reacciones involucradas

Como se explicó en el apartado 1.3, se trabajará con una celda de tres electrodos y la configuración del circuito será similar al de la figura 2.

Cuando el ET funciona como cátodo:

Dado que el electrolito es una solución que contiene varias especies; iones sulfato, cobre, protones y agua, debemos analizar las reacciones en función de dominios de potencial crecientes. Las reacciones que tienen lugar a potenciales menores que -0.7 V son:



Para que comience a pasar corriente diferente de cero por el sistema, el potencial aplicado deberá ser mayor o igual que:

$$E_{(E.T.-E.A.)} = E_{(Cu^{2+}/Cu-ENH)_{i=0}} - E_{(Cu^{2+}/Cu-ENH)_{i=0}} + (\eta_{act} + \eta_{conc})_{an} - (\eta_{act} + \eta_{conc})_{cat} + RI \quad (29)$$

Tener en cuenta que los sucesivos valores de $E_{(E.T.-E.A.)}$ depende de los valores de I generados. Simplificando la ecuación anterior:

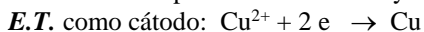
$$E_{(E.T.-E.A.)} = (\eta_{act} + \eta_{conc})_{an} - (\eta_{act} + \eta_{conc})_{cat} + RI \quad (30)$$

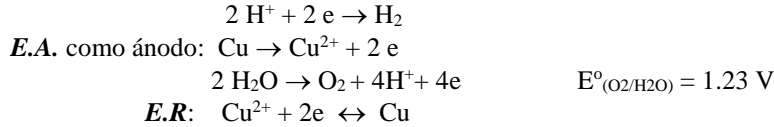
Por lo tanto las reacciones electroquímicas no ocurrirán hasta que la fuente de poder aplique un valor de potencial que supere el valor de $E_{(E.T.-E.A.)}$ dado por (30).

Si no existieran sobrepotenciales para las reacciones anódica y catódica, a partir de la representación de I con $E_{(E.T.-E.A.)}$ se obtendría una recta de pendiente I/R . Sin embargo los mismos existen debido a la irreversibilidad de las propias reacciones.

En este sentido es importante distinguir los procesos que tienen lugar según el valor del potencial aplicado. Para potenciales relativamente bajos la relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial ($j = f(\eta)$) es aproximadamente lineal. Por otro lado, a potenciales más elevados, la relación $j = f(\eta)$ tiene forma exponencial según la *Ley de Tafel*. En estas condiciones el proceso electroquímico se encuentra controlado exclusivamente por transferencia de carga. Cuando se alcanzan valores de potencial aún más altos, se alcanza un valor máximo de corriente (corriente límite), y la forma de la curva $j = f(\eta)$ es similar a $1 - \exp(-\eta)$. En este caso el proceso electroquímico se encuentra controlado exclusivamente por transferencia de masa.

Al aumentar el potencial entre $E.T.$ y $E.R.$ se observa que ocurren las siguientes reacciones:





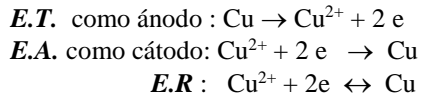
Estas reacciones podrán ocurrir solamente si se sobrepasa el valor de $E_{(E.T.-E.A.)}$ a cada corriente de trabajo, según:

$$E_{(E.T.-E.A.)} = E_{(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2-\text{ENH})_{i=0}} - E_{(\text{H}^+/\text{H}_2-\text{ENH})_{i=0}} + (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}})_{\text{an}} - (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}})_{\text{cat}} + RI \quad (31)$$

Es decir que simultáneamente se observan dos reacciones que ocurren en un mismo electrodo. En realidad la situación es de dos reacciones en serie, una a continuación de la otra; esto es, primero el depósito de cobre y luego la liberación de hidrógeno sobre el $E.T.$ y la disolución de cobre y liberación de oxígeno en el $E.A.$.

Cuando el ET funciona como ánodo:

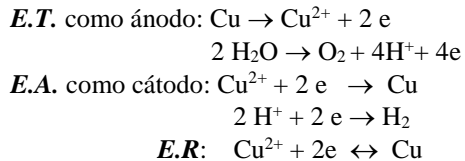
Las reacciones electroquímicas que tienen lugar a potenciales menores que 0.7 V son:



Estas reacciones ocurrirán si se supera el valor de $E_{(E.T.-E.A.)}$ a la corriente de trabajo, según:

$$E_{(E.T.-E.A.)} = (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}})_{\text{an}} - (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}})_{\text{cat}} + RI \quad (30)$$

Al aumentar el potencial entre $E.T.$ y $E.R.$ por encima de 0.7 V se observan las siguientes reacciones las cuales generan densidades de corriente mayores:



Si se grafica j en función de $E_{(E.T.-E.R.)}$ en forma conjunta para el ET funcionando como cátodo y como ánodo obtenemos la Figura 7. A título comparativo usamos un electrodo de referencia universal como el **Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH)**.

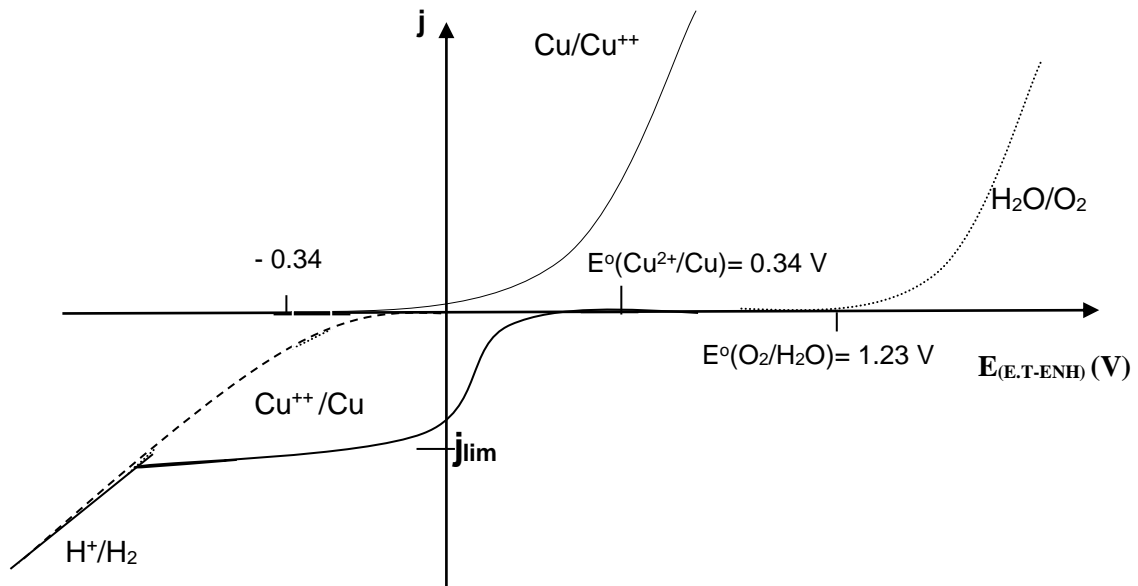


Figura 7. Representación de la curva j vs. $E_{(ET-ER)}$ para una electrólisis de sulfato de cobre en medio ácido. Las ramas anódica y catódica se representan en forma separada a fin de facilitar la comprensión de los procesos electródicos.

En el electrolito no existe un cambio en la concentración de Cu^{++} en ningún momento porque en un electrodo se deposita Cu y en el otro se electrodisuelve la misma cantidad. Esto garantiza que el potencial del **E.R.** en todo momento tenga un potencial constante. La elección del sistema Cu^{++}/Cu como **E.R.** permite la medida directa del sobrepotencial cuando solamente tiene lugar la deposición o disolución de cobre, ya que no hay diferencia en la naturaleza entre el **E.T.** y el **E.R.**

En la Figura 8 mostramos la curva I vs. $E_{(E.T.-E.R.)}$ que se obtiene realmente en el laboratorio; reacciones sumadas en cada electrodo.

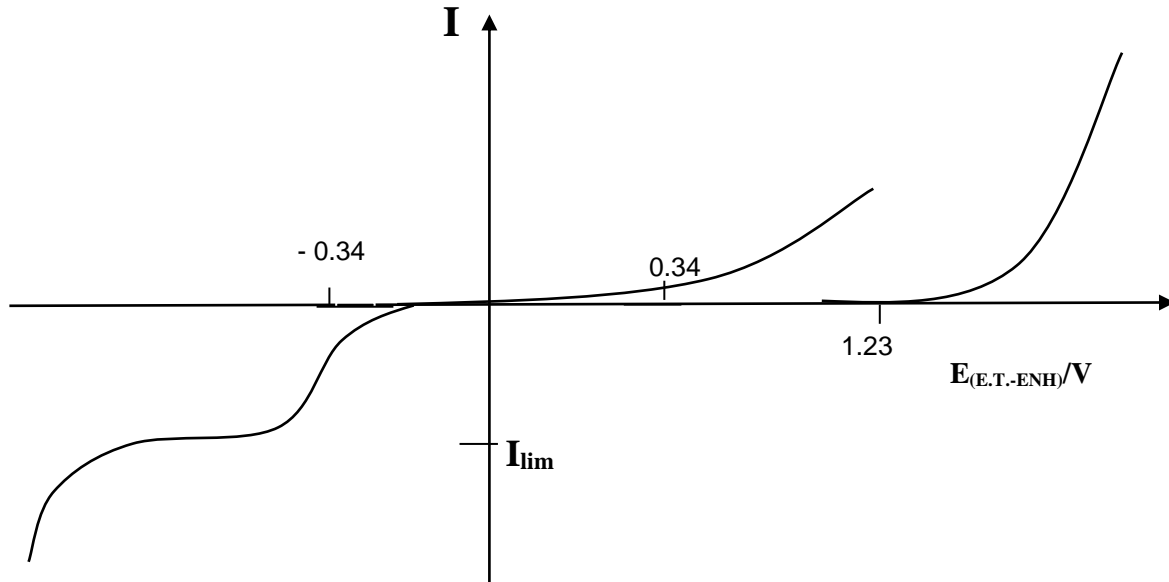


Figura 8. Representación de la curva I vs. $E_{(ET-ER)}$ para una electrólisis de sulfato de cobre en medio ácido.

Por otro lado, cada una de las reacciones catódicas y anódicas pueden ser estudiadas separadamente mediante el análisis de los sobrepotenciales en cada cuadrante.

5. Objetivos

5.1. General

Estudio de la electrólisis entre un electrodo de trabajo de platino y un electrodo auxiliar de cobre en una solución de sulfato de cobre en ácido sulfúrico (curvas de intensidad de corriente vs. potencial).

5.2. Específicos

- Determinación de la densidad de corriente límite (j_L) para el depósito del metal cobre.
- Obtención de la curva de Tafel para el desprendimiento de H_2 . Determinación de la pendiente de Tafel y de los parámetros cinéticos (densidad de corriente de intercambio (j_0) y factor de simetría (β)) para el desprendimiento de hidrógeno.
- Determinación del potencial umbral para el desprendimiento de hidrogeno para el valor de pH de la solución.

6. Protocolo práctico

6.1. Reactivos y Materiales

REACTIVOS

- Solución electrolítica: CuSO_4 0.5 M en H_2SO_4 0.5 M.

MATERIALES

- Electrodo de trabajo (*ET*) de Pt.
- Electrodo auxiliar (*EA*) de Cu, de gran área.
- Electrodo de referencia (*ER*) de cobre (Cu/Cu^{2+}).
- Fuente de potencial eléctrico a corriente continua.
- Amperímetro (*A*)
- Voltímetro (*V*)
- Voltímetro de alta impedancia (*Volt. de A.I.*)

6.2. Procedimiento

- Transferir un volumen adecuado de solución electrolítica $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ a un vaso de Bohemia.
- Conectar los tres electrodos (*ET*, *EA* y *ER*) a la fuente de potencial:

ET funcionando como cátodo

ET, alambre de Pt, al (-)

EA, alambre de Cu de gran área, al (+)

ET funcionando como ánodo

ET, alambre de Pt, al (+)

EA, alambre de Cu de gran área, al (-)

- Conectar el milivoltímetro de alta impedancia entre el *ET* y el *ER*
- Conectar el milivoltímetro de alta impedancia entre el *ET* y el *EA*
- Conectar el amperímetro en serie con el circuito, entre el *ET* y el *EA*.
- Imponer entre los electrodos *ET* y *EA*, potenciales progresivamente decrecientes en 0.1 V, comenzando en -0.1 V y finalizando en el valor de potencial donde se comience a observar el desprendimiento de hidrógeno gaseoso para el *ET* funcionando como cátodo; y potenciales progresivamente crecientes en 0.1 V, comenzando en 0.1 V y finalizando en el valor de potencial donde se comience a observar el desprendimiento de oxígeno gaseoso para el *ET* funcionando como ánodo.

Para realizar las medidas:

- 1- Prender la fuente de potencial. Identificar en qué sección, A o B, se conectó el sistema.
- 2-Asegúrese que los controladores de corriente y potencial correspondientes estén en cero.
- 3- Llevar el controlador de corriente al máximo y el controlador de potencial al mínimo.
- 4- Deslizar suavemente y con cuidado el controlador del potencial, un ángulo muy pequeño. Se podrá comprobar que un movimiento pequeño genera el cambio de potencial necesario. En caso de aumentar el potencial en más de 0.1 V **no** volver al valor anterior, registrar el que se obtiene y continuar.
- 5- Registrar los valores de voltaje aplicado (V_{ap} , en voltímetro), potencial del electrodo de trabajo (E_{ET} , en voltímetro de alta impedancia) e intensidad de corriente (*I*, en amperímetro).
- 6-Continuar con el procedimiento hasta obtener todos los valores deseados. Cuanto mayor sea la cantidad de valores obtenidos, mejor se apreciarán los cambios en la gráfica.

- Esperar a que cada medida sea estable. Para ello, comprobar que se aparezca “READY” en la pantalla. De no aparecer esta leyenda, esperar un minuto y tomar un valor.
- En caso de aparecer un aviso de “oL” en la pantalla del amperímetro, se debe a que la intensidad de corriente registrada se encuentra fuera del rango. En ese caso, ajustar la escala manualmente.
- Observar los cambios que ocurren en los electrodos (depósito de metales, desprendimiento de gases, cambio de color).

Datos

$$E^\circ \text{Cu}^{+2}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$$

$E^\circ \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,23\text{V}$

Suponga que el área del ET es igual a 1 cm^2 .

7. Bibliografía

- 1) “Techniques and Mechanisms in Electrochemistry”, P.A. Christensen and A. Hamnett, Blackie Academic & Professional, Imprint of Chapman & Hall, 1993.
- 2) “Modern Electrochemistry Vol. 1 y 2”, J. O’M. Bockris & A. K. N. Reddy, Plenum Publishing Corporation, New York, U.S.A., 1977.
- 3) “Electroquímica Fundamental”. F. Zinola. Edición DIRAC, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, 1999.
- 4) “Electrochemical Methods: Fundamentals and applications”. A.J. Bard; L.R. Faulkner. Editorial John Wiley & Sons, 1980

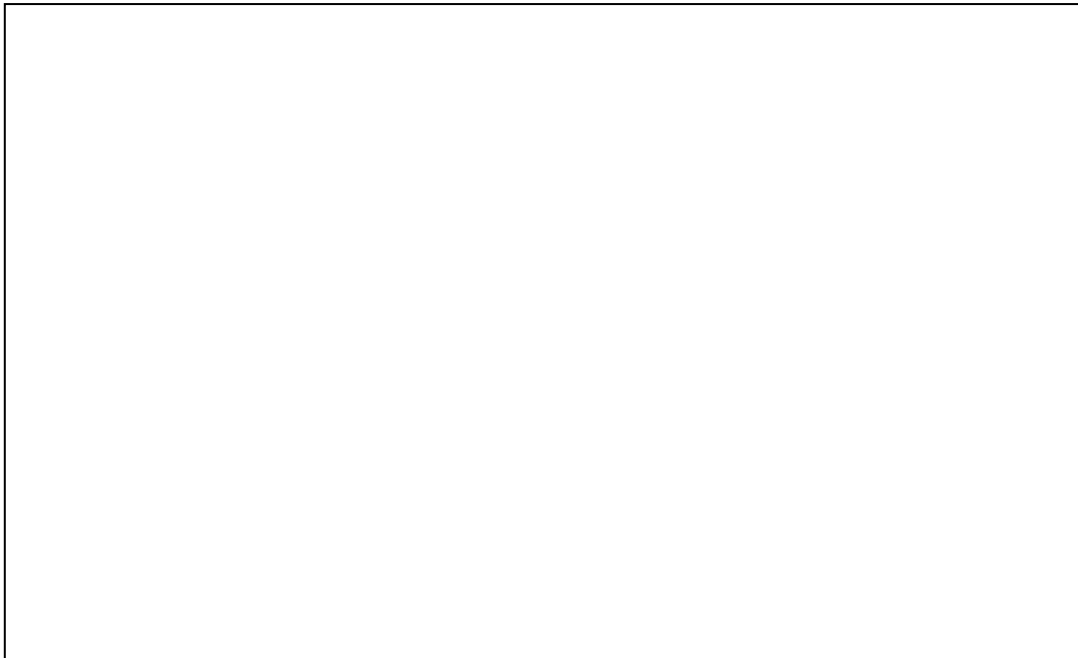
Práctica 4: Electrónica

Parte A - Curvas de densidad de corriente vs. sobrepotencial.

Nota: se realizará la experiencia con y sin agitación mecánica, de modo de comparar los resultados entre ambas condiciones.

Objetivos:

Esquema del dispositivo experimental:



Completar las siguientes tablas:

E.T. como cátodo (sin agitación)							E.T. como cátodo (con agitación)						
V_{ap} (V)	E_{med} (V)	E_{ET} (V)	η (V)	I_{med} (A)	j (A/cm ²)	$\log (j)$ (dec)	V_{ap} (V)	E_{med} (V)	E_{ET} (V)	η (V)	I_{med} (A)	j (A/cm ²)	$\log (j)$ (dec)

E.T. como ánodo (sin agitación)						
V_{ap} (V)	E_{med} (V)	E_{ET} (V)	η (V)	I_{med} (A)	j (A/cm ²)	$\log (j)$ (dec)

Gráficas:

Graficar para E.T. funcionando como cátodo (sin y con agitación) y para E.T. funcionando como ánodo (sin agitación):

- Grafique los valores de I (A) en función del potencial del ET (V).
- Grafique los valores de j (A/cm²) en función del sobrepotencial del ET (V). Identifique sobre la gráfica la(s) reacción(es) que ocurre(n) en cada zona.

Deposición de cobre (para E.T. funcionando como cátodo)

- Determine la densidad de corriente límite (j_L) para la reducción de cobre para los casos: E.T. como cátodo sin agitación y con agitación. Compare los valores de densidad de corriente límite obtenidos en ambos casos. ¿Qué puede decir sobre los mismos?

Anexe a la ficha, las respuestas a las siguientes preguntas:

- 1.- ¿Qué representa la lectura en el voltímetro de alta impedancia?
- 2.- ¿Qué representa la lectura en el amperímetro?
- 3.- ¿Qué representa la lectura en voltímetro de la fuente?
- 4.- ¿Por qué es importante que el voltímetro de la pregunta 1 sea de alta impedancia y el voltímetro de la fuente no?
- 5.- ¿Por qué un electrodo de cobre sumergido en la disolución de trabajo se comporta como un electrodo de referencia?
- 6.- ¿Qué entiende por sobrepotencial de activación, óhmico y de transferencia de masa? ¿Cómo relaciona estos conceptos con la práctica?
- 7.- ¿Qué entiende por corriente límite? Cite un ejemplo.
- 8.- ¿Qué diferencia existe en una superficie metálica lisa y otra amorfa? Relacione esto con el práctico.
- 9.- Indique que características afectan la densidad de corriente límite en una reacción de deposición metálica. ¿Puede controlarlas durante la práctica? Explique.

Parte B - Curva de Tafel para el desprendimiento de hidrógeno

Objetivos:

Gráficas:

Curva de Tafel para el desprendimiento de H₂ - E.T. funcionando como cátodo (sin y con agitación):

- Para los valores correspondientes al desprendimiento de hidrógeno, grafique η_{ET} vs $\log(|j|)$.
- A partir de la gráfica, obtenga el valor de la pendiente (β) y de la ordenada en el origen (j_0). Tenga en cuenta que $n = 2$.

Determinación del potencial umbral para el desprendimiento de hidrógeno

- A partir del gráfico de I vs E_{ET} , y su proyección al eje de las abscisas, determine en qué potencial comienza el desprendimiento de hidrógeno.

Anexe a la ficha las respuestas a las siguientes preguntas:

- 1.- ¿Cómo espera que sea la curva i vs. η ? ¿Y la curva η vs. $\log(j)$? ¿Concuerda con lo obtenido?
- 2.- ¿Qué valores de j_0 y β obtuvo? Defina j_0 y β para el caso de la práctica en particular.
- 3.- ¿Cómo evita los efectos de la difusión y de la migración en la práctica?
- 4.- ¿El valor de η utilizado es cercano a los 120 mV/n?
- 5.- ¿Los desprendimientos de gases como en este caso implican η grandes o pequeños?
- 6.- ¿Cómo correlaciona la densidad de corriente j (en A cm⁻²) con la velocidad de reacción v (en mol s⁻¹ m⁻²)?
¿Y con el sobrepotencial de transferencia de carga pura?
- 7.- ¿Es indistinto usar un electrodo de trabajo de Pt o uno de otro metal? Explique.