

The background consists of several overlapping, semi-transparent blue waves that create a sense of motion and depth. The colors range from light sky blue to a deeper cerulean blue. The waves are layered, with some appearing in front of others, creating a 3D effect.

Cinética
Electroquímica

EL TRATAMIENTO CINÉTICO DE LOS POTENCIALES DE ELECTRODO REVERSIBLES

Cuando un electrodo está en su potencial reversible:



Antes de que se desarrolle cualquier diferencia de potencial entre el electrodo y la solución, las reacciones hacia delante y de regreso no proceden a la misma velocidad.

Si la reacción hacia adelante es más rápida inicialmente, el electrodo se carga positivamente con respecto a la solución y esto tiene el efecto de retardar la reacción hacia la derecha y acelerar la reacción hacia la izquierda.

En todo caso, el potencial adoptado por el electrodo siempre acelera la reacción más lenta y retarda la reacción más rápida hasta que el equilibrio se alcanza cuando las velocidades de las dos reacciones son iguales. En este punto la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución alcanza el equilibrio.

Aspecto cinético de este proceso:
En ausencia de una diferencia de potencial

$v_1^0 =$ velocidad de la reacción hacia adelante

$v_2^0 =$ velocidad de la reacción hacia atrás

Estas velocidades pueden expresarse en términos de las constantes de velocidad y de actividades. Así

$$v_1^0 = k_1^0 a_O \quad \text{y} \quad v_2^0 = k_2^0 a_R$$

k_1^0 y k_2^0 son las constantes de velocidad en ausencia de un potencial

$a_O =$ actividad de la forma oxidada

$a_R =$ actividad de la forma reducida

A partir de la teoría de las velocidades de reacción absoluta, las constantes de velocidad pueden expresarse en términos de la energía libre estándar de activación de las reacciones:

$$k_1^0 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^*}{RT}\right)$$
$$k_2^0 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^*}{RT}\right) \quad (5)$$

donde ΔG_1^\ddagger y ΔG_2^\ddagger son las energías libres estándar de activación de las reacciones hacia adelante y hacia atrás respectivamente. Esto puede ilustrarse por un diagrama de coordenada de reacción :

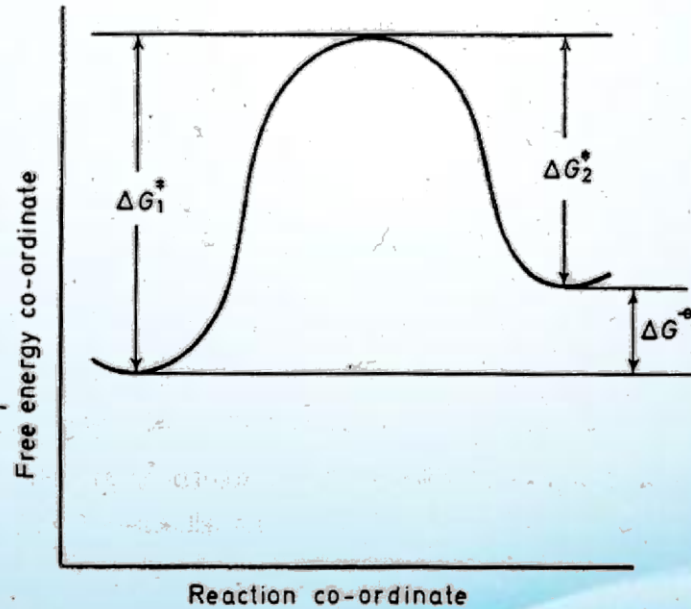
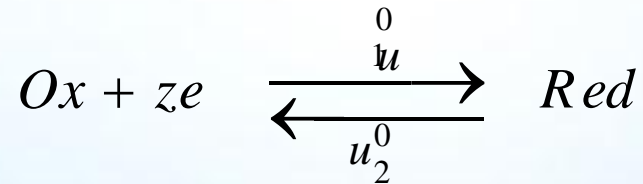


Figura 1. Diagrama de coordenada de reacción

Si $v_1^0 \neq v_2^0$, el electrodo adoptará un potencial E el que acelerará la reacción más lenta y retardará la reacción más rápida. Debido a que el cambio en las actividades de los reactantes será insignificante, éste efecto debe provenir de un cambio en las constantes de velocidad, éstas, pueden ser afectadas por un cambio en las alturas de las barreras de energía para las reacciones.

Inicialmente $v_1^0 < v_2^0$ el potencial acelerará la reacción hacia adelante y retardará la reacción de regreso.



Suponiendo que la energía de activación para la reacción hacia adelante disminuye por una cantidad ΔG_1^E y que la energía de activación de la reacción hacia atrás aumente por una cantidad ΔG_2^E . Esto puede representarse en la figura 2.

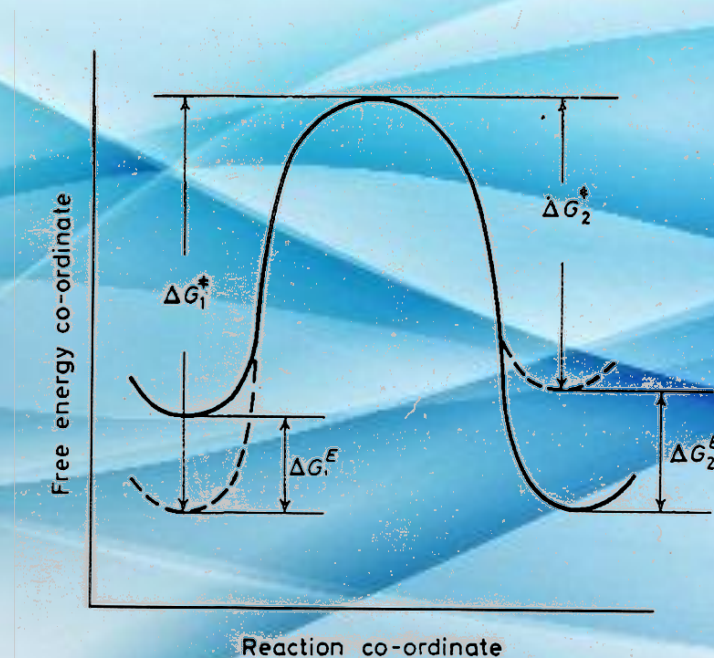


Figura 2. Diagrama de coordenada de reacción

Como resultado del cambio en las alturas de las barreras de energía debidas al potencial E , las velocidades hacia delante y hacia atrás cambiarán. Estas pueden ser representadas por v_1 y v_2 , y k_1 y k_2 son las constantes de velocidad correspondientes. Ahora

$$v_1 = k_1 a_O \quad \text{y} \quad v_2 = k_2 a_R$$

donde

$$k_1 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^* - \Delta G_1^E}{RT}\right) \quad (6)$$

$$k_2 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^* - \Delta G_2^E}{RT}\right) \quad (7)$$

Suponiendo que una fracción α del potencial E fuera hacia delante facilitando la reacción hacia adelante, mientras que la fracción remanente $(1-\alpha)$ retardara la reacción hacia atrás, entonces

$$\Delta G_1^E = -\alpha zFE \quad \text{y} \quad \Delta G_2^E = -(1-\alpha)zFE$$

sustituyendo en la ecuación (6):

$$k_1 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^* + \alpha zFE}{RT}\right)$$

$$k_2 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^* - (1-\alpha)zFE}{RT}\right)$$

ó

$$k_1 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right)$$

$$k_2 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad (8)$$

Comparando este resultado con la ecuación (5) puede verse que

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT}\right)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)z F E}{RT}\right) \quad (9)$$

Estas ecuaciones relacionan la constante de velocidad de una reacción de electrodo en presencia de un potencial E a la constante de velocidad en ausencia de algún potencial.

Las velocidades reales de las reacciones se dan por las ecuaciones (6) como

$$v_1 = a_o k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT}\right)$$
$$v_2 = a_R k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)z F E}{RT}\right) \quad (10)$$

tomando logaritmos:

En el equilibrio, E será el potencial del electrodo y $v_1 = v_2$, de aquí

$$a_o k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT}\right) = a_R k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)z F E}{RT}\right)$$

$$\ln a_O + \ln k_1^0 - \frac{\alpha z F E}{RT} = \ln a_R + \ln k_2^0 + \frac{(1-\alpha) z F E}{RT}$$

rearrreglando

$$\frac{z F E}{RT} = \ln \frac{a_O}{a_R} + \frac{k_1^0}{k_2^0}$$

ó

$$E = \frac{RT}{z F} \ln \frac{k_1^0}{k_2^0} + \frac{RT}{z F} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (11)$$

Las ecuaciones (5) dan k_1^0 y k_2^0 en términos de energías libre de activación. Usando estas expresiones

$$\ln \frac{k_1^0}{k_2^0} = \ln \left[\exp \left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT} \right) \exp \left(\frac{\Delta G_2^\ddagger}{RT} \right) \right]$$

ó

$$\ln \frac{k_1^0}{k_2^0} = \frac{\Delta_2 G_1^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{RT}$$

A partir de la figura 1, puede verse que $\Delta G_2^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger = -\Delta G^\theta$, por eso

$$\ln \frac{k_1^0}{k_2^0} = -\frac{\Delta G^\theta}{RT}$$

$$\Delta G^\theta = -zFE^\theta$$

recordando que

$$\ln \frac{k_1^0}{k_2^0} = - \frac{zFE^\theta}{RT}$$

y sustituyendo en la ecuación (11)

$$\frac{RT}{zF} \ln \frac{k_1^0}{k_2^0} = E^\theta \quad E = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (12)$$

que es la ecuación para potenciales de electrodo reversibles deducida termodinámicamente.

Las reacciones hacia delante y de regreso son reacciones heterogéneas ya que ellas ocurren en la superficie del electrodo. Las velocidades se expresan en unidades de $(\text{cantidad de sustancia})(\text{tiempo})^{-1}(\text{área})^{-2}$. Como la carga es transferida a través de la doble capa en el curso de estas reacciones, cada reacción corresponde a una corriente eléctrica y las velocidades de las reacciones pueden expresarse en términos de densidades de corriente al multiplicar la velocidad por zF .

Ejemplo: suponga que $v_1 = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y asuma que $z=1$, entonces:

$$\begin{aligned} zFv_1 &= 1 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ &= 9.65 \times 10^{-4} \text{ C cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ &= 9.65 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2} \end{aligned}$$

La velocidad está en términos de la densidad de corriente.

Además la reacción hacia la derecha es una reacción de reducción (reacción catódica), y la reacción hacia la izquierda es una reacción de oxidación (reacción anódica).

La velocidad de la reacción a la derecha puede expresarse en términos de una densidad de corriente catódica j_c y la de la reacción hacia la izquierda puede expresarse como una densidad de corriente anódica j_a .

$$j_c = zFa_o k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right)$$

$$j_a = zFa_R k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad (13)$$

Como en el equilibrio $v_1 = v_2$ y j_c debe ser igual a j_a bajo esas condiciones. Este valor común de j_c y j_a se denota por j_0 y se llama la densidad de corriente de intercambio. Así

$$j_0 = zFa_o k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) = zFa_R k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad (14)$$

donde E es el potencial reversible del electrodo.

Un electrodo en el equilibrio se comporta simultáneamente como un ánodo y un cátodo porque la corriente anódica es exactamente igual a la corriente catódica, así que la corriente neta es cero.

La densidad de corriente de intercambio definida por las ecuaciones (14) puede llamarse más apropiadamente densidad de corriente de intercambio aparente, porque depende en cierto grado de la estructura de la doble capa. Las mismas consideraciones se aplican al parámetro α llamado coeficiente de transferencia.

SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACIÓN

Proviene cuando el proceso de electrodo es el paso determinante de la velocidad y no el transporte del ion a la superficie del electrodo (efecto de transporte de masa).

El método cinético puede emplearse en la consideración del sobrepotencial de activación y para propósitos de simplicidad se asumirá que el proceso de electrodo no depende de los efectos del transporte de masa. Se asumirá también que no hay adsorción específica de reactantes y productos sobre el electrodo.

Suponiendo que un potencial E' diferente de E se aplica al electrodo a partir de una fuente externa:

Si $E' > E$, la reacción anódica será acelerada y la reacción catódica será retardada. Esto significa que: $j_a > j_c$ y el electrodo pasará una corriente neta anódica.

Inversamente si $E' < E$, la reacción catódica procederá más rápido que la reacción anódica y el electrodo se comportará como un cátodo.

Suponiendo que en presencia del potencial E' las velocidades de las reacciones catódica y anódica son v_1' y v_2' respectivamente, y las constantes de velocidad correspondientes son k_1' y k_2' entonces:

$$v_1' = k_1' a_o \quad \text{y} \quad v_2' = k_2' a_R \quad (15)$$

las constantes de velocidad k_1' y k_2' se relacionan a k_1^0 y k_2^0 por ecuaciones similares a la ecuación (9)

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E'}{RT}\right)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)z F E'}{RT}\right) \quad (16)$$

donde α = fracción del potencial E' que favorece la reacción catódica.
 $(1-\alpha)$ = fracción del potencial E' que favorece la reacción anódica.

De la ecuación $E' = E + \eta$ (3)

y sustituyendo en la ecuación (16):

$$k_1' = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F (E + \eta)}{RT}\right)$$

$$k_2' = k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)z F (E + \eta)}{RT}\right)$$

ó

$$k_1' = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)$$

$$k_2' = k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)z F E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right) \quad (17)$$

Sustituyendo de la ecuación (17) en las ecuaciones (15), las velocidades de reacción se dan por:

$$v_1' = a_0 k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)$$

$$v_2' = a_R k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)z F E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right)$$

Expresando estas velocidades en términos de densidades de corriente:

$$j_c = zFa_o k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)$$

$$j_a = zFa_R k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right) \quad (18)$$

La comparación con la ecuación (14) muestra que la ecuación (18) puede escribirse:

$$j_c = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)$$

$$j_a = j_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right) \quad (19)$$

A partir de las ecuaciones (19) puede verse que:

➤ Si η es negativo, $j_c > j_a$ y el electrodo se comporta como cátodo.

➤ Si η es positivo, $j_c < j_a$ y el comportamiento del electrodo es anódico.

Se observará que en cualquier electrodo pasan una corriente anódica y una corriente catódica, el comportamiento neto dependerá simplemente de las magnitudes relativas de estas dos corrientes.

Es por convención que la densidad de corriente neta j , se escribe :

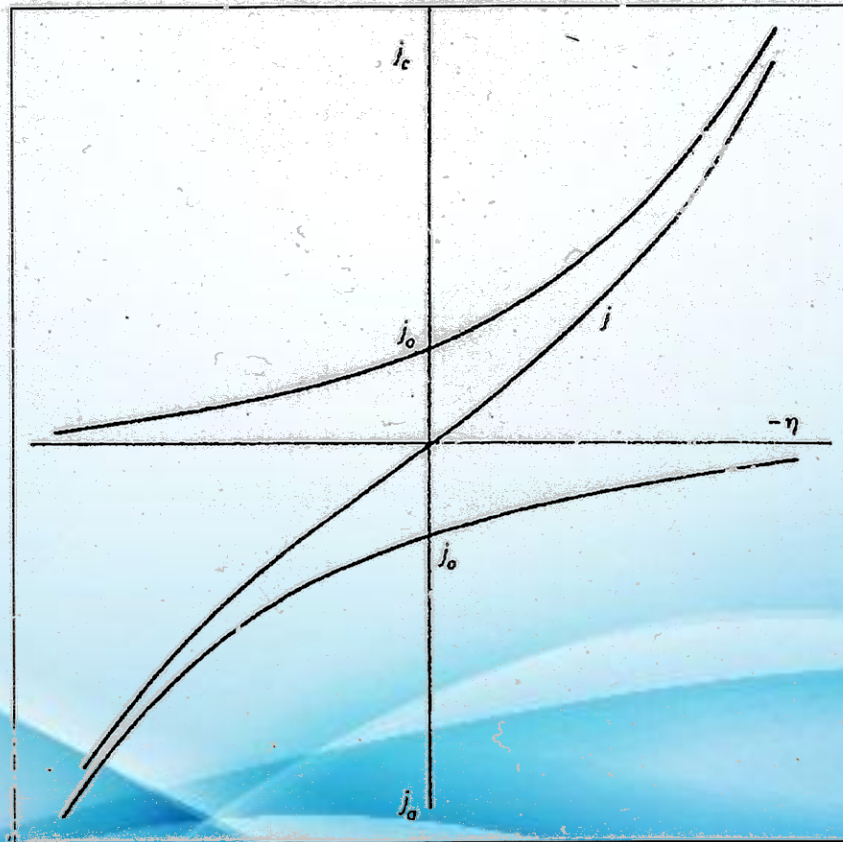
$$j = j_c - j_a \quad (20)$$

Así, si $j_c > j_a$, j es positiva, de modo que por convención las corrientes catódicas son positivas.

Si $j_c < j_a$, j será negativa y las corrientes anódicas son por convención negativas.

La variación de las densidades de corriente individuales con el sobrepotencial pueden representarse en una gráfica de densidad de corriente vs. sobrepotencial.

j_a se representa como una cantidad negativa
 η con valores negativos se grafica hacia la derecha del origen.



Curva Corriente-Sobrepotencial

Considerando j_c en las ecuaciones (19) cuando

$$\eta = 0 \quad j_c = j$$

Además, cuando $\eta \rightarrow +\infty, \quad j_c \rightarrow 0$

y cuando $\eta \rightarrow -\infty, \quad j_c \rightarrow \infty$

Para j_a en la ecuación (19), cuando

$$\eta = 0 \quad j_a = j_0$$

Además, cuando $\eta \rightarrow -\infty$, $j_a \rightarrow 0$

y cuando $\eta \rightarrow +\infty$, $j_a \rightarrow \infty$

Una gráfica de las ecuaciones (19) se muestra en la figura anterior en donde las densidades de corriente anódica se representan negativas.

La densidad de corriente neta j es la suma de j_c y $-j_a$ y se observa en la gráfica que pasa a través del origen.

Así, cuando $\eta = 0$, $j = 0$

cuando $\eta = -$, $j = +$ indicando una corriente catódica neta

y cuando $\eta = +$, $j = -$ indicando una corriente anódica neta.

La ecuación para la gráfica de la densidad de corriente neta se obtiene sustituyendo las ecuaciones (19) en la ecuación (20). Así

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (21)$$

Ecuación de Butler-Volmer

Esta ecuación relaciona la densidad de corriente en un electrodo al sobrepotencial y puede simplificarse en dos casos extremos

(a) Sobrepotencial bajo.

Los términos exponenciales pueden expresarse como una serie de potencias:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

si x es pequeña, $e^x \approx 1 + x$

Para casos de sobrepotencial bajo puede hacerse esta aproximación para los términos exponenciales en la ecuación (21) cuando

$$j = j_0 \left[1 - \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \left(1 + \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right) \right]$$

$$j = -j_0 \frac{z F \eta}{RT}$$

reordenando

$$\eta = -\frac{RT}{z F} \frac{j}{j_0} \quad (22)$$

El signo negativo indica que si η es +, j debe ser - indicando que la corriente neta es anódica

Para sobrepotenciales bajos la ecuación (22) muestra que j es directamente proporcional a η (puede verse en la gráfica que la densidad de corriente neta es lineal en la región del origen).

(b) Sobrepotencial alto.

Cuando el valor del sobrepotencial es grande, la corriente catódica ó anódica es insignificante comparada con la otra dependiendo de si el sobrepotencial es positivo ó negativo, respectivamente. Los dos casos deben estudiarse por separado.

(i) Comportamiento catódico neto.

Si el sobrepotencial es grande y negativo, el segundo término en el paréntesis en la ecuación (21) es insignificante comparado con el primero y la ecuación se reduce a:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)$$

aplicando logaritmos: $\ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha z F \eta}{RT}$

Reordenando y convirtiendo a logaritmos comunes:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \log j_0 - \frac{2.303RT}{\alpha z F} \log j \quad (23)$$

poniendo $\frac{2.303RT}{\alpha z F} \log j_0 = a$ (24)

y $\frac{2.303RT}{\alpha z F} = b$ (25)

$$\eta = a - b \log j \quad (26)$$

La ecuación (26) relaciona el sobrepotencial a la densidad de corriente catódica neta y es conocida como la **ecuación de Tafel**. Muestra que a valores altos el sobrepotencial es proporcional al logaritmo de la densidad de corriente.

(ii) Comportamiento anódico neto

En este caso el primer término en el paréntesis de la ecuación (21) es insignificante con respecto al segundo término y la ecuación puede escribirse:

$$-j = j_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right)$$

Para aplicar logaritmos en esta ecuación el signo negativo de la densidad de corriente anódica neta se ignora y se considera el módulo de esta cantidad. Así:

$$\ln|j| = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}$$

Convirtiendo a logaritmos comunes y reacomodando términos:

$$\eta = -\frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 + \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log |j|$$

poniendo $-\frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 = a'$ (27)

y $\frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} = b'$ (28)

$$\eta = a' + b' \log |j| \quad (29)$$

La ecuación (29) es la forma de la ecuación de Tafel aplicable a un comportamiento anódico neto.

Puede verse de las ecuaciones (24), (25) y también de las ecuaciones (27) y (28) que:

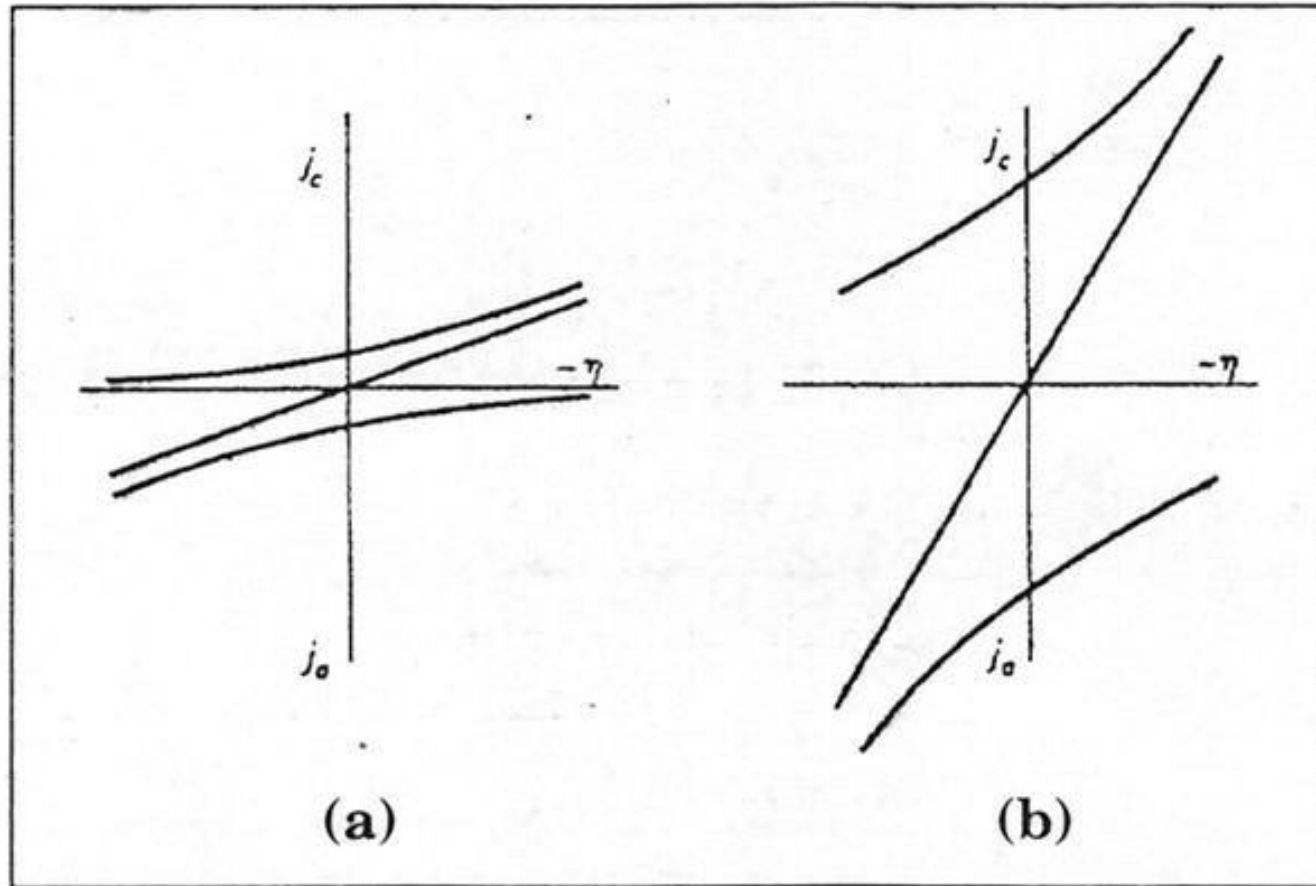
$$a/b = -a'/b' = \log j_0 \quad (30)$$

Si el sobrepotencial de un electrodo se determina para varias densidades de corriente neta y si se grafica η contra $\log j$, las constantes de la ecuación de Tafel **a** (ó **a'**) y **b** (ó **b'**) pueden obtenerse a partir del intercepto y de la pendiente de la gráfica, respectivamente. La densidad de corriente de intercambio de un sistema de electrodo puede calcularse a partir de la ecuación (30) y el coeficiente de transferencia puede calcularse a partir de la pendiente de la gráfica.

El significado de la Densidad de Corriente de Intercambio

La densidad de corriente de intercambio es una medida de las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas que ocurren en un electrodo cuando está en su potencial reversible.

Se recordará que la polarización por activación resulta de un estado lento en la reacción de electrodo. Mientras más lenta sea una reacción de electrodo, más fácilmente se desarrollará la polarización



Curvas Densidad de Corriente-Sobrepotencial

a) j_0 pequeña

b) j_0 grande

Ya que la densidad de corriente de intercambio es una medida de la velocidad de la reacción del electrodo, debe proporcionar una indicación de la propensión a la polarización de un sistema de electrodo particular. Un electrodo con una densidad de corriente de intercambio baja tendrá una reacción lenta y así será más fácilmente polarizado.

Esto puede comprenderse considerando las ecuaciones que relacionan el sobrepotencial a la densidad de corriente.

Para sobrepotenciales bajos la ecuación apropiada es la ecuación (22)

$$\eta = -\frac{RT}{zF} \frac{j}{j_0} \quad (22)$$

la magnitud de η será menor para una densidad de corriente determinada j cuanto mas grande sea el valor de j_0

Se apreciará que si cualquier corriente fluye, el potencial del electrodo se desviará de su valor reversible.

Mientras más lenta sea una reacción de electrodo mayor será su desviación del potencial reversible. Así todos los electrodos deberían clasificarse como más irreversibles o menos irreversibles aunque los términos irreversible y reversible se usan más frecuentemente en su lugar.

Las densidades de corriente de intercambio están en el rango $10^{-2} - 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ así que un electrodo con $j_0 = 10^{-2} \text{ Acm}^{-2}$ pasará corrientes grandes para valores pequeños de sobrepotencial.

Mientras más baja sea la densidad de corriente de intercambio de un electrodo, mas grandes serán la polarización y el sobrepotencial para una densidad de corriente dada.

Para sobrepotenciales altos en un cátodo, se aplica la ecuación (23) y puede escribirse en la forma:

$$-\eta = b(\log j - \log j_0) \quad (31)$$

A partir de esta relación: para una densidad de corriente neta dada j , la magnitud del sobrepotencial catódico, $-\eta$ será menor mientras más grande sea el valor de j_0 .

Esto puede ilustrarse usando gráficas de densidades de corriente contra sobrepotencial. Se muestra el caso de una densidad de corriente de intercambio baja con una densidad de corriente de intercambio alta. En esa figura puede verse que para un valor particular de densidad de corriente neta el sobrepotencial es mucho mas grande cuando j_0 es pequeño.

Otro aspecto importante de la densidad de corriente de intercambio es su influencia en la facilidad con la que el potencial de equilibrio de un electrodo puede alcanzarse. Para que se llegue al equilibrio la carga debe ser transferida a través de la doble capa por las reacciones anódicas y catódicas. Si $\log j_0 < 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ es improbable que el electrodo alcance su potencial de equilibrio, porque aún en sistemas puros hay impurezas en suficiente cantidad para mantener $\log j_0 > 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ y en este caso el potencial adoptado por el electrodo se deberá a las impurezas mejor que al sistema de interés.

La ecuación:

$$j_0 = zFa_0k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) = zFa_Rk_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad (14)$$

E = potencial reversible del electrodo

muestra que el valor de j_0 depende de las actividades de las formas oxidadas y reducidas del sistema del electrodo y por eso en soluciones diluidas j_0 será bajo. Por esta razón es difícil obtener valores exactos de la fem en soluciones diluidas.

Sobrepotencial de Concentración

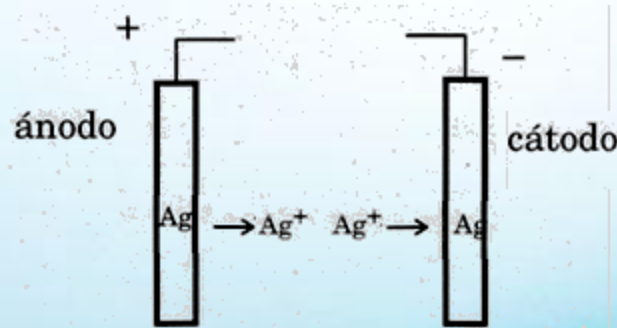
Considere la electrólisis de una sal en solución entre electrodos del mismo metal, por ejemplo AgNO_3 con electrodos de Ag.

Antes de la electrólisis:

Los electrodos de plata entrarán en equilibrio con la solución y adoptarán el potencial reversible apropiado, dependiendo de la actividad de los iones plata en solución.

Como ambos electrodos están sumergidos en la misma solución tendrán el mismo potencial de electrodo reversible y no habrá diferencia de potencial entre ellos.

Si una pequeña fem se aplica entre los electrodos, el electrodo de Ag conectado a la fuente negativa se comporta como un cátodo y el conectado a la fuente positiva se comporta como un ánodo.



Concentración de Ag^+ en la cercanía del ánodo:

La concentración de Ag^+ está parcialmente reducida por migración Ag^+ hacia el cátodo y por difusión hacia el seno de la solución.

Concentración de Ag^+ en la cercanía del cátodo:

> La concentración de Ag^+ está parcialmente aumentada por migración desde el ánodo y difusión desde el seno de la solución.

Supóngase ahora que nosotros consideramos al electrodo al que se le aplica un potencial $E' < E$.

El electrodo se comportará como un cátodo y los iones Ag^+ se depositarán provenientes de la solución.

Por simplicidad asumamos que el depósito es tan rápido que se alcanza el equilibrio en la superficie del electrodo, es decir supongamos que la concentración de los iones Ag^+ se ajustará rápidamente por la reacción de depósito hasta que corresponda a E' . Si la concentración de los iones en la superficie del electrodo es c_e , la relación apropiada es:

$$E' = E^0 + \frac{RT}{F} \ln c_e$$

Cuando $E' < E$. entonces $c_e < c_s \therefore$ se establece un gradiente de concentración, lo que causará la difusión de Ag^+ hacia el electrodo desde el volumen de la solución.

Los iones Ag^+ que emigran hacia el cátodo encontrarán un gradiente de concentración y así serán acelerados, cada ion Ag^+ tiene un componente de difusión superpuesto a un componente de migración. La velocidad de llegada de los iones Ag^+ al electrodo será gobernado por la velocidad de migración y la magnitud del gradiente de concentración.

Tan pronto como los iones Ag^+ llegan al electrodo, ellos se depositarán por la rápida reacción de electrodo, así que la concentración en la superficie de éste se mantiene a c_e correspondiendo al potencial aplicado E' .

Si estos fenómenos de transporte son lentos, resultará una diferencia finita de concentración de iones plata alrededor del ánodo y del cátodo. Esto dará lugar a una celda de concentración con una fem que se opone a la fem aplicada.

La diferencia entre el potencial que opera en cualquiera de los electrodos y el potencial que tenían cuando estaban en equilibrio con los iones de la misma actividad como en el seno de la solución, es el *sobrepotencial de concentración del electrodo*.

La fem de la celda de concentración producida por electrólisis es así la suma de los sobrepotenciales anódicos y catódicos, y la fem aplicada debe exceder a la fem de retorno de la celda de concentración para que la electrólisis continúe.

Poniendo atención a la situación obtenida en uno de los electrodos: antes de que cualquier potencial externo se aplique a ellos, la concentración de los iones plata será uniforme a través de la solución, estando ambos electrodos en equilibrio al potencial dado por

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_+$$

Si la concentración uniforme de los iones plata es c_s , y si se usa concentración en lugar de la actividad en la ecuación anterior:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln c_s$$

El paso determinante de la velocidad en el proceso total es el proceso de transporte de masa por el que los iones llegan al electrodo.

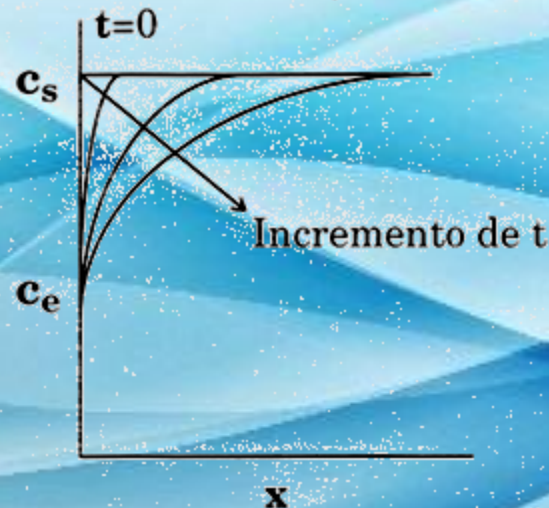
En una solución no agitada el perfil de concentración de los iones Ag^+ será una función de la distancia x , a partir del electrodo y del tiempo t .

Cuando $t = 0$ la concentración es uniforme en toda la solución a un valor c_s

Cuando se aplica el potencial, la concentración en la superficie del electrodo se reduce rápidamente a c_e y la solución en la cercanía del electrodo llega a ser progresivamente más restringida de iones plata

La situación se representa en la figura donde la concentración de los iones Ag^+ se muestra como una función de la distancia desde el electrodo a intervalos crecientes de tiempo.

Puede verse de la figura que en solución no agitada, el gradiente de concentración disminuye con el tiempo y el proceso de difusión será más y más lento.



Variación del gradiente de concentración en soluciones no agitadas.

Con soluciones agitadas la situación es algo más simple. Puede suponerse que hay una capa estancada de solución cercana al electrodo en la que no hay movimiento. En el resto de la solución la concentración de los iones se mantiene uniforme, así que el gradiente de concentración es confinado a la capa estancada de solución llamada la *capa de difusión*.

Bajo estas condiciones el perfil de concentración de los iones rápidamente alcanza un estado estacionario como se observa en la figura siguiente. Un electrodo de plata localizado en el volumen de la solución adoptará un potencial E , dado por la ecuación (32).

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln c_s \quad (32)$$

y el potencial de trabajo del cátodo E' es dado por

$$E' = E^0 + \frac{RT}{F} \ln c_e \quad (33)$$

La diferencia entre estos dos potenciales es el sobrepotencial de concentración dado por la ecuación (3) como:

$$\eta = E' - E \quad (3)$$

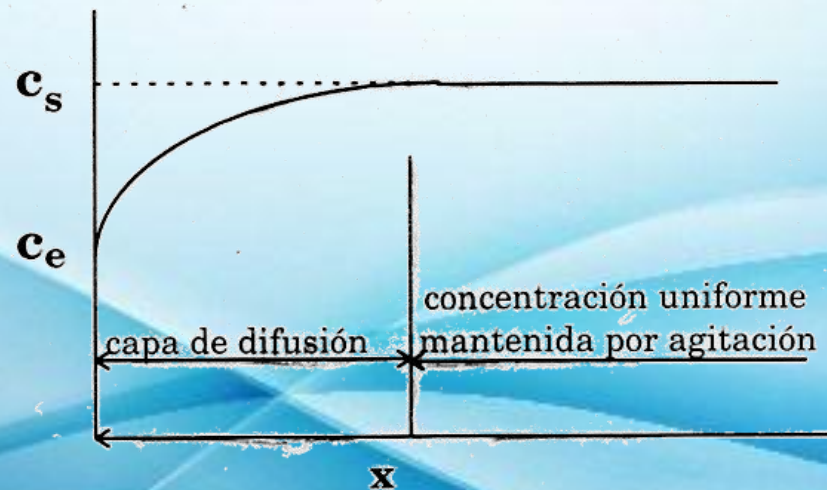
De aquí

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_e}{c_s}$$

o en general

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_e}{c_s} \quad (34)$$

En este caso particular $c_e < c_s$ y η será negativo mostrando que el electrodo se está comportando como cátodo



Gradiente de concentración en estado estacionario en soluciones agitadas

Transporte en Electrólisis

En electrólisis es importante distinguir entre los iones que llevan la corriente y aquellos que son descargados sobre los electrodos.

En el seno de la solución, todos los iones presentes transportan la corriente de acuerdo a sus números de transporte.

En los electrodos, los iones que son descargados son determinados por los potenciales de los electrodos.

Considerando la electrólisis de AgNO_3 0.1 mol dm^{-3} en solución neutra entre electrodos de plata:

Si una pequeña fem se aplica entre los electrodos, el electrodo conectado a la fuente negativa será un cátodo y el electrodo conectado a la fuente positiva se comportará como un ánodo. Los iones plata serán descargados en el cátodo y se depositarán como plata metálica. El ánodo se disolverá para formar iones plata en solución.

Los iones H^+ y OH^- del agua estarán presentes en concentraciones $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

En el volumen de la solución, la corriente será llevada principalmente por los iones Ag^+ y NO_3^- . La contribución de H^+ y OH^- para llevar la corriente es insignificante. En la solución:

$$t_{Ag^+} = 0.47 \quad \text{y} \quad t_{NO_3^-} = 0.53$$

Así por cada 96487 C de electricidad pasada, 0.47 mol de Ag^+ emigra hacia el cátodo y 0.53 mol de NO_3^- emigra hacia el ánodo.

En el cátodo, una mol de Ag^+ es removida de la solución como plata metálica, pero sólo 0.47 mol de Ag^+ han llegado por migración. La concentración de los iones Ag^+ en la superficie del cátodo así será menor que en el volumen de la solución y en un sistema agitado, a través de una delgada capa de solución adyacente a la superficie del electrodo se establecerá un gradiente de concentración.

Eventualmente se alcanza un estado estacionario en donde la velocidad de descarga de los iones plata es igual a su velocidad de llegada al cátodo por migración y difusión. La situación existente se muestra en la figura siguiente:

Considerando ahora a los iones nitrato. Por 96487 C que pasan, 0.53 mol de NO_3^- emigran alejándose del cátodo. La concentración de iones nitrato sobre el cátodo disminuye siendo solo compensada por la difusión de 0.53 mol a partir del volumen de la solución.

En el otro electrodo ocurre lo inverso: 0.53 mol de NO_3^- llegan al ánodo, como ellos no pueden ser descargados se establece un gradiente de concentración, haciendo que se difundan en el volumen de la solución.

Suponiendo que la corriente que pasa a través de la solución es I. Las corrientes llevadas por migración de los iones plata y los iones nitrato son 0.47 y 0.53 I, respectivamente. Estas son las corrientes de migración de los iones y son las únicas corrientes operativas en el volumen de la solución. En las capas de difusión algo de corriente es transportada por difusión de los iones. Estas corrientes se llaman *corrientes de difusión*.

De la figura puede considerarse la capa de difusión catódica:

La corriente de migración del nitrato alejándose del cátodo es 0.53 I. La corriente de difusión del nitrato hacia el cátodo es también 0.53 I. La corriente neta llevada por los iones nitrato en la capa de difusión debe por eso ser cero. La corriente de migración de la plata hacia el cátodo es 0.47 I, y la corriente de difusión de la plata, también hacia el cátodo es 0.53 I.

Así, es aparente que los iones plata son responsables de llevar el total de la corriente a través de la capa de difusión.

Por argumentos similares se nota que el ion plata también lleva el total de la corriente a través de la capa de difusión anódica. Mientras que todos los iones llevan corriente en el volumen de la solución, solo aquellos que son descargados llevan corriente a través de las capas de difusión. Estas capas de difusión son muy delgadas, siendo solamente una fracción de milímetro de grosor.

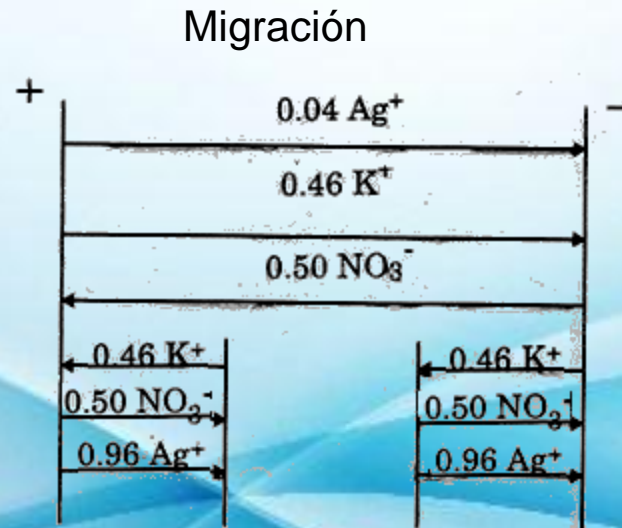
En el ejemplo anterior, el ion plata lleva toda la corriente a través de las capas de difusión. Casi la mitad es corriente de migración y la otra mitad es corriente de difusión. En presencia de un exceso de un electrolito indiferente, puede mostrarse que la mayor parte de la corriente llevada a través de la capa de difusión por los iones plata es corriente de difusión.

Estudiamos una solución que es 0.1 mol dm^{-3} con respecto a AgNO_3 y 1 mol dm^{-3} con respecto a KNO_3

Como el ion plata está sólo presente en baja concentración comparado con los otros iones, su número de transporte será pequeño.

Para esta solución: núm. de transporte del ion plata	0.04
núm. de transporte del ion potasio	0.46
núm. de transporte del ión NO_3^-	0.50

La electrólisis de la solución entre los electrodos de plata se representa en la siguiente figura:



Electrólisis de $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3 + 1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$

Como los iones nitrato y los iones potasio no se descargan, sus corrientes de difusión deben ser iguales y opuestas a sus corrientes de migración.

El ion plata lleva toda la corriente a través de las capas de difusión, y como sólo 0.04 de la corriente es llevada por migración, 0.96 debe ser llevada por difusión.

Esto en presencia de un exceso de 10 veces KNO_3 . Si la concentración de nitrato de potasio se aumentara aun más o, alternativamente, el AgNO_3 se disminuyera, la proporción de corriente llevada por difusión estaría más cercana al 100%.

Como se ha visto, el único ion que toma parte en la reacción de electrodo (el ion electro activo) es el que lleva el total de la corriente neta a través de las capas de difusión. Esta corriente consiste de una corriente de difusión I_d y una corriente de migración I_m . Así, la corriente total I es dada por:

$$I = I_m + I_d \quad (35)$$

La corriente de difusión puede deducirse en la primera ley de Fick de difusión la que establece

The diagram illustrates Fick's first law of diffusion. It features the equation $\frac{\partial n}{\partial t} = -DA \frac{\delta c}{\delta x}$ centered on the page. Three blue arrows point from text labels to parts of the equation: one from the left to $\frac{\partial n}{\partial t}$, one from the top to A , and one from the right to $\frac{\delta c}{\delta x}$. A fourth blue arrow points from the bottom to D .

Cantidad de sustancia que se difunde por unidad de tiempo

Área

Gradiente de concentración

Coeficiente de difusión (constante de proporcionalidad)

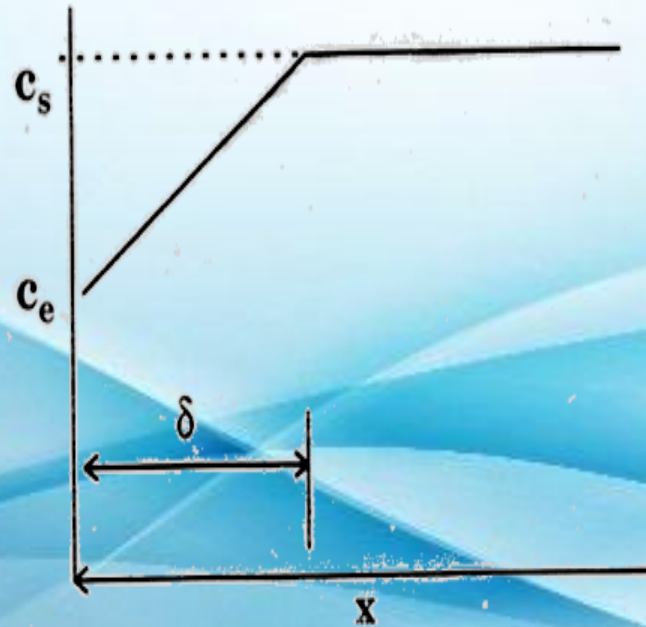
$$\frac{\partial n}{\partial t} = -DA \frac{\delta c}{\delta x}$$

El signo menos de la ecuación indica que la difusión ocurre en la dirección opuesta para aumentar el gradiente de concentración y las diferenciales parciales se usan para el gradiente de concentración ya que estrictamente es una función del tiempo así como la distancia.

Aquí solo consideramos el gradiente de concentración cuando han alcanzado el estado estacionario en una solución agitada

Puede notarse que el gradiente de concentración varía con la distancia y para usar la ecuación para calcular la corriente de difusión, se hace la aproximación (originalmente debida a Nernst) que el gradiente de concentración es lineal sobre una cierta distancia como se observa en la figura siguiente

Aproximación de Nernst



Así:

$$\frac{\delta c}{\delta x} = \frac{c_s - c_e}{\delta}$$

Sustituyendo la ley de Fick, pero ignorando el signo negativo, ya que no estamos interesados en el flujo de la corriente:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -DA \frac{c_s - c_e}{\delta}$$

Para expresar la velocidad de difusión como una corriente dn/dt debe multiplicarse por $z_i F$ donde z_i es el número de carga del ion, así

$$I_d = Z_i F D A \frac{c_s - c_e}{\delta} \quad (38)$$

Sustituyendo las ecuaciones 36 y 38 en la ecuación 35

$$I = It_i + Z_i F D A \frac{c_s - c_e}{\delta} \quad \text{ó} \quad I = \frac{Z_i F D A}{(1-t_i)} x \frac{c_s - c_e}{\delta} \quad (39)$$

La ecuación (39) es la descripción cuantitativa del comportamiento que fue discutido cualitativamente en el que la reacción de electrodo era rápida y el paso determinante de la velocidad era el proceso de transporte de masa. Se muestra que, cuando el número de transporte del ion electroactivo se reduce a cero por adición de un electrolito indiferente, la corriente total dada por la ecuación (39) llega a ser idéntica con la corriente de difusión dada por la ecuación (38).

$$I_d = Z_i F D A \frac{c_s - c_e}{\delta} \quad I = \frac{Z_i F D A}{(1-t_i)} x \frac{c_s - c_e}{\delta}$$

CORRIENTES DE DIFUSIÓN LÍMITE

El proceso de difusión en el caso donde un ion se elimina de la solución por descarga en un electrodo, da lugar a un fenómeno interesante. Considere la depositación de un metal sobre un electrodo a partir de una solución agitada conteniendo un gran exceso de un electrolito indiferente. Toda la corriente será transportada a través de la capa de difusión por el ion electroactivo.

En presencia de un electrolito indiferente la corriente total consistirá por completo de corriente de difusión dada por la ecuación (38)

Si el potencial del cátodo se hace mas negativo, la concentración de los iones electroactivos en la superficie del electrodo disminuirá.

Esto causa que el gradiente de concentración llegue a ser mas intenso, de manera que la velocidad de difusión del ion electroactivo aumente y la corriente aumente también de acuerdo a la ecuación (38)

Si el potencial del cátodo se hace progresivamente mas negativo, la corriente continúa aumentando hasta que c_e llega a cero. Bajo estas condiciones el proceso de difusión ha alcanzado su velocidad máxima posible y la corriente no puede aumentar mas aún si el potencial del cátodo se hiciera mas negativo. Este valor máximo de corriente se conoce como **corriente de difusión límite** y se obtendrá poniendo $c_e = 0$ en la ecuación (38) así que:

$$I_i = Z_i F D A \frac{c_s}{\delta} \quad (40)$$

$$I_i = Z_i F D A \frac{c_s}{\delta}$$

Donde I_i es la corriente límite. Puede verse de la ecuación anterior que la corriente de difusión límite es proporcional a la concentración de ion electroactivo en el volumen de la solución y este hecho se usa como bases de la técnica analítica de polarografía.

La relación cuantitativa entre sobre potencial de concentración en el cátodo y la corriente que fluye en el caso anterior puede obtenerse de la ecuación (34). Un valor para c_e se obtiene de la ecuación (38) la que puede arreglarse para dar:

$$c_e = c_s - \frac{I\delta}{Z_i F D A}$$

Sustituyendo el valor de c_e en la ecuación (34):

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_e}{c_s} \right)$$

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_s - \left(\frac{I_d \delta}{Z_i F D A} \right)}{c_s} \right)$$

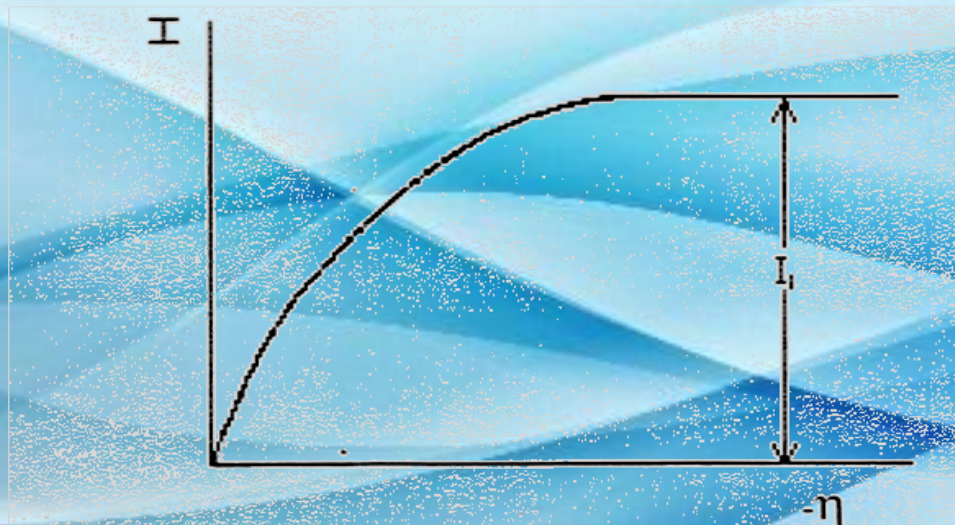
ó

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\left(\frac{Z_i F D A c_s}{\delta} \right) - I}{\frac{Z_i F D A c_s}{\delta}} \right)$$

Sustituyendo en la ecuación (40):

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{I_i - I}{I_i} \right) \quad (41)$$

Donde I_i es la corriente límite e I es la corriente que pasa a un sobrepotencial de concentración η a partir de la ecuación (41) se muestra la siguiente figura.



Variación de la corriente de difusión con sobrepotencial de concentración.