

FUNDAMENTOS DE CINÉTICA ELECTROQUÍMICA. PARTE I

P. Acuña-Goycolea

Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Chile Beauchef 861
Santiago, Chile.
Fono: (56-2) 6784283, FAX (56-2) 6991084,
peacuna@ing.uchile.cl

El presente trabajo es una revisión de cinética electroquímica, que se espera completar próximamente. Se presentan los fundamentos que respaldan esta disciplina y va acompañada una deducción detallada de las ecuaciones fundamentales actualmente conocidas.

El análisis está restringido a reacciones electroquímicas de primer orden y/o pseudo primer orden, considerando reacciones de un solo paso en que se transfiere un solo electrón.

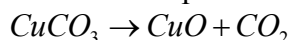
INTRODUCCIÓN

La energía se considera como la causa íntima de todas las modificaciones que experimentan los cuerpos en sus propiedades o estados; también se define como la capacidad de un sistema para producir trabajo, o todo aquello que en trabajo puede convertirse; según las circunstancias, la energía puede presentarse en varias formas, tales son, por ejemplo, la energía mecánica (cinética o potencial), la energía calorífica, energía eléctrica, energía radiante, energía química, etc. La suma de todas ellas es lo que se denomina energía interna.

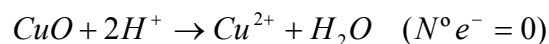
Cada vez que se produce una transformación química y/o electroquímica es deseable conocer a que velocidad transcurre; una técnica empleada es seguir la cinética de estas reacciones, previa una clasificación adecuada.

Desde el punto de vista termodinámico, las reacciones en general se pueden clasificar de cuatro formas:

- Reacciones en las cuales no existe participación de protones (H^+) ni electrones (e^-) y por lo tanto su equilibrio es independiente de un potencial aplicado y del pH. Ejemplo:



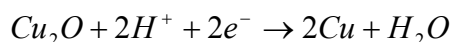
- Reacciones en las que participan H^+ pero no e^- (reacción química propiamente tal) en las cuales el equilibrio depende solo del pH. Ejemplo:



- Reacciones en las que participan e^- pero no H^+ (reacción electroquímica); en cuyo caso el equilibrio depende sólo del potencial. Ejemplo:



- Reacciones en que participan H^+ y e^- (reacción electroquímica); donde el equilibrio depende del potencial y del pH. Ejemplo:



Para conducir la corriente eléctrica a través de los electrolitos es preciso introducir en estos los dos polos de un conductor metálico; llamados electrodos, el polo por el cual vienen los electrones es el cátodo y aquel por el cual escapan del electrolito es el ánodo. El fenómeno del paso de corriente por el electrolito se denomina electrólisis y va acompañada de transformaciones de materiales.

Al aplicar entre los electrodos una diferencia de potencial, se origina un campo eléctrico, los cationes se orientan hacia el polo negativo o cátodo en el mismo sentido que el campo; los aniones se orientan en sentido contrario, es decir; hacia el ánodo. El movimiento de iones constituye la corriente eléctrica en el electrolito y en cuya conducción intervienen todos los iones presentes, pero la cantidad de corriente que cada uno transporta es proporcional a *su número, a su carga y a la velocidad* con que se mueven; el producto de estos tres factores es una medida de la capacidad de la solución para la conducción eléctrica.

Al pasar la corriente del electrolito al electrodo o viceversa, interviene sólo una clase de iones, aquella especie que toma o cede más fácilmente las cargas eléctricas en las condiciones en las que se lleva a cabo la operación; como es sabido, el paso de corriente por un conductor metálico es en realidad un flujo de electrones y por lo tanto en la superficie de contacto electrodo-disolución debe necesariamente producirse un intercambio de electrones, este proceso es conocido como una reacción electroquímica.

Faraday, en 1833, midió cuantitativamente el efecto de hacer pasar una corriente eléctrica por un electrolito, estableciendo con ello la ley que lleva su nombre.

Durante una reacción electroquímica producida en la interface electrodo-disolución una sustancia ganará o perderá tantos electrones como corresponda a su valencia. Siempre que se transforme un equivalente gramo de cualquier ión pasará por el electrolito la cantidad de electricidad $F=Ne$, en que N es el número de avogadro ($6,06 \times 10^{23}$) y e la carga del electrón ($1,59 \times 10^{-19}$ Coulombs).

La cantidad de corriente necesaria para transformar un equivalente gramo de cualquier ión ha sido medida con exactitud (96.494 ± 5 Coulombios o 1 Faraday) y si llamamos M al peso molecular del ión y n a su valencia; M/n gramos serán transformados por un Faraday. Por lo tanto con la cantidad de electricidad It Coulombios se transformarán p gramos; esto puede ser expresado matemáticamente de la siguiente manera:

$$p = \left[\frac{1}{96494} \frac{M}{n} \right] It$$

El equilibrio que se produce en las reacciones electroquímicas está gobernado por la ecuación de Nernst, dada por:

$$E_{aplicado} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R}$$

Esta ecuación plantea una relación directa entre potencial formal del electrodo (referido al electrodo estándar de hidrógeno), la temperatura y las concentraciones de la especie oxidada y reducida.

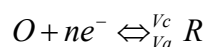
OBJETIVOS

Se desea mostrar una visión global de la cinética electroquímica tomando en consideración los aspectos más trascendentes de esta disciplina, de modo tal que permita lograr una mejor comprensión de los fenómenos involucrados.

ANÁLISIS CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

Relación corriente potencial.

La cinética electroquímica se puede analizar tomando como base una reacción electroquímica de la siguiente forma general:



Donde; O y R representan el compuesto oxidado y reducido, V_c es la velocidad de reacción en sentido catódico y V_a es la velocidad de reacción en sentido anódico.

De forma análoga al caso de las reacciones químicas, se puede suponer una cinética sencilla de primer orden o pseudo primer orden; de este modo, la velocidad de reacción en el sentido catódico ($O + ne^{-} \xrightarrow{V_c} R$) se puede expresar como:

$$V_c = k_c C_O^s$$

y en el sentido anódico ($O + ne^{-} \xleftarrow{V_a} R$) como:

$$V_a = k_a C_R^s$$

en que k_c y k_a son las constantes de reacción en cada sentido.

Dado que la reacción electroquímica es una reacción heterogénea que ocurre en la superficie del electrodo, C_O^s y C_R^s representarán las concentraciones de O y R en la superficie del electrodo.

La velocidad neta del proceso quedará determinada por lo tanto por:

$$V_{neta} = k_c C_O^s - k_a C_R^s = V_c - V_a \left[\frac{\text{moles}}{\text{tiempo.área}} \right]$$

Debido a la existencia de una equivalencia directa entre el flujo másico de O y R en la superficie del electrodo y el flujo de electrones en el circuito exterior, se concluye de acuerdo con Faraday que para depositar un peso equivalente de una sustancia (Peso molecular/ n° electrones) se deben pasar 96.496 ± 5 Coulombs de carga eléctrica; es decir, 1 Faraday.

Si se expresan los flujos másicos en términos de corriente eléctrica, se tiene que la densidad de corriente catódica es:

$$i_c = nFk_c C_O^s \left[\frac{\text{Ampere}}{\text{Área}} \right]$$

y la densidad de corriente anódica es:

$$i_a = nFk_a C_R^s \left[\frac{\text{Ampere}}{\text{Área}} \right]$$

Por lo tanto la densidad corriente neta se puede expresar como:

$$i_{neta} = nFk_c C_O^s - nFk_a C_R^s = i_c - i_a \left[\frac{\text{Ampere}}{\text{Área}} \right]$$

que puede ser medida fácilmente con un amperímetro.

Dependencia de k_c y k_a con el potencial (E)

Las constantes cinéticas de las reacciones electroquímicas dependen fuertemente del potencial aplicado.

Si se supone que los perfiles de energía libre a lo largo de las coordenadas de reacción tienen la forma general mostrada en la Figura N°1, en que las líneas continuas corresponden a un electrodo a potencial $E=0$ en una escala experimental adecuada, estado en el cual ΔG_{oc} y ΔG_{or} son las energías de activación de la reacción catódica y anódica respectivamente; un cambio en el potencial $E=E$ cambiará la energía relativa del electrón en el electrodo en

la cantidad $-nFE$ y por la tanto la curva correspondiente a $O + ne^-$ se desplazará hacia arriba o abajo en esa cantidad.

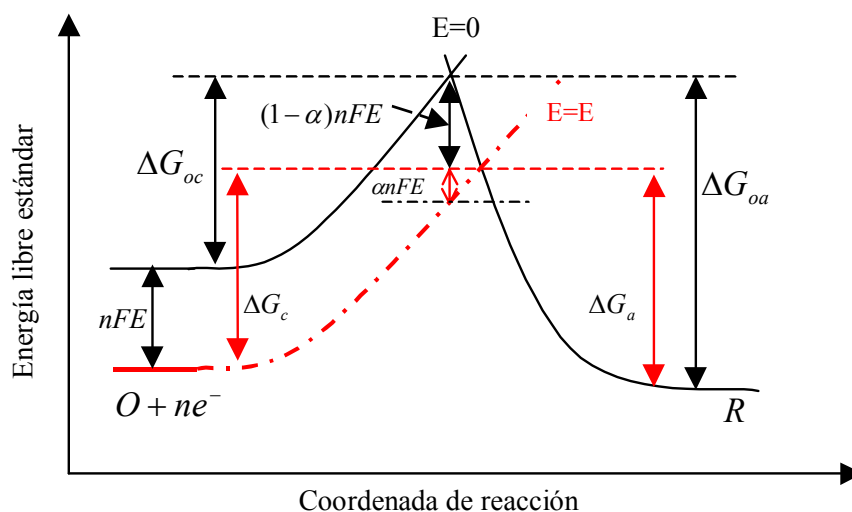


Figura N°1: Efecto de los cambios de potencial sobre la energía libre de activación para oxidación y reducción.

La línea punteada de la figura anterior representa el caso particular de aplicar un potencial positivo. En este caso la energía de activación catódica aumenta, siendo:

$$\Delta G_c = \Delta G_{oc} + \alpha nFE$$

y la energía de activación anódica disminuye a un valor de:

$$\Delta G_a = \Delta G_{oa} - (1 - \alpha)nFE$$

Si suponemos que las constantes cinéticas de la reacción (k_c y k_a) siguen un comportamiento tipo Arrhenius, de forma tal que pueden ser expresadas como:

$$k_c = A_c \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right) \quad \text{y} \quad k_a = A_a \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right)$$

Insertando la variación de energía libre, se tiene:

$$k_c = A_c \exp\left(-\frac{\Delta G_{oc}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right) \quad \text{y} \quad k_a = A_a \exp\left(-\frac{\Delta G_{oa}}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nFE}{RT}\right)$$

Los primeros dos factores de las expresiones anteriores forman un factor que es independiente de del potencial y que coinciden con la condición de equilibrio del sistema ($E=0$) en la escala usada. Si se designan por k_{oc} y k_{oa} , las expresiones anteriores quedan:

$$k_c = k_{oc} \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right) \quad y \quad k_a = k_{oa} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right)$$

Por lo tanto la densidad corriente neta del sistema puede ser expresada exactamente como:

$$i_{neta} = nFC_O^S k_{oc} \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right) - nFC_R^S k_{oa} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right) \quad \left[\frac{\text{Ampere}}{\text{Área}} \right]$$

llamada ecuación *Corriente-Potencial*.

Caso Especial: *Interface en equilibrio*

$C_O=C_R$ en el seno de la solución entonces $E=E^\circ$ (potencial estándar formal de la solución), se tiene que:

$$k_{oc} \exp\left(-\frac{\alpha nFE^\circ}{RT}\right) = k_{oa} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nFE^\circ}{RT}\right) = k_o$$

donde k_o es la constante cinética estándar y corresponde al valor k_c y k_a a E° . Usando lo anterior para sustituir k_{oc} y k_{oa} , se obtiene:

$$k_c = k_o \exp\left(-\frac{\alpha nF(E_{aplicado} - E^\circ)}{RT}\right) \quad y \quad k_a = k_o \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E_{aplicado} - E^\circ)}{RT}\right)$$

Insertando estas relaciones en la ecuación de densidad de corriente neta, se obtiene la relación *Corriente-Potencial* completa. Esto es:

$$I_{neta} = nFAk_o \left[C_O^S \exp\left(-\frac{\alpha nF(E_{aplicado} - E^\circ)}{RT}\right) - C_R^S \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E_{aplicado} - E^\circ)}{RT}\right) \right]$$

donde A [cm^2] es el área del electrodo (caso $A_{catódica}=A_{anódica}$)

Corriente de Intercambio

En el potencial de equilibrio $E=E_{equilibrio}$ la corriente neta es cero y además se cumple que $i_c=i_a$ y que la concentración en la superficie del electrodo es igual a la concentración en el seno de la solución.

Según la expresión anterior, se tiene:

$$nFAk_o C_O \exp\left[-\frac{\alpha nF(E_{equilibrio} - E^\circ)}{RT}\right] = nFAk_o C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF(E_{equilibrio} - E^\circ)}{RT}\right]$$

Si se tiene en consideración que en el equilibrio las concentraciones en la superficie del electrodo son iguales a las concentraciones del seno de la solución; se obtiene finalmente que:

$$\exp\left[\frac{nF(E_{\text{equilibrio}} - E^{\circ})}{RT}\right] = \frac{C_o}{C_R}$$

que es simplemente una forma exponencial de la ecuación de Nernst, deducida de la termodinámica.

$$E_{\text{equilibrio}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R}$$

Aún cuando en el equilibrio la corriente neta I es cero, se tiene en realidad un equilibrio de procesos faradaicos opuestos que pueden ser expresados en términos de la corriente de intercambio I_o , que es de igual magnitud que I_c e I_a .

Si se toma como base la expresión de la rama catódica; se puede escribir:

$$I_c = I_a = nFAk_o C_o \exp\left[-\frac{\alpha nF(E_{\text{equilibrio}} - E^{\circ})}{RT}\right]$$

Si se eleva a $-\alpha$ la ecuación de Nernst exponencial, se tiene:

$$\exp\left[-\frac{\alpha nF(E_{\text{equilibrio}} - E^{\circ})}{RT}\right] = \left(\frac{C_o}{C_R}\right)^{-\alpha}$$

Sustituyendo dos mas arriba se tiene:

$$I_o = I_c = I_a = nFAk_o C_o^{(1-\alpha)} C_R^{\alpha}$$

cuya ecuación muestra que la corriente de intercambio es proporcional a k_o y depende de las concentraciones de O y R.

Ecuación Corriente-Sobrepotencial.

Claramente es más conveniente expresar la relación Corriente-Potencial en función de I_o en vez de k_o y en términos de la desviación del potencial de equilibrio, es decir; el sobrepotencial ($\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}}$).

Dividiendo la ecuación de *Corriente-Potencial* por la corriente de intercambio, se tiene:

$$\frac{I_{neta}}{I_o} = \frac{C_o^S}{C_o^{(1-\alpha)} C_R^\alpha} \exp\left(-\frac{\alpha n F (E_{aplicado} - E^\circ)}{RT}\right) - \frac{C_R^S}{C_o^{(1-\alpha)} C_R^\alpha} \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F (E_{aplicado} - E^\circ)}{RT}\right)$$

que puede ser escrita como:

$$I_{neta} = I_o \left[\frac{C_o^S}{C_o} \exp\left(-\frac{\alpha n F (E_{aplicado} - E^\circ)}{RT}\right) - \frac{C_R^S}{C_R} \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F (E_{aplicado} - E^\circ)}{RT}\right) \right]$$

expresión conocida como ecuación Corriente-Sobrepotencial, la cual es la relación base para describir los diferentes casos de cinética electroquímica. La primera parte de esta expresión es la componente catódica de la corriente, mientras que el segundo término corresponde a la componente anódica.

La figura siguiente describe el comportamiento predicho por la ecuación anterior.

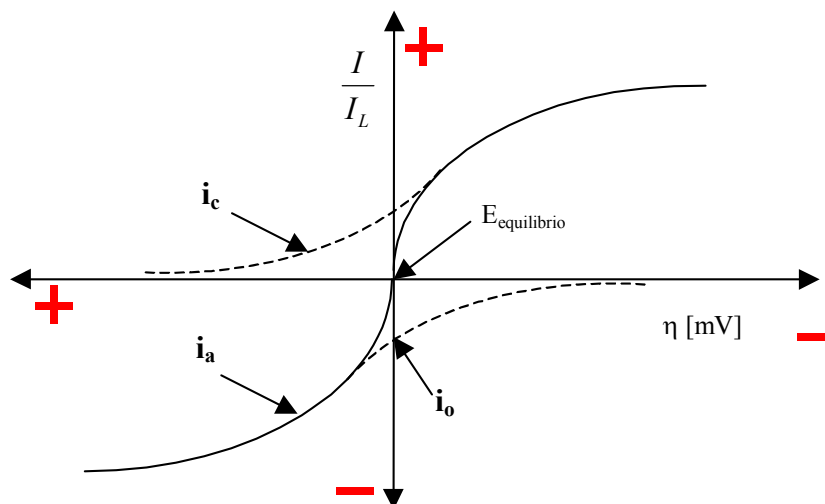


Figura N°2: Curvas corriente potencial para el sistema $O + ne^- \leftrightarrow R$ genérico.

En la figura anterior la línea continua corresponde a la corriente neta, mientras que las curvas punteadas corresponden a las corrientes parciales catódicas y anódicas. Para altos sobrepotenciales negativos el componente anódico es despreciable y la corriente catódica se confunde con la corriente total. Del mismo modo para altos sobrepotenciales anódicos la rama catódica se minimiza y la corriente anódica representa la corriente total. La magnitud de la corriente neta crece rápidamente en las cercanías de el potencial de equilibrio $E_{equilibrio}$ ya que predominan los factores exponenciales, mientras que para valores de η mayores, la corriente se nivela debido a la limitación por transferencia de masa. Los factores exponenciales están controlados por los cuocientes $\frac{C_o^S}{C_o}$ y $\frac{C_R^S}{C_R}$ manifestados por el suministro de reactantes.

A partir de la ecuación de Corriente-Sobrepotencial, se pueden inferir algunos casos especiales, tales como:

- **Caso en el cual no existe transferencia de masa.**

En el caso en que las soluciones están bien agitadas o la corriente neta es suficientemente baja como para que las concentraciones superficiales no difieran significativamente de las del seno de la solución, la ecuación Corriente-Sobrepotencial puede ser escrita EN términos de densidad de corriente de la manera siguiente:

$$i_{neta} = i_o \left[\exp\left(-\frac{\alpha n F (E_{aplicado} - E^o)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F (E_{aplicado} - E^o)}{RT}\right) \right]$$

Esta ecuación es conocida como la Ecuación de Butler-Volmer y se considera como una buena aproximación de la ecuación Corriente-Sobrepotencial siempre que $I \leq I_L$ (catódica o anódica según corresponda) en un 10%.

El efecto producido en la curva de polarización cuando no existe transferencia de masa al variar la corriente de intercambio, se muestra en las siguientes figuras:

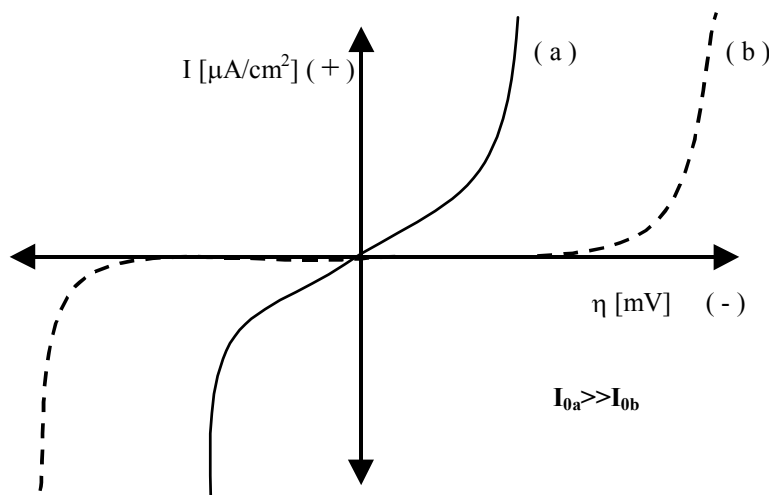


Figura N°3: Efecto de la densidad de corriente en el sobrepotencial de activación requerido para producir corrientes netas.

Se puede apreciar una importante relación entre corriente de intercambio y reversibilidad de la reacción electroquímica, cuando para pequeños cambios de potencial se puede obtener una alta densidad de corriente, se dice que la reacción es más reversible, por el contrario cuando las cinéticas son más lentas se necesitarán altos sobrepotenciales de activación para fijar una determinada corriente, hablamos en este caso reacción más irreversibles.

Para I_o altos (reacciones altamente reversibles), el sobrepotencial observado está asociado con los cambios de concentraciones de O y R en la superficie del electrodo; en este caso el

sobrepotencial se denomina sobrepotencial de concentración y puede ser visto como la energía de activación requerida para transferir masa a la tasa necesaria para mantener una corriente; si las concentraciones de O y R son comparables, el potencial de equilibrio de la reacción estará cerca del potencial estándar formal del electrodo (SHE) y las corrientes límites para las ramas anódicas y catódicas se alcanzarán en décimas de milivolts.

Por otro lado se puede tener el caso de corrientes de intercambio extremadamente pequeñas porque k_0 es muy bajo (curva b Figura N°3); en estas circunstancias no existe un flujo de corriente a menos que se imponga un sobrepotencial extremadamente alto. A sobrepotenciales extremos el proceso se puede acelerar lo suficiente como para que controle eventualmente la transferencia de masa y se alcance el plateau límite. Cuando se manifieste este efecto de la transferencia de masa habrá contribución de un sobrepotencial de concentración, pero la mayor parte del sobrepotencial estará ligado a la transferencia de carga. (ventaja industrial)

El efecto producido en la curva de polarización cuando no existe transferencia de masa al variar el parámetro α , se presenta a continuación:

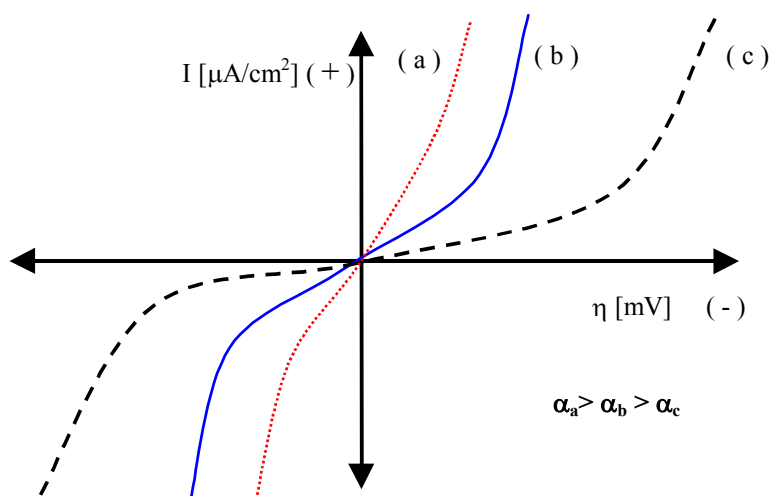


Figura N°4: Efecto del coeficiente de transferencia α sobre la simetría de las curvas corriente-sobrepotencial.

Se aprecia claramente que a mayores coeficientes de transferencia la reacción electroquímica se hace más reversible.

- Comportamiento lineal a bajos sobrepotenciales.

Para pequeños valores de x la función exponencial, e^x ; se puede aproximar por $1+x$, por lo tanto para valores de η suficientemente pequeños la ecuación Corriente-Sobrepotencial se puede escribir como:

$$I = I_o \left(-\frac{nF}{RT} \eta \right)$$

que muestra que la corriente neta varía linealmente con el sobrepotencial en potenciales cercanos al equilibrio. Esto corresponde a un comportamiento ohmico determinado por una resistencia a menudo definida como resistencia a la transferencia de carga, definida por:

$$R_{ic} = \frac{RT}{nFI_o}$$

este parámetro se puede evaluar directamente en ciertos experimentos y da una idea sobre la reversibilidad del proceso. Es claro que para altos valores de k_o , el valor de esta resistencia se aproxima a cero.

- **Comportamiento tipo Tafel para altos sobrepotenciales.**

Para valores altos de η (positivos o negativos) uno de los términos exponenciales de la ecuación de Butler-Volmer se hace despreciable; por ejemplo para altos sobrepotenciales catódicos:

$$\exp\left(-\frac{\alpha nF(E_{aplicado} - E^{\circ})}{RT}\right) \gg \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E_{aplicado} - E^{\circ})}{RT}\right)$$

y por lo tanto la ecuación se transforma en:

$$i = i_o \exp\left(-\frac{\alpha nF(E_{aplicado} - E^{\circ})}{RT}\right)$$

que puede ser escrita como:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln(i_o) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln(i)$$

Esto corresponde a un comportamiento similar descrito por Tafel en 1.905 en su ecuación:

$$\eta = a + b \ln(I)$$

Las constantes empíricas de la ecuación de Tafel se pueden ahora identificar de acuerdo a la anterior teoría como:

$$a = 2,303RT \log\left(\frac{i_o}{\alpha n F}\right) = 0,0592 \log\left(\frac{i_o}{\alpha n}\right) \quad (a \text{ 25}^\circ\text{C})$$

$$b = -2,303 \frac{RT}{\alpha n F} = -\frac{0,0592}{\alpha n} \quad (a \text{ 25}^\circ\text{C})$$

El comportamiento tipo Tafel se mantiene en el rango en que la reacción opuesta contribuye con menos del 1% de la corriente total, es decir:

$$\frac{\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)}{\exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right)} \leq 0,01$$

Esto a 25°C implica que: $|\eta| > \frac{0,118}{n}$ [Volts]

Una representación gráfica de las curvas de Tafel ($\log(i)$ vs η) es muy útil para evaluar los parámetros cinéticos de una reacción. En general se tiene una rama anódica con pendiente

$$(1-\alpha) \frac{nF}{2,303RT} \text{ y una rama catódica con pendiente } -\frac{\alpha nF}{2,303RT}.$$

La Figura N°5 siguiente es una representación gráfica de las curvas de Tafel.

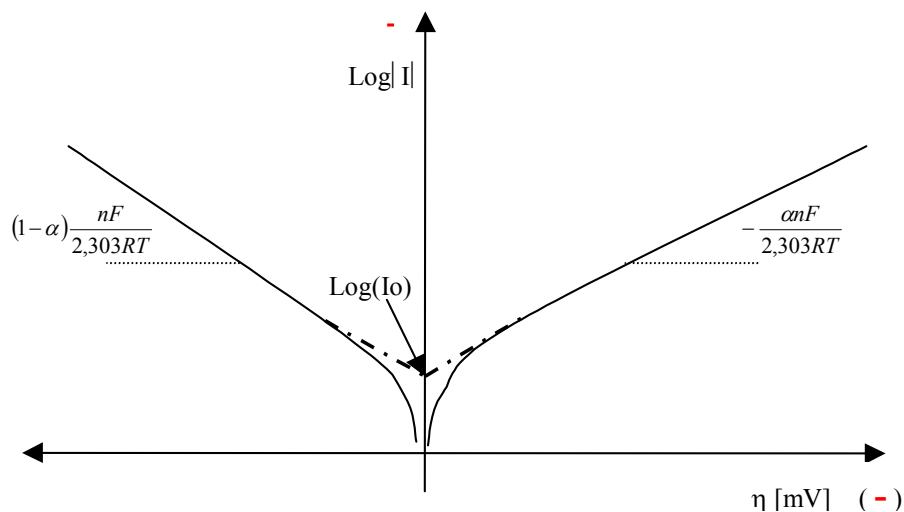


Figura N°5: Curvas para rama anódica y catódica de la curva corriente-sobrepotencial para $O + ne^- = R$ genérico.

Como se aprecia en la figura anterior la extrapolación de los dos segmentos lineales intercepta en el valor $\log(i_o)$ y con las pendientes se puede obtener el valor del parámetro α , si y sólo si; los datos experimentales de los cuales se dispone lo permiten.

Reacciones electroquímicas con transferencia de masa.

De acuerdo con la primera ley de Fick de la difusión la velocidad de transferencia de masa desde el seno de la solución hacia el electrodo (cátodo), está dada por:

$$v_o = m_o (C_o - C_o^S)$$

donde $m_o \propto \frac{D}{\delta}$ (coeficiente de difusión y espesor de la capa límite), siendo función por lo tanto de temperatura y la viscosidad del electrólito, del grado de agitación y velocidad del fluido, etc.

Además como $v_o = \frac{i}{nF}$ [mol de O/cm².tiempo]

De acuerdo con la ecuación de Fick, la máxima velocidad de difusión ocurre cuando C_o^S es cero, es decir; en condición de corriente límite cuando la cinética de la reacción es controlada por transferencia de masa, con lo cual:

$$i_L = nFm_o C_o \Rightarrow m_o = \frac{i_L}{nFC_o}$$

reemplazando m_o y v_o en la ecuación xx, se tiene:

$$\frac{C_o^S}{C_o} = 1 - \frac{i}{i_{LC}}$$

Análogamente para el proceso anódico se obtiene:

$$\frac{C_R^S}{C_R} = 1 - \frac{i}{i_{La}}$$

Si se toma la rama catódica de la ecuación de Butler-Volmer; se tiene:

$$\frac{i}{i_o} = \left(1 - \frac{i}{i_{LC}}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right)$$

o equivalentemente:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_o - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{LC}}\right)$$

conocida como ecuación de Tafel +Transferencia de masa.

Caso cinéticas muy rápidas.

De acuerdo con la ecuación de Butler-Volmer:

$$i_{neta} = i_o \left[\exp\left(-\frac{\alpha nF(E_{aplicado} - E^\circ)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E_{aplicado} - E^\circ)}{RT}\right) \right]$$

cuando la corriente de intercambio es muy grande, el término $\frac{i}{i_o}$ es aproximadamente cero, con lo cual se obtiene que:

$$\frac{C_O^S}{C_R^S} = \frac{C_O}{C_R} \exp\left(-\frac{nF}{RT} \eta\right)$$

y según la ecuación de Nernst:

$$\frac{C_O}{C_R} = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{equilibrio} - E^\circ)\right)$$

reemplazando se llega finalmente a una expresión para calcular el cociente de las concentraciones en la superficie del electrodo, quedando finalmente como sigue:

$$E_{aplicado} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^S}{C_R^S}$$

Para cinéticas muy rápidas existen tres casos de interés.

1. Concentración inicial del compuesto que se reduce aproximadamente cero.
2. O y R presentes en el sistema.
3. R insolubles (deposición electroquímica).

REFERENCIAS

- Bard Allen y Faulkner Larry, Electrochemical methods. Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, EE.UU, (1980).
- Bockris J. O'.M. and Reddy A.K.M-, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Kluwer, (1998), pag 947-948.
- Habashi, Fathi, A textbook of Hydrometallurgy, Department of Mining & Metallurgy, Laval University, Québec City, Canada, (1993).