

Módulo 2

Fundamento electroquímico, un repaso

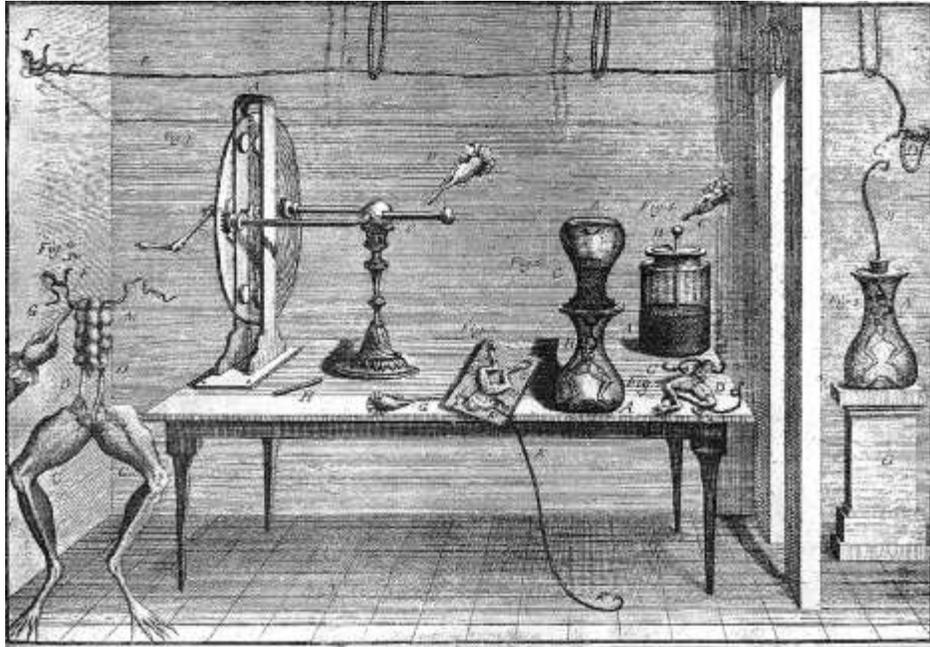
Referencias bibliográficas

- Electroquímica Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario, Villullas, H., Ticianelli, E., Macagno, V. , González, E., Ed. Universidad Nacional de Córdoba, 2000
- Electrochemical Engineering Science and Technology in Chemical and Other Industries, H. Wend and G. Kreysa, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1999. Capítulos 2, 3 y 4

<https://link-springer-com.proxy.timbo.org.uy:88/content/pdf/10.1007%2F978-3-662-03851-2.pdf>

- Electroquímica Fundamental, Dr. Fernando Zinola, Laboratorio de Electroquímica Fundamental FACULTAD DE CIENCIAS UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA Montevideo –Ed. Dirac, 2009

Electroquímica: ciencia de las interfases electrificadas



Luigi Galvani *De Viribus Electricitatis in Motu Musculari Commentarius*



Alessandro Volta *De vi attractiva ignis electrici ac phaenomenis inde pendentibus*

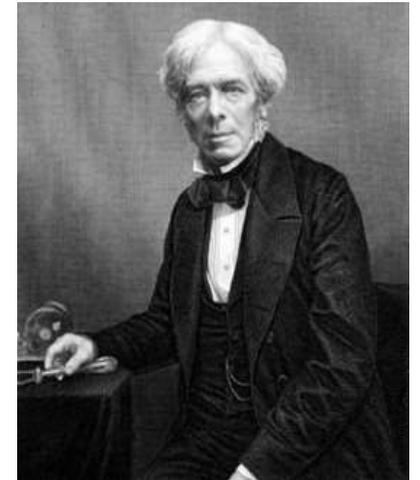
- ▶ **Michael Faraday** fue un físico y químico inglés (22 Setiembre 1791 – 25 Agosto 1867).
- ▶ Contribuyó al campo del electromagnetismo y la electroquímica, desarrollando el primer motor de inducción eléctrica y el método conocido como “**electrólisis**”, además de descubrir varios elementos y compuestos.



Los seis Principios de Faraday

De la obra *Improvement of the mind –La mejora de la mente –* escrita por Isaac Watts, Michel Faraday adquiere seis principios que rigen su disciplina científica:

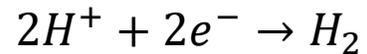
- ▶ Llevar siempre consigo un pequeño bloc con el fin de tomar notas en cualquier momento
- ▶ Mantener abundante correspondencia
- ▶ Tener colaboradores con el fin de intercambiar ideas
- ▶ Evitar las controversias
- ▶ Verificar todo lo que se nos dice
- ▶ No generalizar precipitadamente, hablar y escribir de la forma más precisa posible



- ▶ El pasaje de una corriente eléctrica desde un conductor metálico hacia un conductor electrolítico, o viceversa, estará siempre acompañada de una reacción electroquímica
- ▶ La magnitud del efecto, en equivalentes químicos, es la misma en la superficie metálica como en el electrolito y está determinada por la cantidad de electrones involucrada

Velocidad de reacción en electroquímica

- ▶ La **velocidad de una reacción electroquímica, r** , se define como el número de moles de sustancia electroreducida o electrooxidada por unidad de tiempo y *por unidad de área de electrodo*



$$r_{H_2} = -\frac{r_{H^+}}{2}$$

Densidad de corriente

$$m = \frac{Eq.I.t}{F\phi}$$

I :	e corriente en el electrodo
Eq :	masa equivalente
Signo de I :	positiva si el metal se disuelve
ϕ :	eficiencia de corriente
F :	Ne

Pasaje de corriente en la celda origina:

- ▶ Reacciones en los electrodos
- ▶ Movimientos de especies en el electrolito
- ▶ Fenómeno de polarización

Estado de equilibrio entre dos fases

Potencial químico

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial x_l} \right)_{x_{i \neq l}, T, P}$$

Potencial electroquímico

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$$

Se incluyen componentes de trabajo eléctrico, debido a la presencia de campos eléctricos entre las interfaces
Para la unión de dos fases alfa y beta en equilibrio:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_i^\alpha &= \bar{\mu}_i^\beta \\ \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha &= \mu_i^\beta + z_i F \varphi^\beta \end{aligned}$$

Diferencia de potencial

$$\Delta \varphi = \varphi^\alpha - \varphi^\beta = \frac{\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha}{z_i F}$$

Para soluciones ideales

$$\mu_l = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Para soluciones no ideales

$$\mu_l = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$a_i = \gamma_i x_i$$

Soluciones diluidas

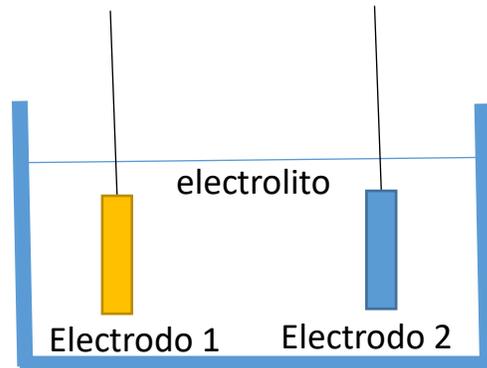
$$\log \gamma_i = -A\sqrt{x_i}$$

$M(\text{electrodo}) \leftrightarrow M^{z^+}(\text{solución})$

$$\Delta\varphi = \varphi^S - \varphi^{\text{metal}} = \frac{\mu_M^{\text{metal}} - \mu_M^S}{z_i F} = \frac{\mu_M^{0,\text{metal}} - \mu_M^{0,S}}{z_i F} - \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 - \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 - \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$



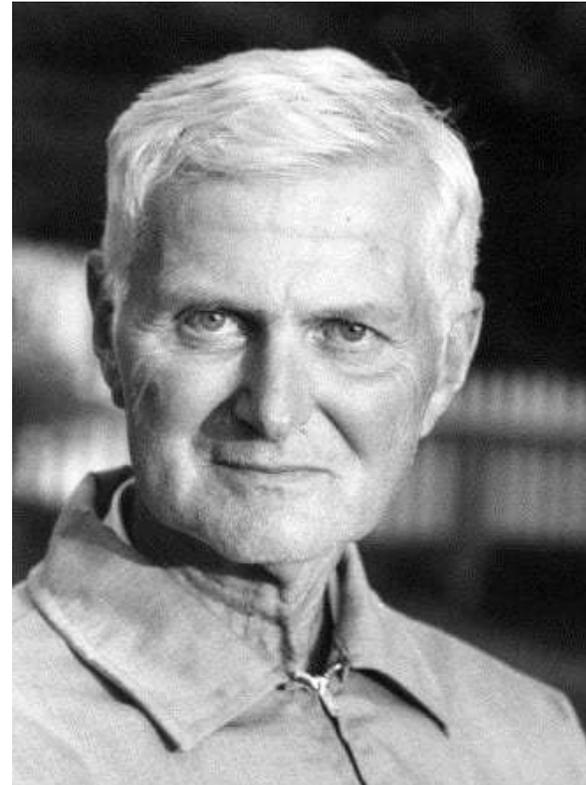
$$E = \Delta\varphi(\text{derecha}) - \Delta\varphi(\text{izquierda})$$

Expresado en forma general:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a^\nu(\text{productos})}{\prod a^\nu(\text{reactivos})}$$

Procesos electroquímicos industriales

Existe una gran cantidad de procesos industriales que son llevados a cabo por procedimientos electroquímicos

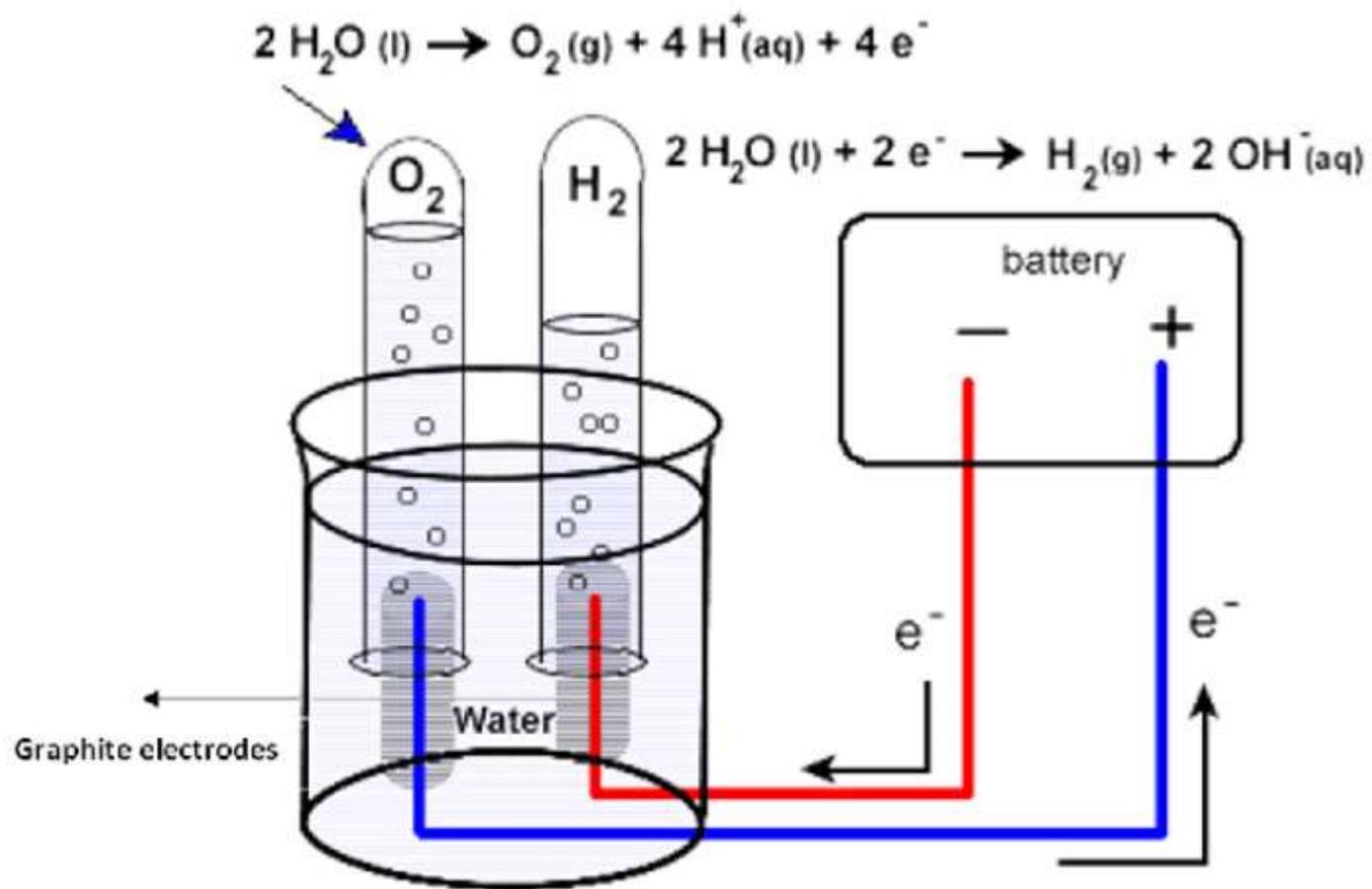


Carl Wagner

Ejemplos de procesos electroquímicos industriales

- Electrólisis de agua para producción de hidrógeno
- Electrólisis de salmuera para producción de cloro/soda
- Electrólisis de acrilonitrilo para producción de adiponitrilo
- Electrodeposición
- Producción de metales
- Tratamiento de efluentes
- Corrosión

Producción de H₂ por electrólisis de agua

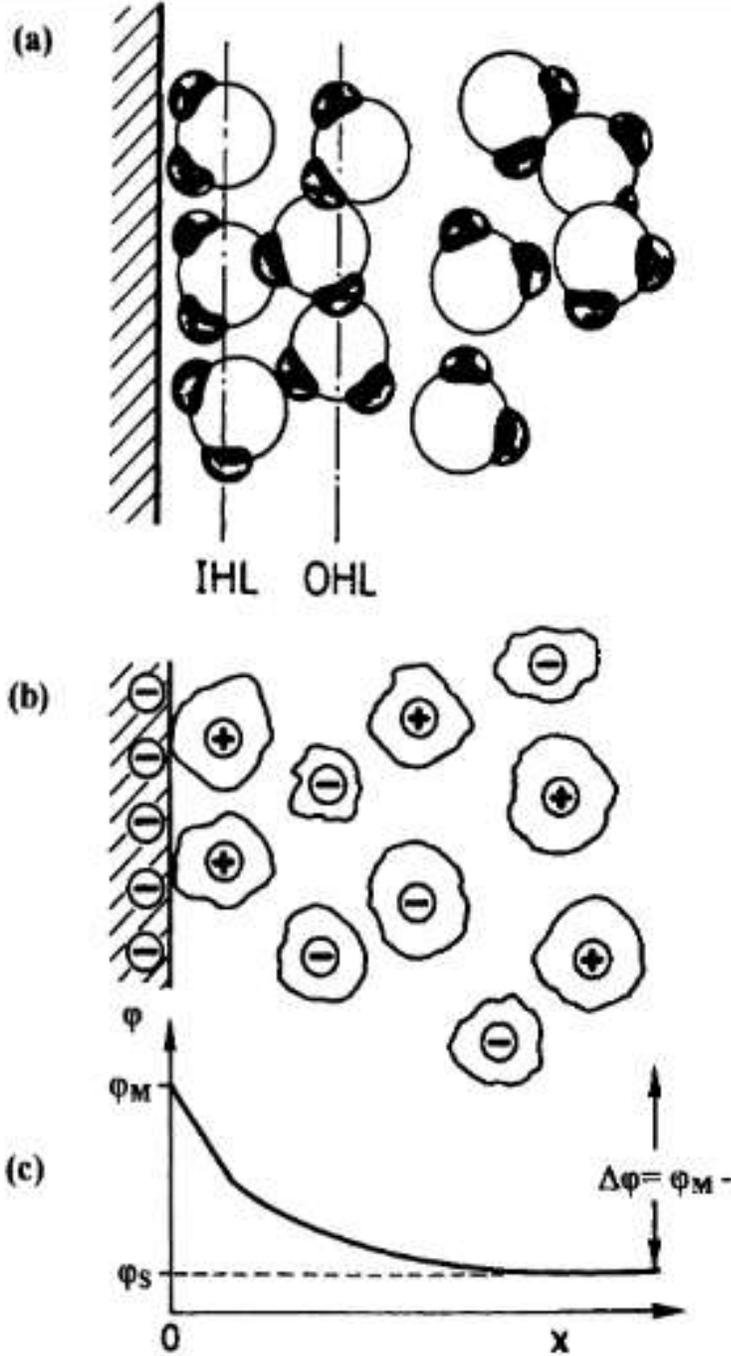


Cinética electroquímica

Cualquiera sea el sistema electroquímico considerado (productor de sustancia, productor de energía o corrosivo), la circulación de corriente da lugar a una velocidad de reacción no nula, y el estudio del sistema ya no se puede realizar exclusivamente desde el punto de vista *termodinámico*.

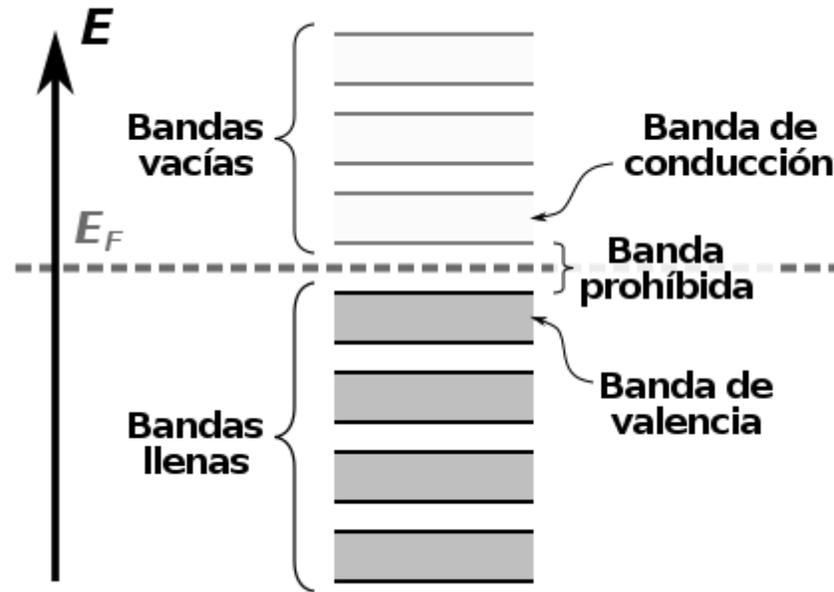
- ▶ El análisis debe ser *cinético*
 - ▶ la *mecánica cuántica* (transferencia del electrón)
 - ▶ *transferencia de materia* (mecanismos de transporte de sustancia desde el seno de la disolución al electrodo y del electrodo a la solución)
 - ▶ *electroquímica interfacial* (adsorción de las partículas reaccionantes en el proceso de electrodo)
 - ▶ *fisicoquímica de las superficies* (estructura cristalográfica de la superficie y sus propiedades)

Doble capa electroquímica



Movimiento de cargas

En el conductor eléctrico (metales y semiconductores)



Movimiento de cargas

En el conductor eléctrico (metales y semiconductores)

En la solución

Difusión

transporte de materia resultado de diferencias de potencial químico de un componente en el electrolito

Convección

Resultado de acción mecánica producido por una fuerza interior o exterior al electrolito: fuerzas mecánicas (convección forzada), gradientes de densidad (convección natural)

Migración

Transporte de masa y carga debido a la acción de un campo eléctrico

Sobrepotenciales: una consecuencia de la transferencia neta de carga

- ▶ Sistema en equilibrio: la diferencia de potencial puede ser predicha a partir de sus propiedades termodinámicas
- ▶ Cuando a través de las interfases comienza a producirse una transferencia neta de carga, el sistema se aparta del equilibrio y comienzan a ocurrir fenómenos irreversibles
- ▶ La diferencia de potencial en las interfases se aparta de su valor reversible (o más generalmente de corriente nula, ec. de Nernst) y las interfases se polarizan

Mecanismos de Reacción – Etapa determinante de la velocidad

Por tanto, hay fenómenos involucrados de:

- ▶ transferencia de carga (t_c)
- ▶ transferencia de materia (t_m) hacia y desde el electrodo
- ▶ reacciones químicas (r_{qh}) anteriores o posteriores a la transferencia de carga
- ▶ “fenómenos de superficie” (sup), que incluye fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, formación de burbujas en el desprendimiento en un gas

Cada una de estas etapas puede dar lugar a un sobrepotencial (η), originado de la irreversibilidad de la etapa considerada

$$\eta_{total} = \eta_{tc} + \eta_{tm} + \eta_{r_{qh}} + \eta_{sup}$$

Sobrepotencial

- ▶ diferencia entre la diferencia de potencial en la interfase cuando por ella circula corriente de densidad j , y la diferencia de potencial en la interfase cuando no pasa corriente

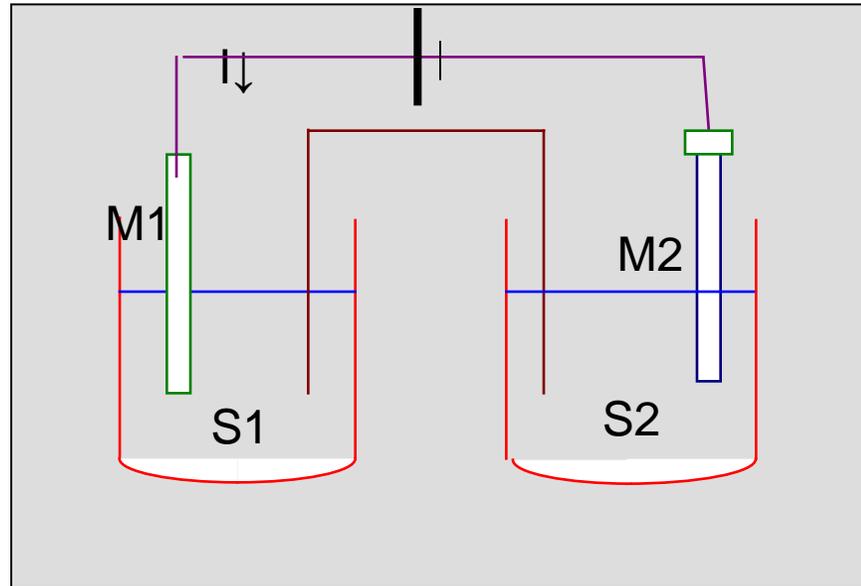
η =potencial-potencial de equilibrio

$$\eta = \overline{\mu_j} - \overline{\mu_{j=0}}$$

Diferencia de potencial fuera de equilibrio

Debido a las irreversibilidades, la **diferencia de potencial aplicada (V)**, en electrólisis:

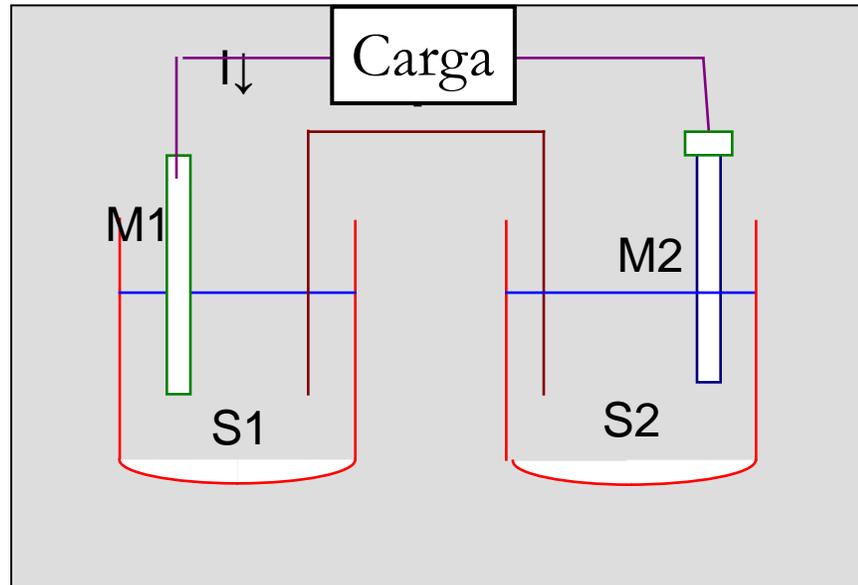
$$V = (E_{\text{ánodo-ref}})_{j=0} - (E_{\text{cátodo-ref}})_{j=0} + \eta_{\text{ánodo}} + |\eta_{\text{cátodo}}| + RI$$



Diferencia de potencial fuera de equilibrio

Debido a las irreversibilidades, la **diferencia de potencial obtenido (V) en una pila**

$$V = (E_{\text{cátodo-ref}})_{j=0} - (E_{\text{ánodo-ref}})_{j=0} - \eta_{\text{ánodo}} - |\eta_{\text{cátodo}}| - RI$$



Diferencia de potencial fuera de equilibrio

Diferencia de potencial en Corrosión

$$V = 0 = (E_{\text{cátodo-ref}})_{j=0} - (E_{\text{ánodo-ref}})_{j=0} - \eta_{\text{ánodo}} - |\eta_{\text{cátodo}}| - RI$$

Potenciales correspondientes a las reacciones de electroreducción y electrooxidación (**respecto a la misma referencia**)

Mecanismos de Reacción – Etapa determinante de la velocidad

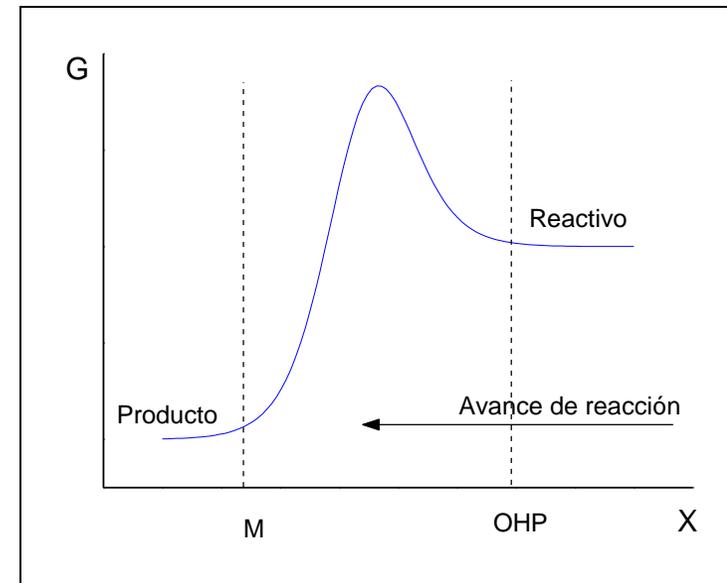
- ❖ En estado estacionario, todas las etapas en serie deben ocurrir a igual velocidad. La velocidad del proceso global estará determinada por la etapa más lenta: etapa determinante de la velocidad o etapa de control
- ❖ Dos o más etapas cuyas velocidades sean comparables: control mixto
- ❖ Si una etapa de la reacción es más rápida que las demás (por lo tanto, que el proceso global), se puede considerar que ésta se encuentra en equilibrio
- ❖ Cuando un proceso está controlado por una única etapa (o mayoritariamente ésa), el sobrepotencial total quedará determinado por el de esa etapa únicamente

Sobrepotencial de Transferencia de Carga

Velocidad de reacción bajo campo eléctrico nulo

Si la reacción que tiene lugar en la interfase ocurriera en ausencia de campo eléctrico, es decir si fuera una reacción química, su velocidad estaría dada por la expresión

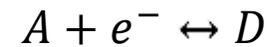
$$v_{química} = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_q^\#}{RT}\right) \prod_i^n a_i^P$$



Sobrepotencial de Transferencia de Carga

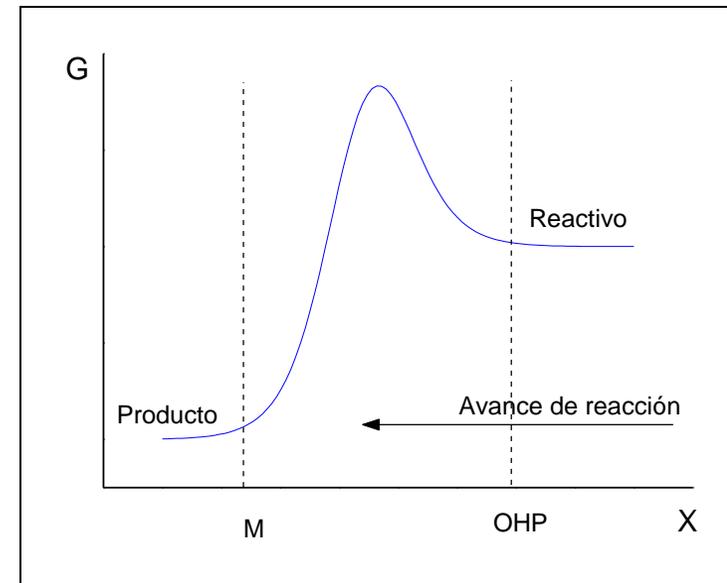
Velocidad de reacción bajo campo eléctrico nulo

- ▶ Si la reacción es de orden 1



$$v_{red} = a_A \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^\#}{RT}\right)$$

$$v_{ox} = a_D \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^\#}{RT}\right)$$



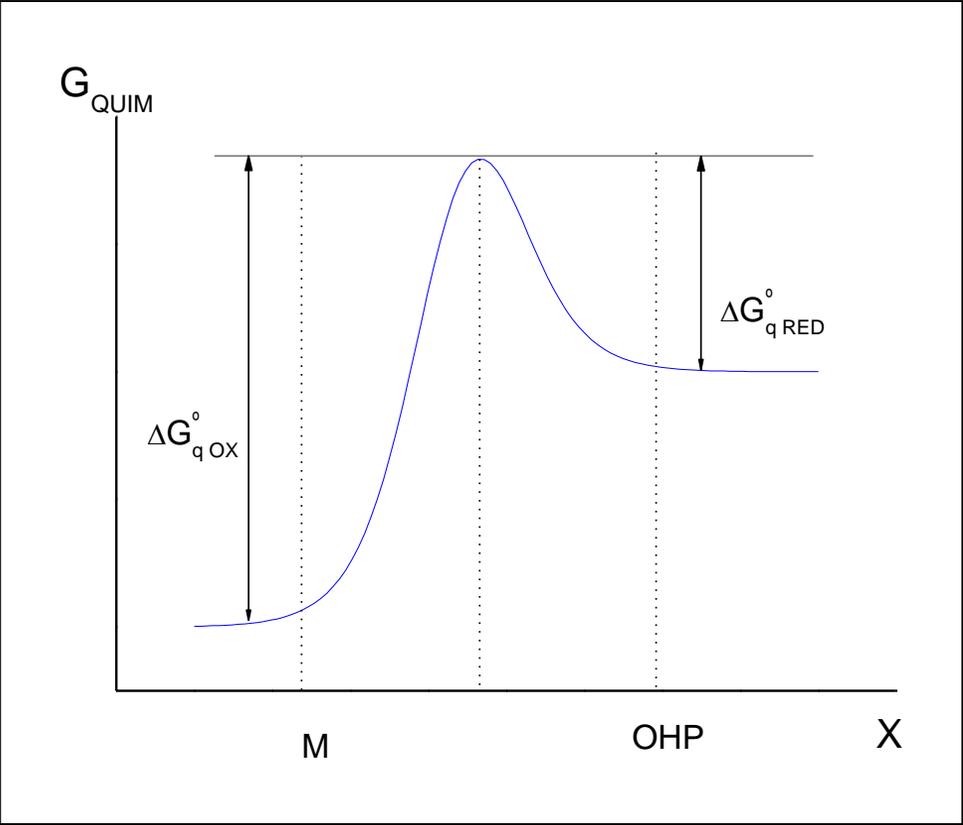
Sobrepotencial de Transferencia de Carga

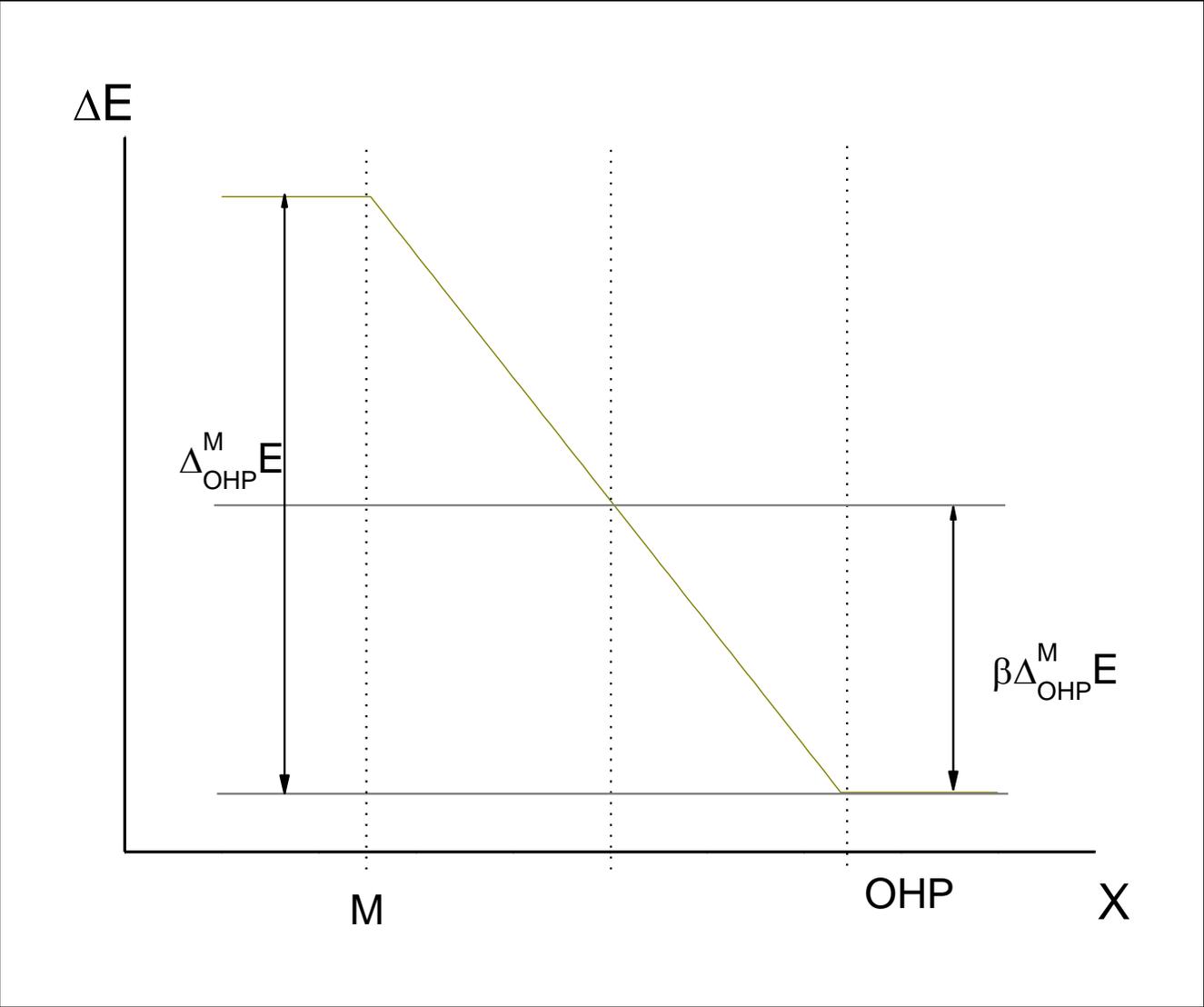
Influencia del campo eléctrico

- ▶ Cuando las fases metal y disolución se ponen en contacto, se produce una redistribución de partículas en la interfase que origina una diferencia de potencial
- ▶ Se genera una separación de cargas (se origina un campo eléctrico)

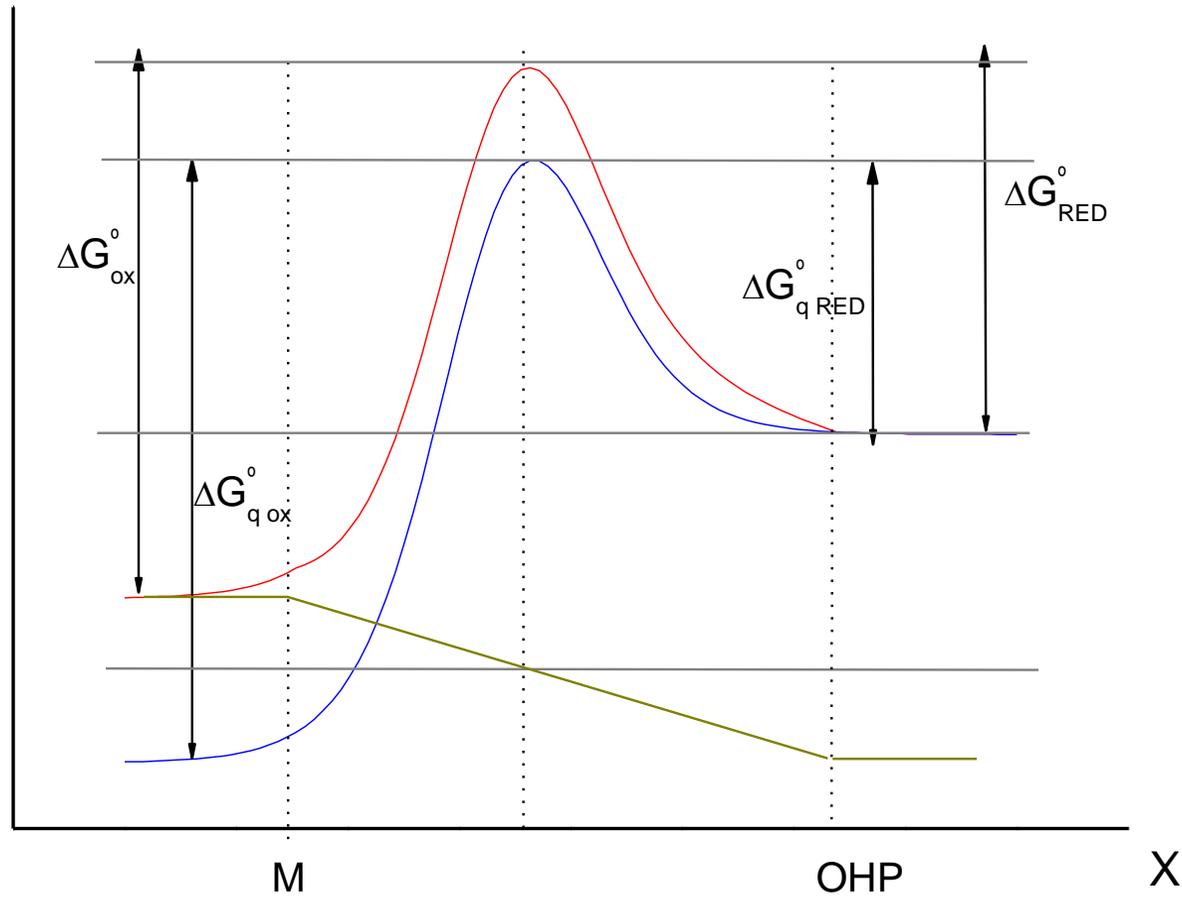
La existencia de un campo eléctrico influye en la velocidad de reacciones que implican transferencia de carga

- ▶ Si en la interfase se produce espontáneamente la reacción:
 $A + e^- \rightleftharpoons D$ en que la reacción neta es una electroreducción, el metal se carga positivamente (defecto de electrones)
- ▶ En presencia de un campo eléctrico, la energía involucrada en la reacción electroquímica debe incluir un trabajo eléctrico





Gelectroq



Sobrepotencial de Transferencia de Carga

Influencia del campo eléctrico

- ▶ En la posición que corresponde al máximo de la energía química, la diferencia de potencial es una fracción β de la diferencia de potencial total
- ▶ El factor β se denomina **factor de simetría**, y se define como el cociente entre la distancia que recorre el ión desde el OHP hasta el máximo de la curva de energía y la distancia total del OHP al metal
 - Para un mol de iones reaccionantes la energía eléctrica vale nFE
 - La energía libre de activación electroquímica para la reacción directa (electroreducción)

$$\Delta G_{red}^{\#} = \Delta G_q^{\#} + \beta nFE$$

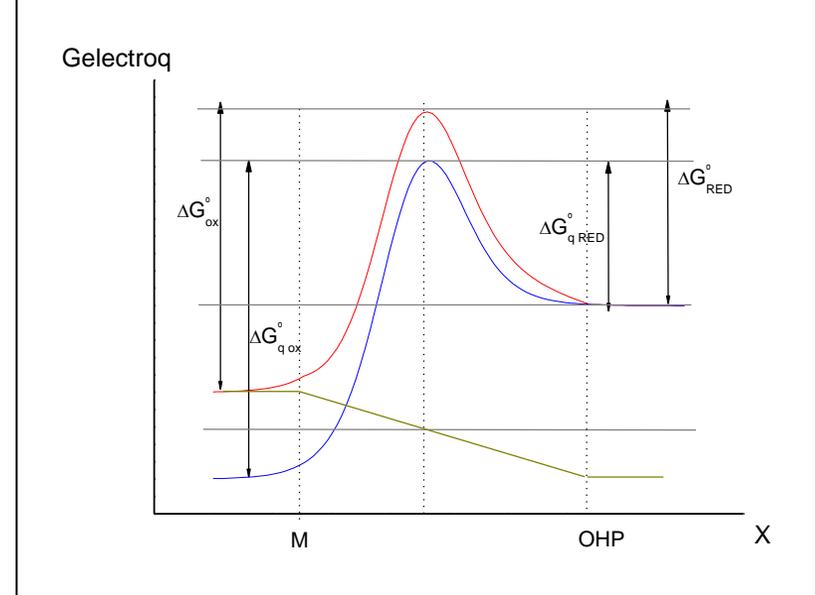
$$E = \Delta\varphi$$

$$\beta = \frac{\Delta G_{red}^{\#} - \Delta G_q^{\#}}{nFE} = \frac{\text{cambio energía activación}}{\text{cambio energía eléctrica}}$$

Sobrepotencial de Transferencia de Carga

Influencia del campo eléctrico

Para la reacción inversa:



$$\Delta G_{ox}^\# = \Delta G_q^\# + (1 - \beta)nF\Delta\varphi$$

Sobrepotencial de Transferencia de Carga

Influencia del campo eléctrico

- y por tanto las ecuaciones anteriores de cambio de energía para reducción y oxidación se expresan como:

$$\Delta G_{red}^{\#} = \Delta G_q^{\#} + \beta nFE$$

$$\Delta G_{ox}^{\#} = \Delta G_q^{\#} + (1 - \beta)nFE$$

- Recordamos que: la velocidad de reacción para la reacción electroquímica la podemos expresar (Arrhenius):

$$v_{red} = a_A \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^{\#}}{RT}\right)$$

$$v_{ox} = a_D \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^{\#}}{RT}\right)$$

Sobrepotencial de Transferencia de Carga

Influencia del campo eléctrico

- ▶ Sustituyendo el cambio de energía libre de reducción:

$$v_{red} = a_A \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_q^\#}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\beta nFE}{RT}\right)$$

$$v_{ox} = a_D \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_q^\#}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\beta)nFE}{RT}\right)$$

- ▶ Constante específica de la reacción química (independiente del potencial)

$$v_{red} = a_A k_{red} \exp\left(\frac{-\beta nFE}{RT}\right)$$

$$v_{ox} = a_D k_{ox} \exp\left(\frac{(1-\beta)nFE}{RT}\right)$$

- ▶ La velocidad la podemos expresar como densidad de corriente:

$$j_{red} = nF a_A k_{red} \exp\left(\frac{-\beta nFE}{RT}\right)$$

$$j_{ox} = nF a_D k_{ox} \exp\left(\frac{(1-\beta)nFE}{RT}\right)$$

Densidad de corriente en el equilibrio

Cuando no existe una fuente o sumidero exterior de electrones la interfase alcanza una situación de equilibrio, donde las reacciones electroquímicas de electroreducción y electrooxidación ocurren a igual velocidad

$$j_{red} = -j_{ox} \equiv j_0$$

Esta densidad de corriente es un vector que tiene el mismo valor pero sentidos opuestos. La misma se denomina densidad de corriente de intercambio **j_0**

$$j_0 = nFk_{red}a_A \exp\left(\frac{-\beta nFE_{j=0}}{RT}\right) = nFa_Dk_{ox} \exp\left(\frac{(1-\beta)nFE_{j=0}}{RT}\right)$$

Densidad de corriente en el equilibrio

Las densidades de corriente de intercambio reflejan las propiedades cinéticas de un sistema, varía de una reacción a otra y de un material electródico a otro, incluso en varios órdenes de magnitud.

A 25 °C:

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

Densidad de corriente fuera del equilibrio

Cuando en el electrodo se produce un flujo neto de carga las densidades de corriente de electroreducción y electrooxidación son diferentes, la interfase se encuentra fuera del equilibrio

j , la densidad de corriente neta será: $j = j_{ox} - |j_{red}|$

Donde, por convención:

$j > 0$ para una reacción anódica (oxidación neta)

$j < 0$ para una reacción catódica (reducción neta)

$$j = nF a_D k_{ox} \exp\left(\frac{(1 - \beta)nFE}{RT}\right) - nF a_A k_{red} \exp\left(\frac{-\beta nFE}{RT}\right)$$

Densidad de corriente fuera del equilibrio

E es la diferencia de potencial cuando la densidad de corriente es j

La diferencia respecto al potencial de equilibrio se denomina *sobrepotencial*:

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

Expresando E_j como la suma de sobrepotencial y potencial de equilibrio en la expresión de densidad de corriente:

$$j = \underbrace{nF a_D k_{ox} \exp\left(\frac{(1 - \beta)nFE_{j=0}}{RT}\right)}_{j_0} \exp\left(\frac{(1 - \beta)nF\eta}{RT}\right) - \underbrace{nF a_A k_{red} \exp\left(\frac{-\beta nFE_{j=0}}{RT}\right)}_{j_0} \exp\left(\frac{-\beta nF\eta}{RT}\right)$$

Control por transferencia de carga

Relación entre la densidad de corriente circulante y el sobrepotencial

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

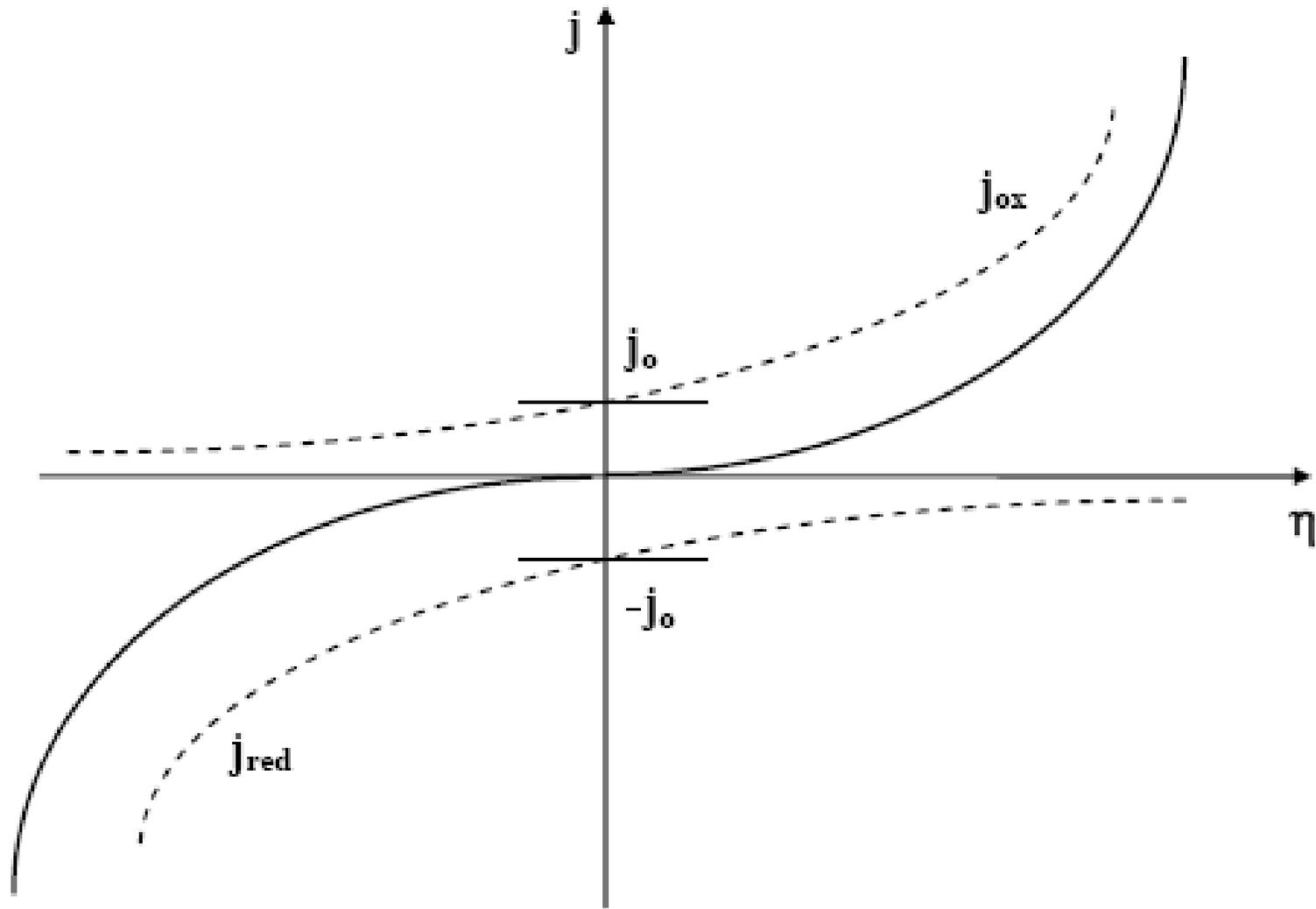
β : *factor de simetría*

Ecuación de Butler – Volmer, conocida como la ecuación fundamental de la Electrónica
Reacción elemental, control por TC, transferencia de un único electrón

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

α : *coeficiente de transferencia de carga*

Dependencia de la corriente con el potencial



CORRIENTE NETA CERO

$$j_o = nFk_{red}a_A \exp\left(\frac{-\beta nFE_{j=0}}{RT}\right) = nFa_Dk_{ox} \exp\left(\frac{(1-\beta)nFE_{j=0}}{RT}\right)$$

Rearreglando la ecuación anterior se puede escribir en función de las actividades por unidad de volumen, incluyendo en k_0 la constante de conversión.

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

Cuando se toman actividades unidad se cumple:

$$E_{j=0}^0 = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{k_{red}}{k_{ox}}\right)$$

Por lo que sustituyendo en la expresión anterior se obtiene una ley equivalente a Nernst:

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

CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER

Bajos sobrepotenciales

Cuando los sobrepotenciales son pequeños ($\eta < 10$ mV para intercambio de 1 e) se puede hacer la aproximación:

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

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

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

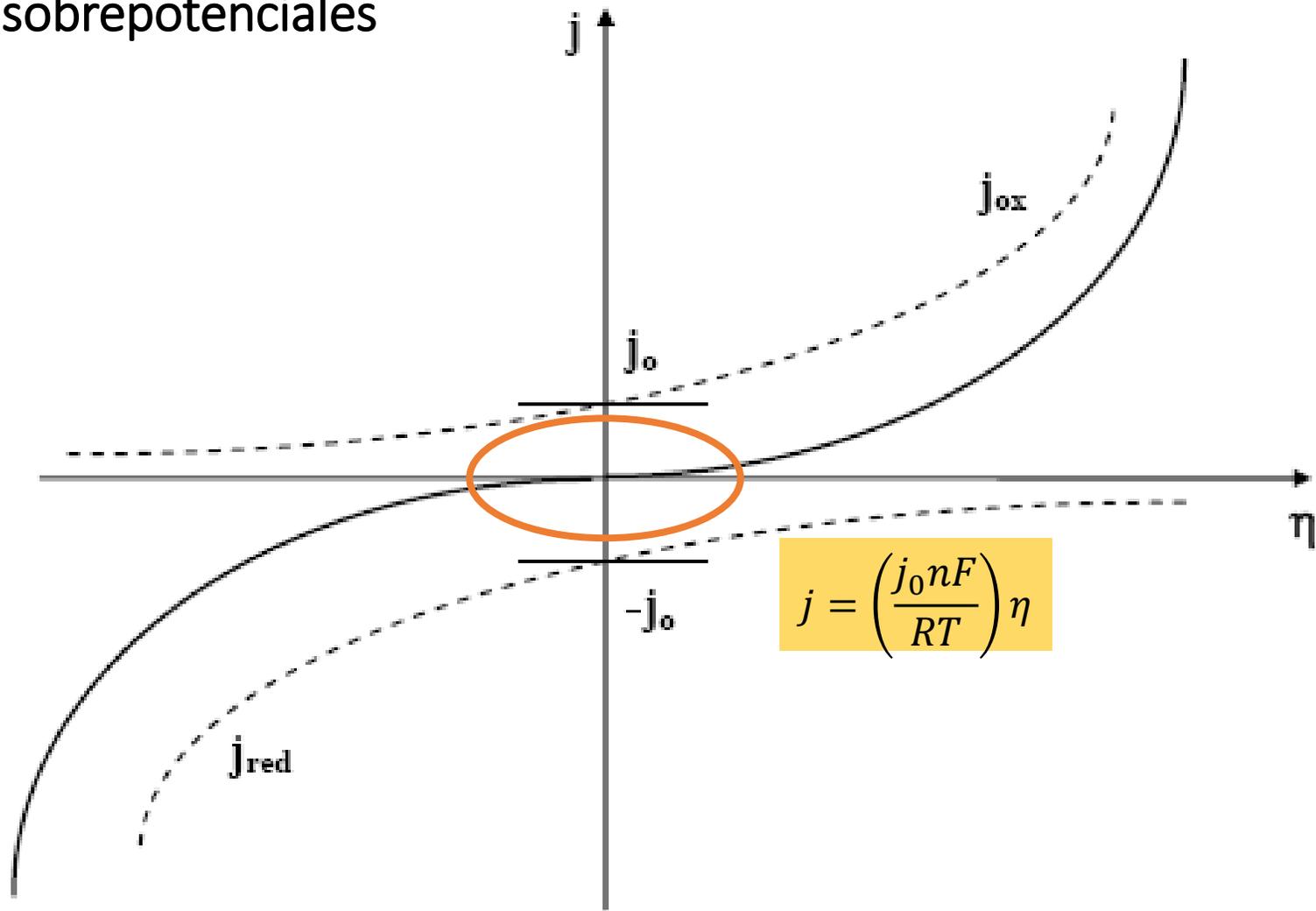
$$j = \left(\frac{j_0 nF}{RT} \right) \eta$$

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

resistencia a la
transferencia de carga

CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER

“Bajos” sobrepotenciales



CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER

Altos sobrepotenciales

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

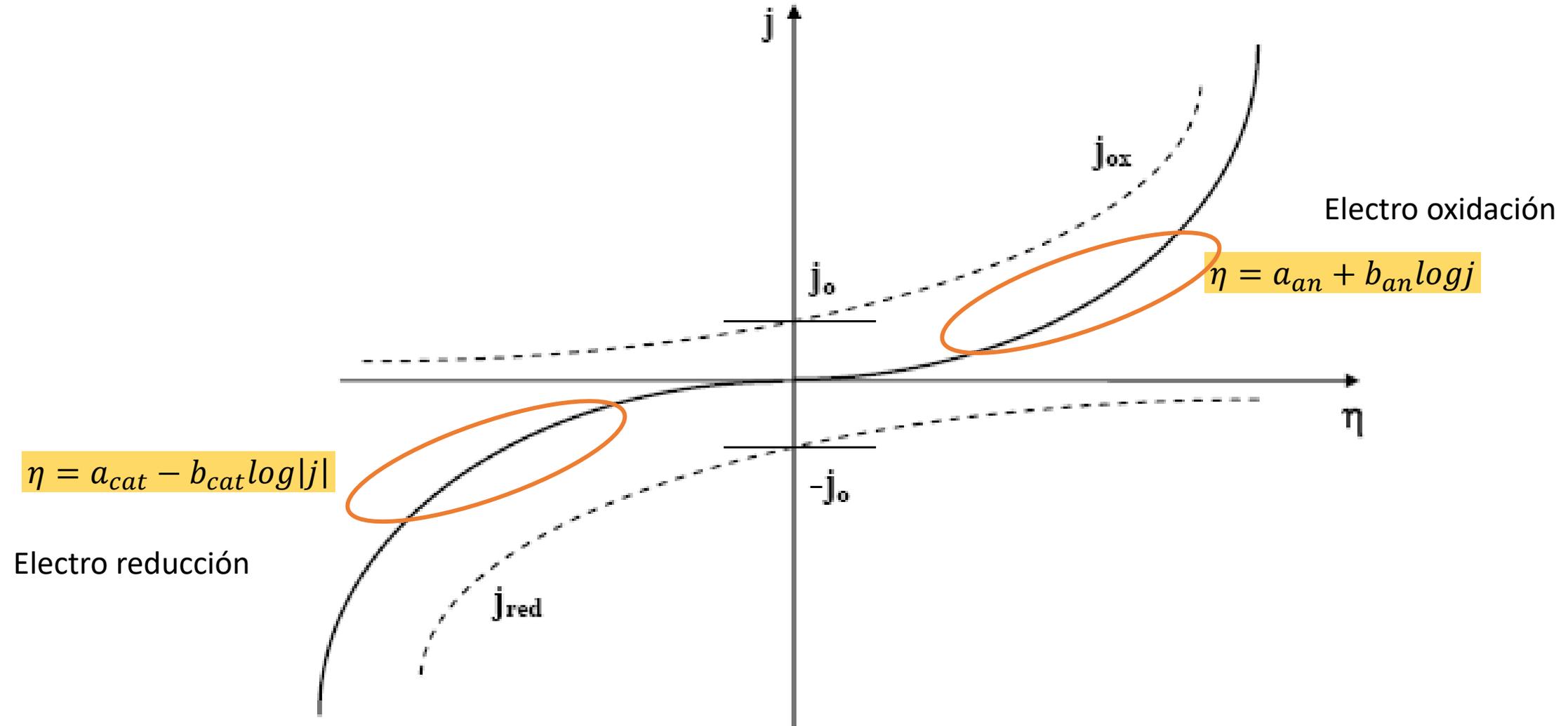
$$j = j_0 \left(\exp \left(\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right) \right)$$

$$\eta = a_{an} + b_{an} \log j \quad \text{Electro oxidación}$$

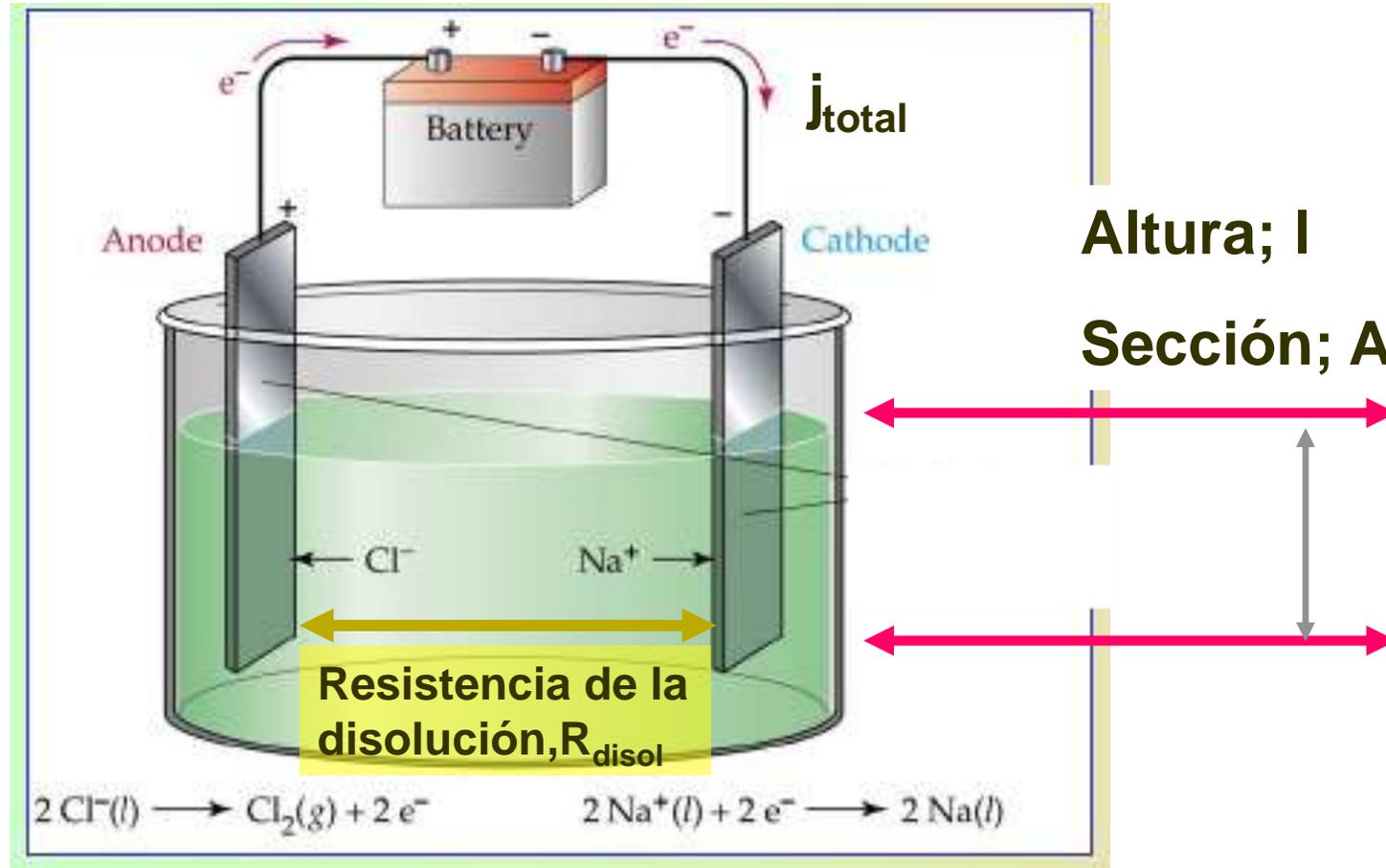
$$\eta = a_{cat} - b_{cat} \log |j| \quad \text{Electro reducción}$$

CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER

“Altos” sobrepotenciales



SOBREPOTENCIAL POR CAIDA OHMICA



$$\eta_{ohmico} = RIA$$

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Minimizar distancia entre electrodos

Aumentando la temperatura

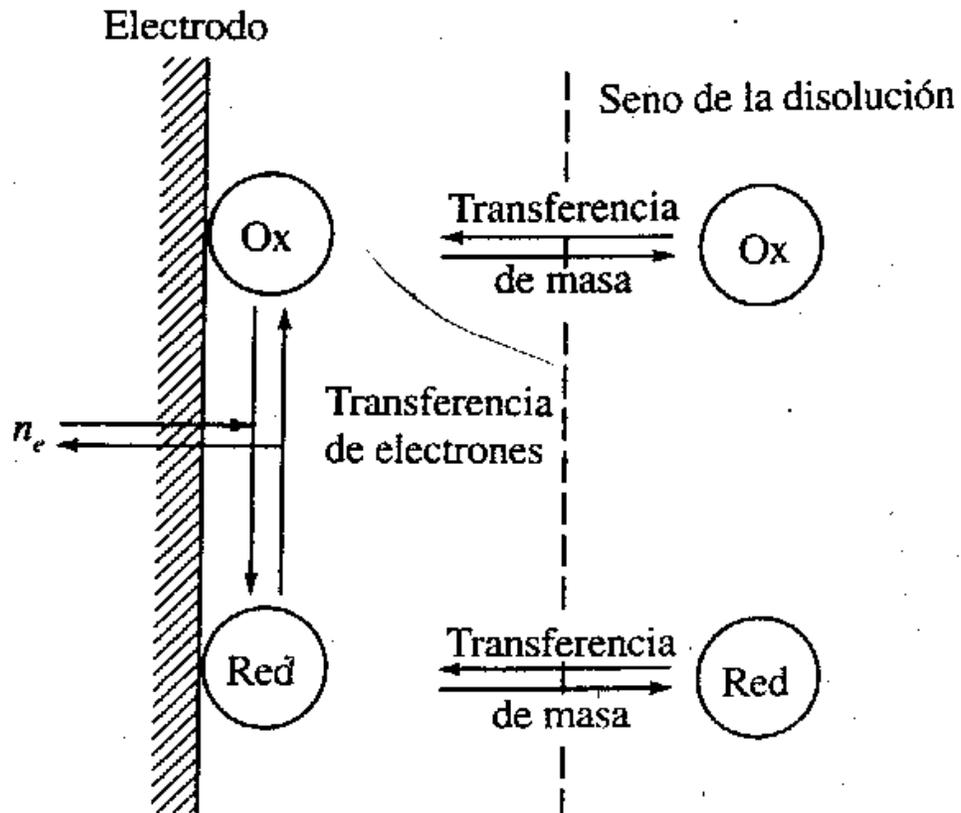
Concentraciones elevadas de electrolito

Introduciendo electrolitos altamente conductores

SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE MASA

El sobrepotencial de transferencia de masa aparece cuando el suministro de reactivos a la interfase, o la remoción de los productos de reacción es una de las etapas determinantes de la velocidad.

El sobrepotencial de transferencia de masa está dado por el apartamiento de las actividades en la interfase respecto a las que existen cuando no pasa corriente por el electrodo: las actividades de equilibrio.



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

SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE MASA

Difusión pura: sobrepotencial por difusión

Al haber control por transferencia de masa, flujo perpendicular a sup de electrodo $j = -nF(J)_{x=0}$

La densidad de flujo de materia por difusión hacia o desde un electrodo está

dada por la *Primera Ley de Fick*, la cual en estado estacionario y para la difusión en una dimensión, es:

$$J = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)$$

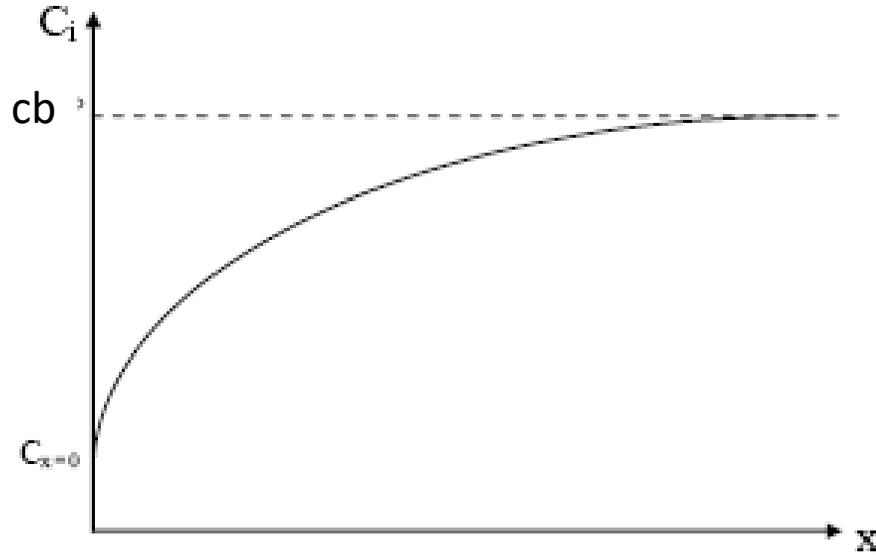
donde D_i es la difusividad o coeficiente de difusión para la especie i .

La densidad de corriente es, por tanto:

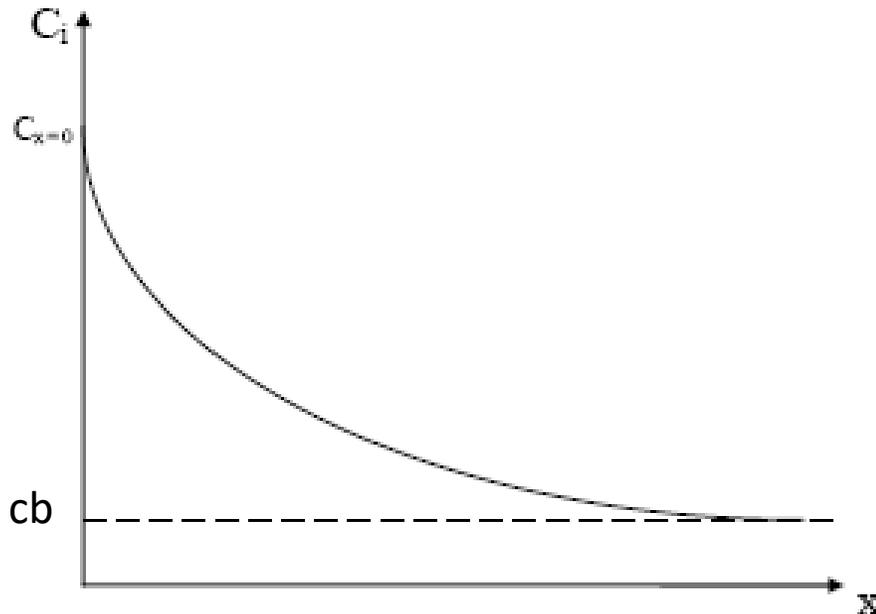
$$j = nFD_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Primera ley de la cinética de difusión

SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE MASA POR DIFUSION



Representación del perfil de concentración para un proceso de consumo de especie reactiva **i**.

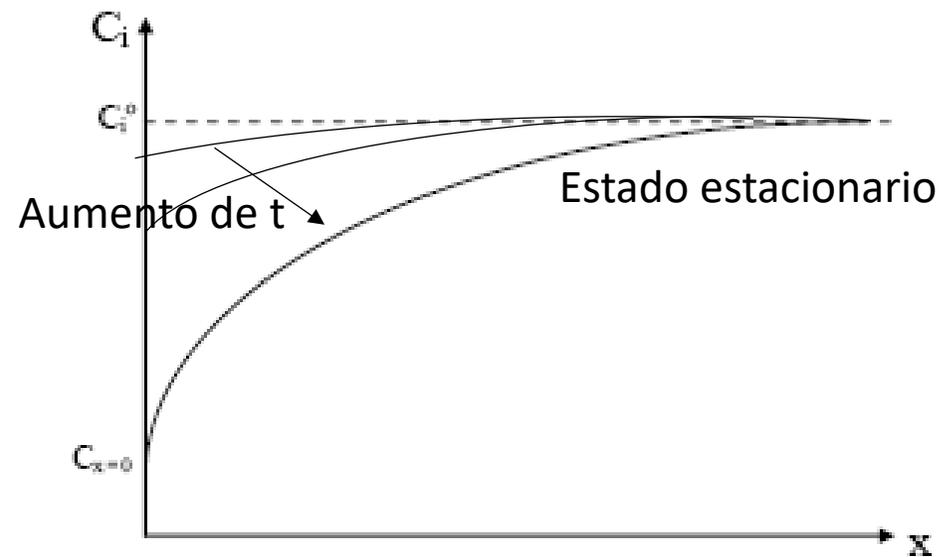


Representación del perfil de concentración para un proceso de producción de especie reactiva **i**.

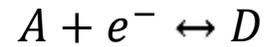
Estado no estacionario

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right)$$

Segunda ley fundamental de la cinética de difusión



SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE MASA



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

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

E_j y $E_{j=0}$ son las diferencias de potencial que corresponden al equilibrio de transferencia de carga y están dadas por la ecuación de Nernst en hipotética densidad de corriente j y $j=0$, respectivamente.

donde $x = 0$ representa a la interfase y el superíndice b (bulk) al seno de la disolución.

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

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

Tercera ley fundamental de cinética de difusión

Polarización estacionaria, a un tiempo cero se aplica una densidad de corriente constante



Condiciones iniciales

$$t = 0, c_A(x, 0) = c_A^b$$

$$t = 0, c_D(x, 0) = 0$$

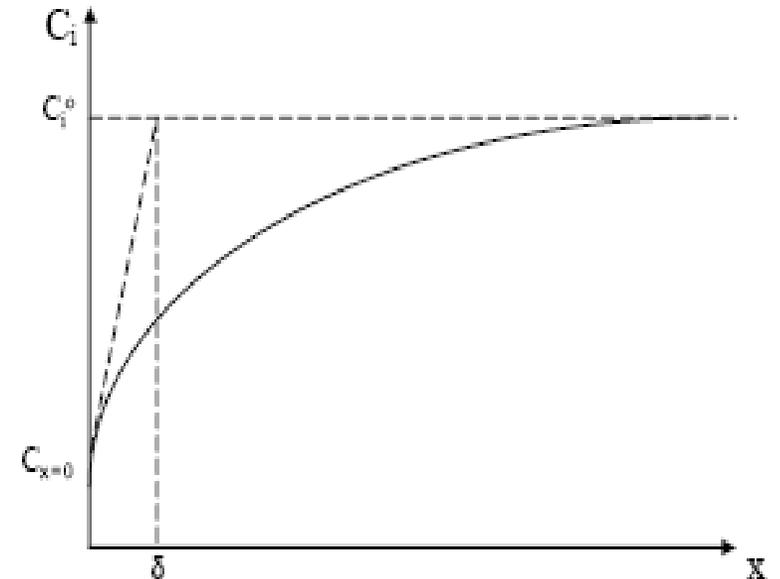
Condiciones contorno (después de aplicación de corriente y estabilización del potencial)

$$t > 0, x = 0 \rightarrow c_A(0, t) = c_A^S$$

$$t > 0, x = 0 \rightarrow c_R(0, t) = \text{constante} \quad \text{material del electrodo}$$

$$t > 0, x \geq \delta \rightarrow c_A(x, t) = c_A^b$$

Capa de difusión de Nernst
(10^{-3} a 10^{-1} cm)



Estado estacionario

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0$$

Por lo que

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right) = 0$$

Si la segunda derivada es cero, implica que la primera derivada respecto a la posición es constante

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = \text{cte}$$

Por lo que el perfil de concentración debe de ser lineal

$$c = a + bx$$

Para $x = 0 \rightarrow c_A(0, t) = c_A^S$

Por lo que $a = c_A^S$

$x = \delta \rightarrow c = c_A^b$

Por lo que $b = \frac{c_A^b - c_A^S}{\delta}$

La expresión de concentración en función de la distancia es de la forma

$$c(x) = c_A^S + \frac{c_A^b - c_A^S}{\delta} x$$

El valor de la pendiente es $\frac{\partial c_A}{\partial x} = \frac{c_A^b - c_A^s}{\delta}$

Y toma un valor máximo cuando la concentración superficial es cero

La densidad de corriente en función de la concentración de la especie queda de la forma

$$j = nFD_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{x=0} = nFD_A \frac{c_A^b - c_A^s}{\delta}$$

La cual se hará máxima si la concentración de la especie en la superficie es cero (corriente límite difusional)

$$j_{lim} = nFD_A \frac{c_A^b}{\delta}$$

$$\frac{c_A^s}{c_A^b} = \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right)$$

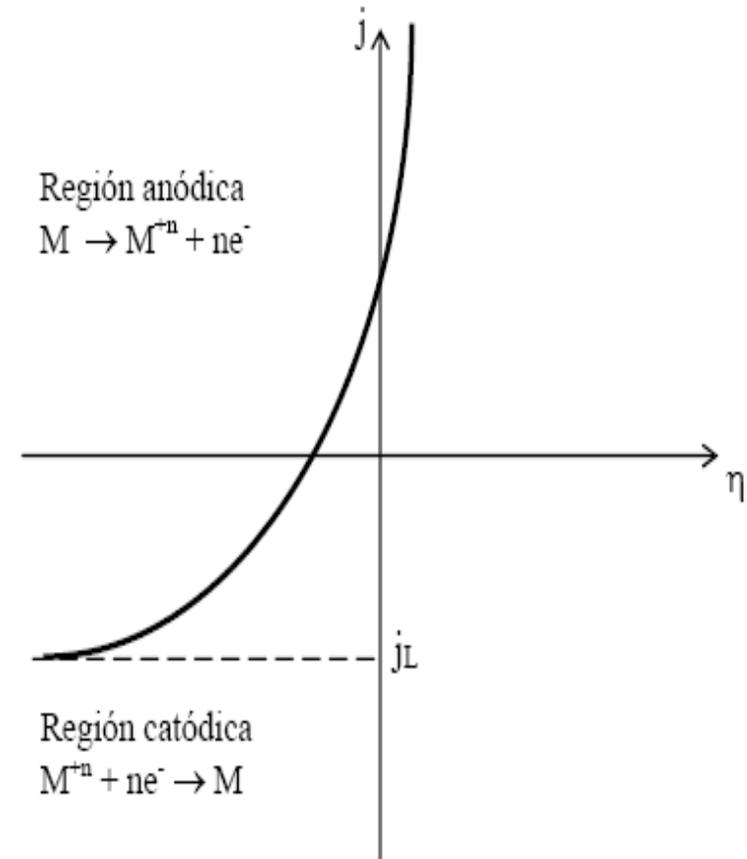
$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{A,x=0} a_{D,b}}{a_{D,x=0} a_{A,b}} \right)$$

Tercera ley fundamental de cinética de difusión
La especie D se considera un sólido

$$\eta_{dif} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_A^S}{c_A^b} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right)$$

$$j = j_{lim} \left(1 - \exp \left(\frac{nF}{RT} \eta_{dif} \right) \right)$$

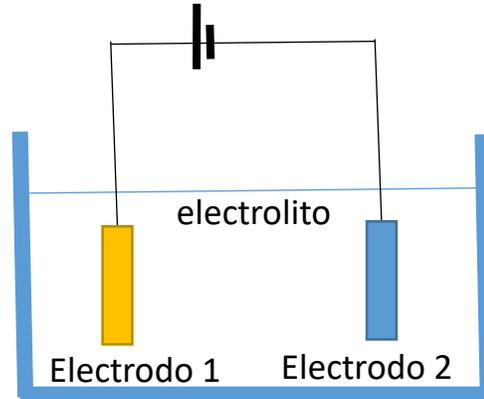
O alternativamente



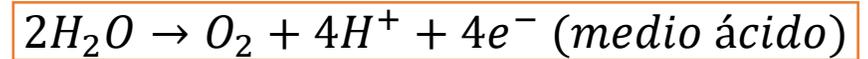
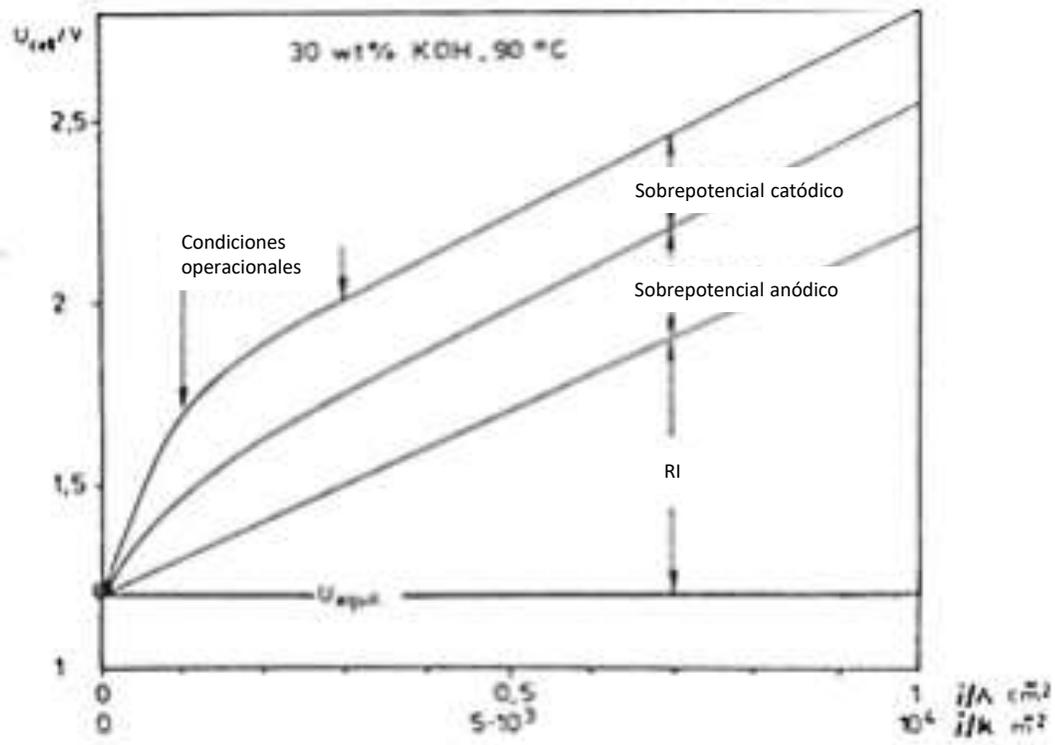
Diferencia de potencial fuera de equilibrio (II)

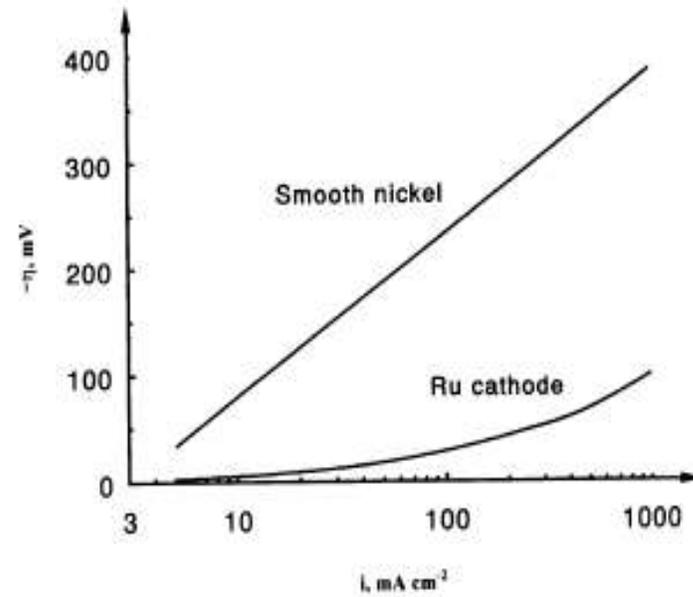
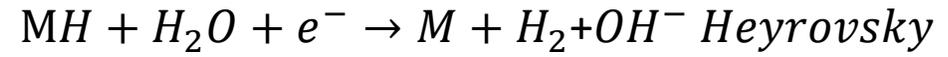
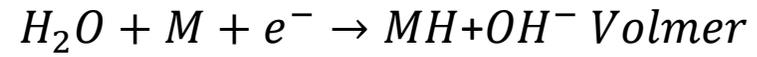
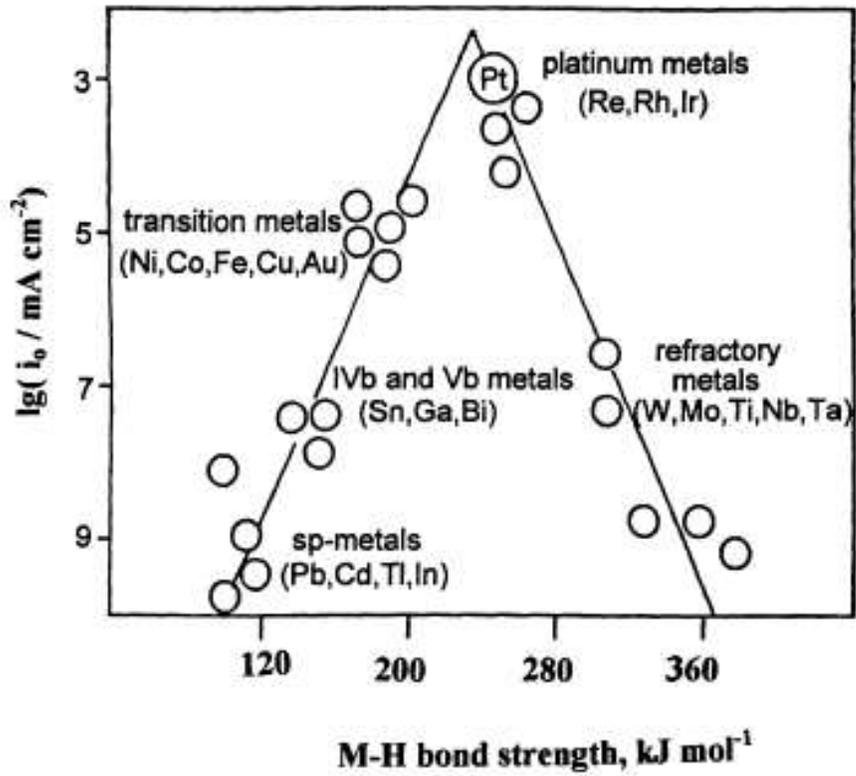
Debido a las irreversibilidades, la **diferencia de potencial aplicada (V)**, en electrólisis:

$$V = (E_{\text{ánodo-ref}})_{j=0} - (E_{\text{cátodo-ref}})_{j=0} + \eta_{\text{ánodo}} + |\eta_{\text{cátodo}}| + RI$$



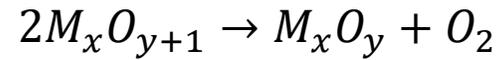
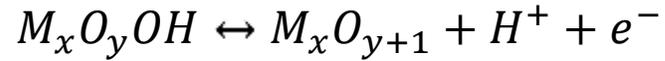
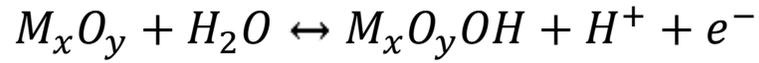
Producción de H₂



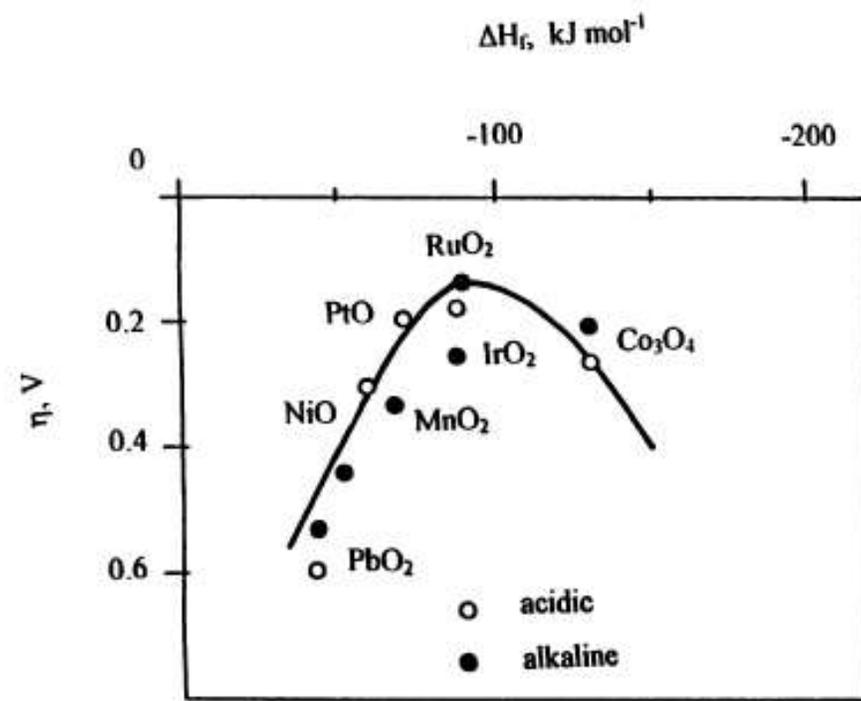


Comparison of the current voltage curves of cathodic hydrogen evolution at smooth nickel electrodes and Ru-coated nickel electrodes in 30 wt% KOH at 80 °C

Desprendimiento de H_2



Mecanismo Krasilch'shikov



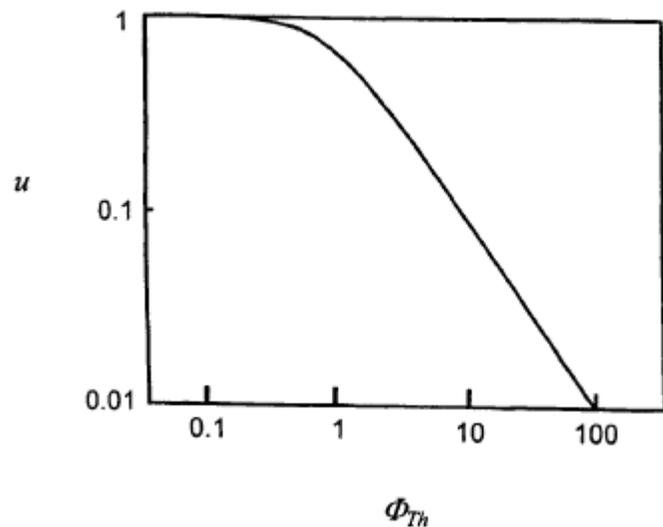
Volcano plot for anodic oxygen evolution obtained by plotting $\lg i$ at constant η against ΔH_{Ox} for formation reaction of high valent oxide from lower valent oxide

Desprendimiento de O₂

Características estructurales

Los electrocatalizadores para la producción y conversión electroquímica de gases deben exhibir las siguientes (dadas en orden jerárquico)

- (a) Estructura primaria definida por la composición química y la capacidad catalítica del electrocatalizador.
- (b) Estructura secundaria que comprende la superficie interna del catalizador poroso (por ej. diámetros de poro 10-30 nm y superficie específica 50-70 m²/g)
- (c) Estructura terciaria formada por grietas gruesas y poros



$$\Phi_{Th} = L \left(\frac{k}{D} \right)^{1/2}$$

$$\Phi_{Th,elec} = L \left(\frac{i a}{D v_e F c} \right)^{1/2}$$

