

En la región donde interaccionan electrodo y disolución pueden ocurrir dos tipos de reacciones: de oxidación o de reducción. La velocidad de una reacción elemental depende de la concentración de las especies reaccionantes de modo que si [Ox] representa la concentración molar de una sustancia oxidada y [Red] la de una reducida, la velocidad de la reducción:



y de la misma manera la velocidad del proceso de oxidación de la especie Red:



En este ejemplo, por cada mol de reacción se transfiere 1 mol de electrones. El flujo de electrones genera una corriente eléctrica. Dividiendo este flujo por unidad de superficie del electrodo obtenemos la densidad de corriente j , de la que distinguimos entre densidad de corriente anódica (j_a) y catódica (j_c):

$$j_a = Fk_a[\text{Red}]$$

$$j_c = Fk_c[\text{Ox}]$$

La corriente catódica es la que provoca que el electrodo se comporte como cátodo (de ahí la c en el subíndice) mientras que la anódica implica su oxidación. La densidad de corriente neta es la diferencia:

$$j = j_a - j_c = Fk_a[\text{Red}] - Fk_c[\text{Ox}]$$

Ecuación 1

Observe que si $j_a > j_c$, la corriente es anódica y j de signo positivo mientras que si predomina la corriente catódica j llevará asociado un valor negativo. El signo de j debe considerarse como una cuestión arbitraria. No hay nada físico que permita afirmar que la corriente anódica es positiva y la catódica negativa, pero había que adoptar un criterio y este es el escogido.

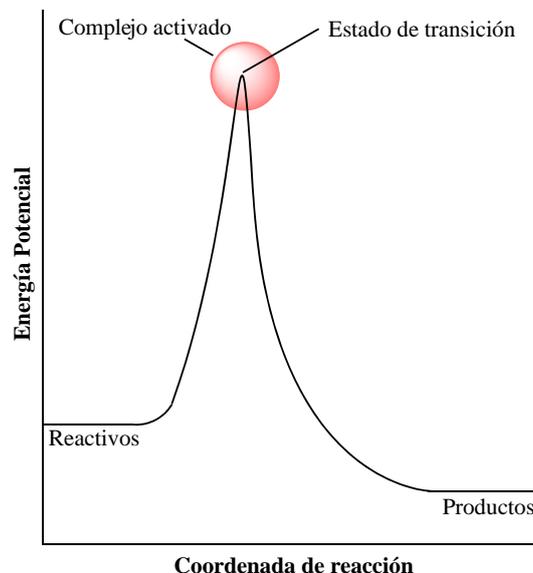


Figura: Perfil de avance de reacción. EL eje horizontal es la coordenada de reacción y el eje vertical es la energía potencial. El complejo activado es la región cercana al máximo de potencial y el estado de transición corresponde al máximo.

La teoría del estado de transición indica que a mitad de camino entre una especie reactiva y el producto de una reacción encontramos una especie intermedia denominada complejo activado. Una estructura modificada del reactivo pero que aún no se ha convertido en el producto. Formar esta especie es energéticamente costoso y la energía que hace falta para formarla se denomina energía de activación (Δ^*G). Si la especie reactiva adquiere la energía suficiente para superar esta barrera entonces el estado de transición podrá formarse y una vez formado pueden ocurrir dos cosas: que el estado de transición evolucione hasta el producto y por tanto se consume la reacción, o que revierta a su estado original como especie reactiva.

La teoría del estado estacionario indica que la constante cinética de una reacción está relacionada con la barrera energética característica del intermedio:

$$k = B e^{-\Delta^*G/RT}$$

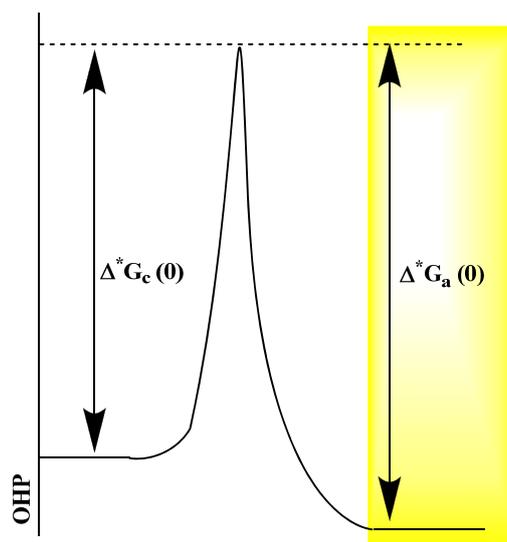
donde B es una constante con las mismas unidades de k. De acuerdo con esta ecuación, cuanto menor sea la barrera energética mayor será el valor de la constante cinética y tanto mayor la velocidad de la reacción correspondiente. Sustituyendo esta expresión en la ecuación 1 llegamos a:

$$j = FB_a[\text{Red}] e^{-\Delta^*G_a/RT} - FB_c[\text{Ox}] e^{-\Delta^*G_c/RT}$$

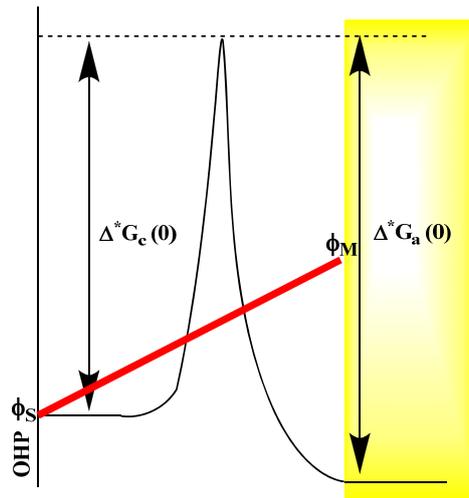
Ecuación 2

La ecuación de Butler-Volmer

Las reacciones de las que estamos hablando ocurren en la interfase, o sea, en la región que analizamos cuando estudiamos los modelos de doble capa eléctrica. De los modelos estudiados, el más simple era el de Helmholtz que describía la distribución de carga en dos planos simples, uno situado en el OHP (outer Helmholtz plane) y el otro en el electrodo. A pesar de su sencillez, este modelo nos servirá para ilustrar las ideas implícitas en los desarrollos de Butler y Volmer.



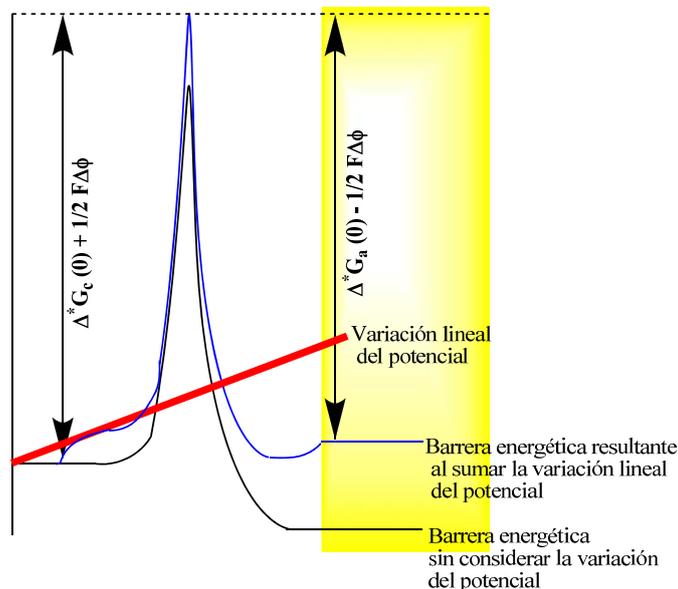
Básicamente la idea es la siguiente. La curva de energía mostrada en la figura de más arriba representa valores de G en ordenadas y distancia al electrodo en abscisas. La de la izquierda refleja la misma idea incluyendo también el perfil del electrodo en la parte derecha.



En esta figura el valor de $\Delta^*G_c(0)$ corresponde con la barrera energética que debe superarse para que la reacción transcurra de izquierda a derecha (reducción). Y del mismo modo $\Delta^*G_a(0)$ es la energía del estado de transición de la reacción que progresa de derecha a izquierda (oxidación). Obsérvese que estas barreras no son iguales y el valor relativo depende del estado energético de reactivos y productos.

Volvamos al modelo de Helmholtz de doble capa. El potencial entre dos planos de carga plano paralelos varía linealmente. La energía correspondiente a esta variación del potencial queda entonces reflejada por una línea recta como se observa en la figura de la derecha.

La aportación de Butler y Volmer consiste en tener en cuenta que la energía potencial de origen electrostático influye en la barrera energética del estado de transición. La curva y la recta se suman para modificar así la barrera energética como se observa en la siguiente figura:



Las modificaciones experimentadas por las barreras energéticas en el ejemplo anterior son:

$$\Delta^*G_c = \Delta^*G_c(0) + \frac{1}{2} F \Delta\phi$$

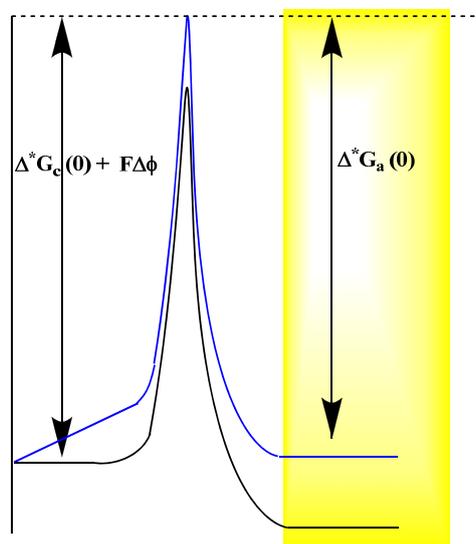
$$\Delta^*G_a = \Delta^*G_a(0) - \frac{1}{2} F \Delta\phi$$

Pero este no es más que un caso particular. El factor $\frac{1}{2}$ que aparece en ambos casos está relacionado con el hecho de que el estado estacionario en este ejemplo está situado en una situación intermedia entre las especies que reaccionan. Estas ecuaciones particulares se pueden generalizar del siguiente modo:

$$\Delta^* G_c = \Delta^* G_c(0) + \alpha F \Delta\phi$$

$$\Delta^* G_a = \Delta^* G_a(0) - (1 - \alpha) F \Delta\phi$$

Aquí α recibe el nombre de *coeficiente de transferencia catódico*. Su valor depende de si el estado estacionario se parece más al reactivo o al producto. En el primer caso esta circunstancia se indica dibujando el máximo de potencial más cercano a la disolución y en el segundo, dibujándolo más cercano al electrodo. En el primer caso el valor de α será cercano a cero mientras que en el segundo α es un valor próximo a 1.



Visualicemos otro ejemplo. En la figura de la derecha el estado estacionario está dibujado próximo al electrodo, lo que indica que el complejo activado es muy parecido al producto de la reducción. Para estos casos, como se ha indicado, α vale prácticamente 1 y en consecuencia la barrera del proceso de reducción se ve fuertemente incrementada mientras que la del proceso anódico no modifica su valor.

Si incorporamos el nuevo valor de las barreras energéticas, la ecuación 2 puede describirse como,

$$j = FB_a[\text{Red}] e^{-\Delta^*G_a(0)/RT} e^{(1-\alpha)F\Delta\phi/RT} - FB_c[\text{Ox}] e^{-\Delta^*G_c(0)/RT} e^{-\alpha F\Delta\phi/RT} \quad \text{Ecuación 3}$$

Definiendo $f = F / RT$, y sustituyendo,

$$j = FB_a[\text{Red}] e^{-\Delta^*G_a(0)/RT} e^{(1-\alpha)f\Delta\phi} - FB_c[\text{Ox}] e^{-\Delta^*G_c(0)/RT} e^{-\alpha f\Delta\phi} \quad \text{Ecuación 4}$$

Ahora un detalle importante. Imaginemos que el comportamiento espontáneo del sistema es contrarrestado con la aplicación de un potencial externo usando una fuente de alimentación. Esto es lo que hacíamos para medir el potencial termodinámico de una pila: aplicar un potencial externo hasta hacer nula la intensidad de corriente. El potencial aplicado es el

termodinámico (ε) con lo cual podemos escribir $\Delta\phi = \varepsilon$. Y como por el sistema no circula corriente podemos afirmar que la densidad de corriente anódica debe coincidir con la catódica:

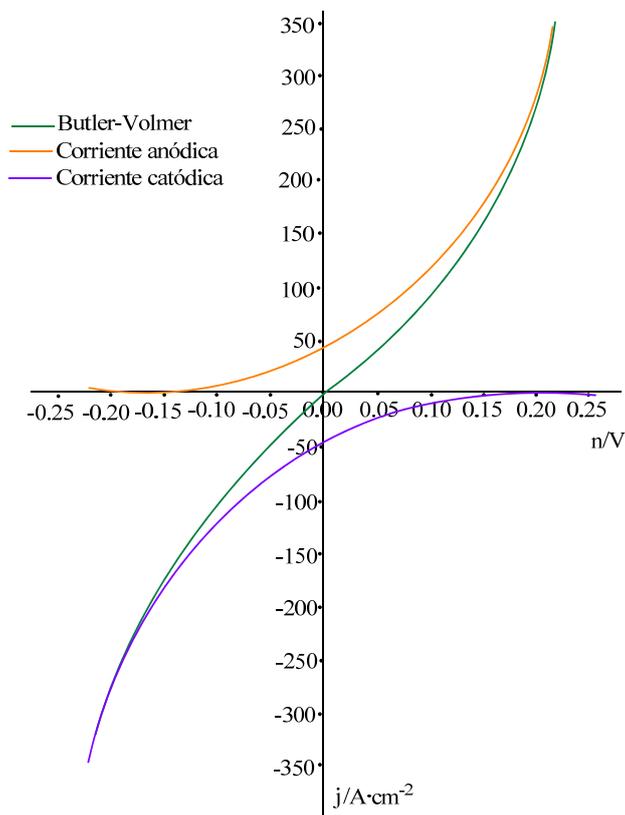
$$j_0 = j_a = j_c = FB_a[\text{Red}] e^{-\Delta^*G_a(0)/RT} e^{(1-\alpha)f\varepsilon} = FB_c[\text{Ox}] e^{-\Delta^*G_c(0)/RT} e^{-\alpha f\varepsilon} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde j_0 recibe el nombre de *densidad de corriente de intercambio*.

Tenemos el sistema balanceado: no fluye corriente neta. Ahora damos vía libre a la fuente de alimentación e invertimos en el sistema una diferencia de potencial (ε') mayor que la correspondiente al equilibrio (ε). El sobrepotencial quedaría descrito como $\eta = \varepsilon' - \varepsilon$. Sustituyendo en la ecuación 4 y haciendo uso del término de densidad de corriente de intercambio, j_0 (ecuación 5), llegamos a la ecuación de Butler-Volmer:

$$j = j_0 [e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta}] \quad \text{Ecuación 6}$$

En la siguiente gráfica se muestra cómo se relacionan las densidades de corriente con el sobrepotencial. Las curvas se obtuvieron usando $j_0 = 50 \text{ A cm}^{-2}$, $\alpha = 0.5$ y $T = 298 \text{ K}$.



Si ha llegado hasta aquí quizá sea el momento de formularse unas preguntas. Más allá de las matemáticas ¿qué ideas destacables aporta este modelo? Y sobre todo, ¿sirve para algo?