

**Capítulo**

**15**

**Cinética  
electroquímica**

## SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

**15.3 Solución:** Si  $\eta > 0$  significa que  $E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} > E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{eq}}{[Red]_{eq}}$ , es decir,  $\frac{[Ox]}{[Red]} > \frac{[Ox]_{eq}}{[Red]_{eq}}$ , con lo que necesariamente se produce una transformación de Red en Ox con respecto al equilibrio y esto supone un proceso de oxidación  $Red \rightleftharpoons ne + Ox$ . Si los electrones se ceden en Ox, es decir, el flujo de electrones va hacia el electrodo la corriente se denomina anódica y tiene valor positivo.

**15.4 Solución:** Supongamos una reacción de oxidación reducción  $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ . Si la corriente es catódica, de forma que tiene lugar un proceso de reducción y, por tanto, una disminución de la concentración de la forma oxidada y un aumento de la forma reducida, como la definición de sobretensión establece que

$$\eta = E - E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} - E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{eq}}{[Red]_{eq}} = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{[Red]_{eq}[Ox]}{[Ox]_{eq}[Red]} \right\}$$

si analizamos el argumento del logaritmo tenemos que  $[Ox] < [Ox]_{eq}$ , se está reduciendo la especie oxidada, Ox y como  $[Red]_{eq} < [Red]$ , se está produciendo la forma reducida Red, por lo tanto  $\frac{[Red]_{eq}[Ox]}{[Ox]_{eq}[Red]} < 1$  y esto hace que la sobretensión sea negativa  $\eta < 0$ . Concluimos que el paso de una corriente catódica implica un proceso de reducción que provoca que disminuya la concentración de Ox y un aumento de la forma reducida Red con respecto a las concentraciones de equilibrio dando lugar a una sobretensión negativa.

Si ahora consideramos que la corriente es anódica, lo que supone un aumento de la concentración de la forma oxidada y una disminución de la forma reducida, tenemos que  $[Ox] > [Ox]_{eq}$ , se está produciendo la forma oxidada, Ox y como  $[Red] < [Red]_{eq}$ , se está reduciendo la especie oxidada Red, por lo tanto,  $\frac{[Red]_{eq}[Ox]}{[Ox]_{eq}[Red]} > 1$  y esto hace que la sobretensión sea positiva  $\eta > 0$ . Concluimos que el paso de una corriente anódica que implica un proceso de oxidación que provoca que disminuya la concentración de Red y un aumento de la forma oxidada Ox con respecto a las concentraciones de equilibrio y da lugar a una sobretensión positiva.

De esta forma vemos que si bien la corriente depende del criterio escogido para determinar su signo, en cambio el signo de la sobretensión no depende del signo elegido para la corriente, ya que depende exclusivamente del aumento o disminución de las concentraciones de la forma oxidada y reducida, que no tiene que ver con el signo de la corriente.

**15.5 Solución:** Se trata de una reacción reversible cuyas velocidades directa e inversa vienen dadas por

$$v_{anódica} = k_{anódica}[Red]$$

$$v_{catódica} = k_{catódica}[Ox]$$

La velocidad neta viene dada por  $v_{neta} = v_{catódica} - v_{anódica}$ . Se interpreta, pues, que se trata de una reacción de primer orden en ambos sentidos

$$v_{neta} = v_{catódica} - v_{anódica} = -\frac{d[Ox]}{dt} = k_{catódica}[Ox] - k_{anódica}[Red]$$

siendo  $[Ox]$  y  $[Red]$  las concentraciones de las especies oxidada y reducida en el plano externo de Helmholtz, que son iguales a las del seno de la disolución y la densidad de corriente viene

dada por

$$j = -zFv_{\text{neta}} = -zFv_{\text{catódica}} + zFv_{\text{anódica}} = \underbrace{-zFk_{\text{catódica}}[\text{Ox}]}_{j_{\text{anódica}}} + \underbrace{zFk_{\text{anódica}}[\text{Red}]}_{j_{\text{catódica}}}$$

**15.6 Solución:** La densidad de corriente que pasa por la doble capa se identifica con la densidad de corriente neta o total dada por  $j_{\text{neta}} = j_{\text{anódica}} + j_{\text{catódica}}$ . Si la corriente total es anódica (positiva), el potencial del electrodo supera el valor de equilibrio, pero cuando la corriente neta es nula,  $j_{\text{neta}} = 0$  el potencial del electrodo es el que corresponde al equilibrio con lo que las corrientes catódica y anódica vendrán dadas por  $j_{\text{anódica}} = |j_{\text{catódica}}| = j_{\text{equilibrio}}$  (o  $j_0$ ), donde  $j_0$  es la denominada densidad de corriente de intercambio.

**15.7 Solución:** Puesto que la reacción electródica es un proceso reversible de primer orden en ambos sentidos,  $\text{Ox} + ze \rightleftharpoons \text{Red}$ , la relación entre la densidad de corriente catódica y anódica con la concentración de las especies oxidada y reducida vienen dadas por

$$\begin{aligned} j_{\text{catódica}} &= -zFv_{\text{catódica}} = -zFk_{\text{catódica}}[\text{Ox}] \\ j_{\text{anódica}} &= zFk_{\text{anódica}}v_{\text{anódica}} \end{aligned}$$

Las constantes de velocidad se expresan, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, en función de la energía de activación del proceso correspondiente mediante

$$\begin{aligned} k_{\text{catódica}} &= Z_{\text{catódica}} \exp\{-\Delta G_{\text{catódica}}^{\ddagger}/RT\} \\ k_{\text{anódica}} &= Z_{\text{anódica}} \exp\{-\Delta G_{\text{anódica}}^{\ddagger}/RT\} \end{aligned}$$

siendo  $Z_i$  los correspondientes factores de frecuencia.

**15.8 Solución:** La variación de las energías de activación debidas a la diferencia de potencial son

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{catódica}}^{\ddagger} &= \Delta G_{\text{catódica,eq}}^{\ddagger} + \beta zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}}) \\ \Delta G_{\text{anódica}}^{\ddagger} &= \Delta G_{\text{anódica,eq}}^{\ddagger} - (1 - \beta)zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}}) \end{aligned}$$

Por tanto, las constantes de velocidad vienen dadas, según Arrhenius, por

$$\begin{aligned} k_{\text{catódica}} &= Z_{\text{catódica}} \exp\{-\Delta G_{\text{catódica}}^{\text{neq}}/RT\} \\ &= Z_{\text{catódica}} \exp\{-\Delta G_{\text{catódica,eq}}^{\text{neq}}/RT\} \exp\{-\beta zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \\ &= k_{\text{catódica}}^{\text{eq}} \exp\{-\beta zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \end{aligned}$$

Del mismo modo para la constante anódica tenemos

$$\begin{aligned} k_{\text{anódica}} &= Z_{\text{anódica}} \exp\{-\Delta G_{\text{anódica}}^{\text{neq}}/RT\} \\ &= Z_{\text{anódica}} \exp\{-\Delta G_{\text{anódica,eq}}^{\text{neq}}/RT\} \exp\{(1 - \beta)zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \\ &= k_{\text{anódica}}^{\text{eq}} \exp\{(1 - \beta)zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \end{aligned}$$

Como la densidad de corriente viene dada por

$$\begin{aligned} j_{\text{anódica}} &= zk_{\text{anódica}}[\text{Red}] \\ j_{\text{catódica}} &= -zFk_{\text{catódica}}[\text{Ox}] \end{aligned}$$

tenemos

$$\begin{aligned} j_{\text{anódica}} &= zF[\text{Red}]k_{\text{anódica}}^{\text{eq}} \exp\{(1 - \beta)zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \\ j_{\text{catódica}} &= -zF[\text{Ox}]k_{\text{catódica}}^{\text{eq}} \exp\{-\beta zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \end{aligned}$$

La corriente total es

$$\begin{aligned} j_{\text{total}} &= j_{\text{anódica}} + j_{\text{catódica}} \\ &= zF[\text{Red}]k_{\text{anódica}}^{\text{eq}} \exp\{(1-\beta)zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \\ &\quad - zF[\text{Ox}]k_{\text{catódica}}^{\text{eq}} \exp\{-\beta zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \end{aligned}$$

Como la diferencia de potencial  $\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}}$  no se puede medir experimentalmente se emplea un electrodo de referencia, de forma que si designamos por  $E$  el potencial que se mide,

$$E = (\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{electrodo, referencia}}) = (\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}}) - (\phi_{\text{disolución}} - \phi_{\text{electrodo, referencia}})$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} j_{\text{total}} &= zF[\text{Red}]k_{\text{anódica}}^{\text{eq}} \exp\{(1-\beta)zFE/RT\} \cdot \\ &\quad \cdot \exp\{(1-\beta)zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \\ &\quad - zF[\text{Ox}]k_{\text{catódica}}^{\text{eq}} \exp\{-\beta zFE/RT\} \exp\{zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \\ &= zF[\text{Red}]k_{\text{anódica}}^{\text{eq}'} \exp\{(1-\beta)zFE/RT\} - zF[\text{Ox}]k_{\text{catódica}}^{\text{eq}'} \exp\{-\beta zFE/RT\} \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} k_{\text{catódica}}^{\text{eq}'} &= k_{\text{catódica}}^{\text{eq}} \exp\{zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \\ k_{\text{anódica}}^{\text{eq}'} &= k_{\text{anódica}}^{\text{eq}} \exp\{zF(\phi_{\text{electrodo}} - \phi_{\text{disolución}})/RT\} \end{aligned}$$

**15.9 Solución:** Cuando el potencial es el de equilibrio, la densidad de corriente total es nula, con lo que

$$\begin{aligned} j_{\text{anódica}} &= -j_{\text{catódica}} = zF[\text{Red}]k_{\text{anódica}}^{\text{eq}'} \exp\{(1-\beta)zFE_{\text{eq}}/RT\} \\ &= zF[\text{Ox}]k_{\text{catódica}}^{\text{eq}'} \exp\{-\beta zFE_{\text{eq}}/RT\} \end{aligned}$$

denominada corriente de intercambio,  $j_0$ . Como  $E = E_{\text{eq}} + \eta$ , tenemos, finalmente

$$\begin{aligned} j_{\text{total}} &= zF[\text{Red}]k_{\text{anódica}}^{\text{eq}'} \exp\{(1-\beta)zF(E_{\text{eq}} + \eta)/RT\} \\ &\quad - zF[\text{Ox}]k_{\text{catódica}}^{\text{eq}'} \exp\{-\beta zF(E_{\text{eq}} + \eta)/RT\} \\ &= j_0 \{ \exp[(1-\beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \} \end{aligned}$$

**15.10 Solución:** En este caso

$$j = -j_0 \exp[-\beta zF\eta/RT]$$

siendo  $j_0$  la densidad de intercambio y  $\beta$  el coeficiente de transferencia.

$$\begin{aligned} j &= -2 \times 10^{-7} \exp[-0.5 \cdot 1 \cdot 96500 \text{ C} \cdot (-0.201) / (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K})] \\ &= -2 \times 10^{-7} \{50.10\} \text{ A cm}^{-2} = -1.001 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2} \end{aligned}$$

**15.11 Solución:** De acuerdo con la ecuación de Butler-Volmer

$$j = j_0 \{ \exp[(1-\beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \}$$

Teniendo en cuenta que  $\sinh \theta = (e^\theta - e^{-\theta})/2$ , si  $\beta = 0.5$ , tenemos

$$j = j_0 \{ \exp[0.5 zF\eta/RT] - \exp[-0.5 zF\eta/RT] \} = 2 j_0 \sinh [(0.5 zF\eta)/(RT)]$$

de donde obtenemos

$$\eta = \frac{2RT}{zF} \sinh^{-1} \left( \frac{j}{2j_0} \right) = \frac{2 \cdot 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{96485 \text{ C}} \sinh^{-1} \left( \frac{-3.42 \times 10^{-4}}{2 \cdot 2 \times 10^{-7}} \right)$$

$$= \frac{2 \cdot 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \left[ \ln(855 + \sqrt{855^2 + 1}) \right] = -0.3823 \text{ V}$$

- 15.12 Solución:** Según la ecuación de Butler-Volmer  $j_{\text{total}} = j_0 \{ \exp[(1 - \beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \}$ . Al ser despreciable la contribución anódica,  $j = j_0 \{ -\exp[-\beta zF\eta/RT] \}$ , la resistencia a la transferencia de carga se puede obtener derivando la densidad de corriente (la densidad de corriente catódica es negativa) con respecto a la sobretensión, ya que

$$R_{\text{TC}} = \frac{1}{A} \left( \frac{d\eta}{dj} \right) = \frac{1}{A} \left( \frac{1}{\frac{dj}{d\eta}} \right)$$

Así,

$$\frac{dj}{d\eta} = \frac{j_0 \beta z F}{RT} \exp \left\{ \frac{-\beta \eta F}{RT} \right\} = \frac{j \beta z F}{RT}$$

con lo que la resistencia viene dada por

$$R_{\text{TC}} = \frac{RT}{j \beta z F A} = \frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{3.42 \times 10^{-4} \cdot 0.5 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.15 \text{ cm}^2} = 1001.16 \Omega$$

- 15.13 Solución:** Con la relación entre la sobretensión y la densidad de corriente dada por

$$\eta = \frac{2RT}{zF} \sinh^{-1} \left( \frac{j}{2j_0} \right)$$

construimos la Tabla 15.2. En la Figura 15.1 incluimos la representación de las tres primeras curvas correspondientes a  $j = 0.1, 0.01$ , y  $0.001 \text{ A cm}^{-2}$  para las corrientes de intercambio  $0.1, 0.01, 0.001, 0.0001, 0.00001$  y  $0.000001 \text{ A cm}^{-2}$ .

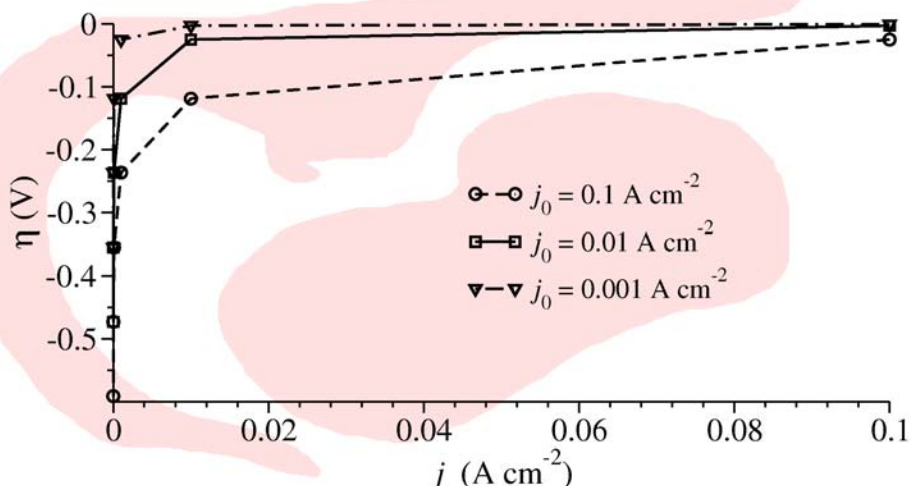
**Tabla 15.2** Sobrevoltaje,  $\eta$  (V), en función de  $j$  y  $j_0$ .

		$j_0 \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$					
		0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001	0.000001
$j \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$	0.1	-0.024715	-0.118766	-0.236525	-0.354780	-0.473040	-0.591301
	0.01	-0.002567	-0.024715	-0.118766	-0.236525	-0.354780	-0.473040
	0.001	-0.000257	-0.002567	-0.024715	-0.118766	-0.236525	-0.354780
	0.0001	-0.000026	-0.000257	-0.002567	-0.024715	-0.118766	-0.236525
	0.00001	-0.000003	-0.000026	-0.000257	-0.002567	-0.024715	-0.118766
	0.000001	0.000000	-0.000003	-0.000026	-0.000257	-0.002567	-0.024715

- 15.14 Solución:** La ecuación de Butler-Volmer es

$$j_{\text{total}} = j_0 \{ \exp[(1 - \beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \}$$

En la Figura 15.2 representamos, junto con la densidad de corriente total, las componentes anódica y catódica en función de la sobretensión.



**Figura 15.1** Gráfica de la sobretensión en función de la densidad de corriente para varias corrientes de intercambio.

**15.15 Solución:**  $j_{\text{total}} = j_0 \{ \exp[(1 - \beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \}$ . Para  $\eta = 0.118$  V, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{j_0 \{ \exp[(1 - \beta)zF\eta/RT] \}}{j_0 \exp[-\beta zF\eta/RT]} &= \frac{e^{zF\eta/RT} e^{-\beta zF\eta/RT}}{e^{-\beta zF\eta/RT}} \\ &= e^{zF\eta/RT} = e^{[96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.118 \text{ V} / (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K})]} \\ &= 98.9922 \end{aligned}$$

para  $\eta = 0,118$  V y

$$\frac{j_a}{j_c} = e^{[96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (-0.118) \text{ V} / (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K})]} = 0.0101$$

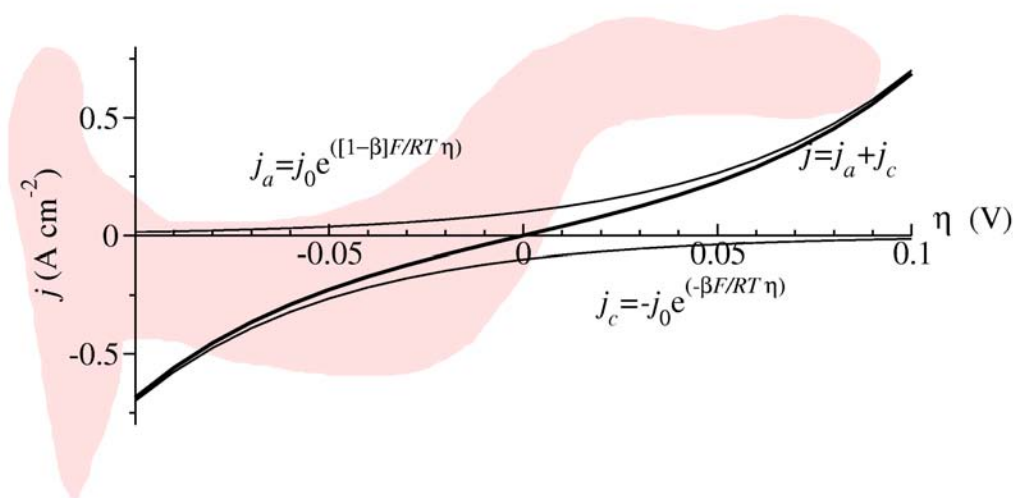
para  $\eta = -0,118$  V. Es decir, en ambos casos una componente es dos órdenes de magnitud inferior a la otra, con lo que podemos despreciar una frente a otra.

**15.16 Solución:** Como las componentes anódica y catódica se pueden despreciar una frente a la otra cuando el sobrepotencial toma el valor  $\pm 0.118$  V, la ecuación de Butler-Volmer se expresa para el proceso anódico como  $j = j_0 \exp[\frac{(1-\beta)zF}{RT} \eta]$  y para el proceso catódico como  $j = j_0 \exp[\frac{\beta zF}{RT} \eta]$ . A partir de una de ellas (e igual para la otra), tomamos logaritmos en ambos miembros de la ecuación  $\ln j = \ln j_0 + \frac{(1-\beta)zF}{RT} \eta$ , de donde tenemos  $\ln \frac{j}{j_0} = \frac{(1-\beta)zF}{RT} \eta$  y, del mismo modo, para la componente catódica tenemos  $\ln \frac{-j}{j_0} = -\frac{\beta zF}{RT} \eta$ .

**15.17 Solución:** Puesto que la ley de Tafel establece  $\ln \frac{j}{j_0} = \frac{(1-\beta)zF}{RT} \eta$ , tenemos

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln \frac{j}{j_0} = \frac{RT}{(1-\beta)zF} (\ln j - \ln j_0) \\ &= \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln j - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln j_0 = \frac{RT}{(1-\beta)zF} \log j \cdot 2.303 - \frac{RT}{(1-\beta)zF} \ln j_0 \end{aligned}$$

y, por tanto, la pendiente de Tafel para el proceso anódico viene dada por  $\frac{RT \cdot 2.303}{(1-\beta)zF}$  y, del mismo



**Figura 15.2** Gráfica de la ecuación de Butler-Volmer.

modo, para la pendiente catódica viene dada por  $-\frac{RT \cdot 2.303}{\beta z F}$ .

- 15.18 Solución:** Poca separación con respecto al equilibrio supone un valor pequeño de la sobretensión,  $\eta$ , con lo que las exponenciales de la ecuación de Butler-Volmer se pueden desarrollar mediante una serie de potencias de las que retenemos hasta el término lineal, es decir,  $e^\theta = 1 + \theta + \frac{1}{2}\theta^2 + \frac{1}{6}\theta^3 + \dots$  con lo que

$$j_{\text{total}} = j_0 \{ \exp[(1 - \beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \} \\ \simeq j_0 \left\{ 1 + (1 - \beta) \frac{zF}{RT} \eta - (1 - \beta) \frac{zF}{RT} \eta \right\} = \frac{j_0 z F}{RT} \eta$$

que es la aproximación denominada de campo bajo.

- 15.19 Solución:** Puesto que la aproximación de campo bajo viene dada por  $j = \frac{j_0 z F}{RT} \eta$ , y la ley de Ohm que establece  $V = IR$ , tenemos  $\eta = j \cdot \frac{RT}{j_0 z F}$ , por tanto  $R_{TC} = \frac{RT}{j_0 z F}$ . En términos diferenciales  $\left( \frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{j \rightarrow 0} = R_{TC} = \frac{RT}{j_0 z F}$ .

- 15.20 Solución:** La resistencia de transferencia viene dada por  $R = \frac{RT}{F j_0}$ . Cuando la corriente de intercambio,  $j_0 \rightarrow \infty$ ,  $R \rightarrow 0$  con lo que

$$\eta = \underbrace{\frac{RT}{j_0 z F}}_0 \cdot j = 0$$

es decir, si la sobretensión es cero el potencial tiene el valor de equilibrio, que no se ha alterado y este es el concepto de interfase idealmente no polarizable.

- 15.21 Solución:** La resistencia de transferencia viene dada por  $R = \frac{RT}{F j_0}$ . Cuando la corriente de intercambio,

$j_0 \rightarrow 0, R \rightarrow \infty$  con lo que

$$\eta = \underbrace{\frac{RT}{j_0 z F}}_{\infty} \cdot j_{\text{total}} = \infty$$

es decir, la sobretensión aumenta muy rápidamente con una pequeña variación de la densidad de corriente, con lo que el potencial tiene un valor muy distanciado de equilibrio, que es el concepto de interfase idealmente polarizable.

**15.22 Solución:** Un electrodo de referencia no debe alterar el potencial con respecto al de equilibrio con el paso de la corriente. Ello conlleva que debe ser idealmente no polarizable. De esta forma, se requiere una resistencia,  $R = \frac{RT}{F j_0}$ , lo más próxima posible a cero y, por tanto, la densidad de corriente debe ser lo más elevada posible  $j_0 \rightarrow \infty$ , de forma que  $R \rightarrow 0$ .

**15.23 Solución:** Para ello vamos a comparar los valores obtenidos con la aproximación de campo bajo con los exactos. Es decir, vamos a comparar los valores obtenidos a partir de

$$j_{\text{total}} = j_0 \{ \exp[(1 - \beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \}$$

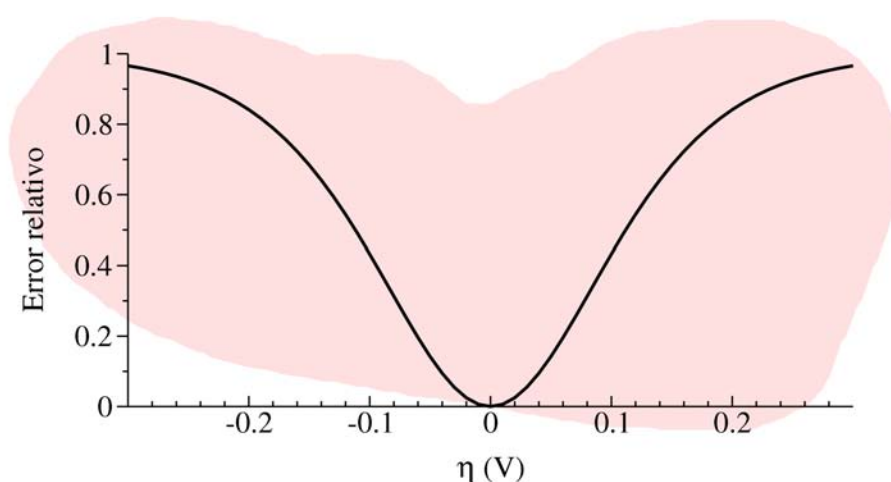
con los obtenidos haciendo uso de la aproximación  $j_{\text{total}} = \frac{j_0 z F}{RT} \eta$ . Para ello vamos a definir

$$\Delta j_{\text{total}} = j_0 \{ \exp[(1 - \beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \} - \frac{j_0 z F}{RT} \eta$$

y en términos relativos el error viene dado por

$$\begin{aligned} \frac{\Delta j_{\text{total}}}{j_{\text{total}}} &= \frac{j_0 \{ \exp[(1 - \beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \} - \frac{j_0 z F}{RT} \eta}{j_0 \{ \exp[(1 - \beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \}} \\ &= 1 - \frac{\frac{zF}{RT} \eta}{\{ \exp[(1 - \beta)zF\eta/RT] - \exp[-\beta zF\eta/RT] \}} \end{aligned}$$

En la Figura 15.3 se representa gráficamente el error relativo frente a  $\eta$ , calculado tomando  $\beta = 0.5, T = 298 \text{ K}$  e independiente de  $j_0$ .



**Figura 15.3** Error relativo de la aproximación de campo bajo.



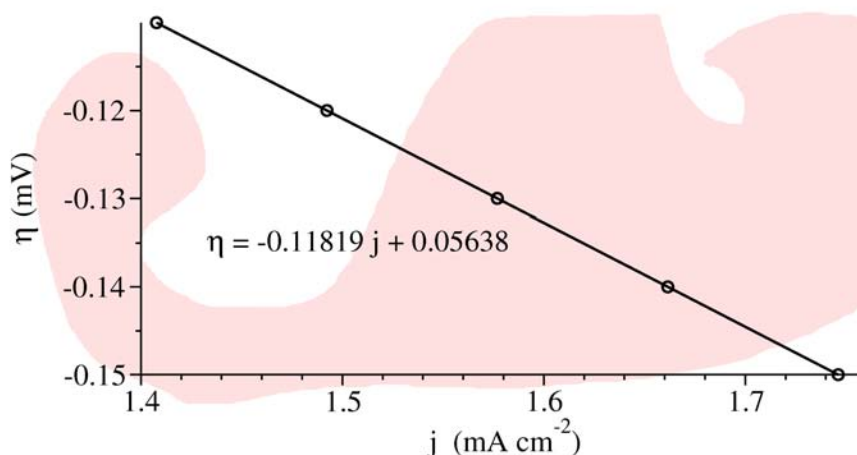
- 15.24 Solución:** Podemos despreciar la componente anódica al disponer de sobrepotenciales catódicos y como se trata de un proceso monoelectrónico, tenemos  $j = j_c = j_0 e^{-\frac{\beta F \eta}{RT}}$ , con lo que

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

y de ahí

$$\eta = \frac{RT}{\beta F} \ln j_0 - \frac{RT}{\beta F} \ln j = \frac{0.0591}{\beta} \log j_0 - \frac{0.0591}{\beta} \log j$$

En la Figura 15.4 se representa la recta ajustada por mínimos cuadrados tomando  $\eta$  en voltios y un coeficiente de correlación 0.999999. Como la pendiente es  $-0.11819 = -\frac{0.0591}{\beta}$ , tenemos  $\beta = -\frac{0.0591}{-0.11819} = 0.50$ . A partir de la ordenada en el origen tenemos  $0.056386 = \frac{0.0591}{\beta} \log j_0$ , de donde obtenemos  $j_0 = 10^{\frac{0.056386 \cdot 0.5}{0.0591}} = 2.9994 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Figura 15.4** Gráfica del ajuste de los datos a una línea recta.

- 15.25 Solución:** El potencial de equilibrio viene dado por la ecuación de Nernst

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{H}_2}^0 + 0.059 \log a_{\text{H}^+} = 0.059 \log (0.2 \cdot 0.81) = -0.0466 \text{ V}$$

Como  $\eta = E - E_{\text{eq}} = E - (-0.0466) = E + 0.0466$ , es decir,  $E = \eta - 0.0466$ . Calculamos los valores de  $E$  para los valores máximo y mínimo de  $\eta$ , obteniendo  $E = -0.1966 \text{ V}$  para  $\eta = -0.15 \text{ V}$ , y  $E = -0.1566 \text{ V}$  para  $\eta = -0.11 \text{ V}$ . Por tanto se liberará hidrógeno en todo el rango de valores de la sobretensión considerados.

- 15.26 Solución:** El potencial de equilibrio en estas condiciones es  $E_{\text{eq}} = E_{\text{H}_2}^0 + 0.059 \log a_{\text{H}^+} = -0.0466 \text{ V}$ . La densidad de corriente catódica es  $j = j_0 e^{-\frac{\beta F}{RT} \eta}$ , por tanto

$$\eta = -\frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0.5 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{409}{2.99994} = -0.2524 \text{ V}$$

Finalmente como  $\eta = E - E_{\text{eq}}$ , tenemos  $E = \eta + E_{\text{eq}} = -0.2524 \text{ V} - 0.0466 \text{ V} = -0.299 \text{ V}$ .

- 15.27 Solución:** La corriente es catódica, por tanto  $j = j_0 e^{-\beta \eta F z / RT}$ , por tanto  $5 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-7} \cdot e^{-\eta F / RT}$  y

entonces

$$\begin{aligned}\eta_{\text{Zn}} &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-7}} = -\frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-7}} \\ &= -0.05914 \log \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-7}} = -0.260 \text{ V}\end{aligned}$$

El potencial al que se deposita el Zn será el potencial de equilibrio más la sobretensión, es decir, como  $\eta_{\text{Zn}} = E - E_{\text{eq,Zn}}$ , por tanto  $E = -0.260 \text{ V} - 1 \text{ V} = -1.260 \text{ V}$ . Para determinar la densidad de corriente total hemos de calcular la que corresponde al hidrógeno para agregarla a la del Zn, por tanto

$$E_{\text{eq,H}} = E^0 + 0.05914 \log a_{\text{H}^+} = -0.05914 \text{ pH} = -0.05914 \cdot 10 = -0.5914 \text{ V}$$

Como  $\eta_{\text{H}} = E - E_{\text{eq,H}} = -1.260 \text{ V} - (-0.5914) \text{ V} = -0.6686 \text{ V}$  y el Zn e H se codepositan, significa que el potencial de depósito de ambos es el mismo, por tanto

$$j_{\text{H}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ e}^{-\frac{0.5 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (-0.6686)}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}} = 2.237 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^2 = 0.2237 \text{ mA cm}^{-2}$$

La intensidad de corriente total sobre el electrodo se Zn viene dada por

$$j_{\text{total}} = j_{\text{Zn}} + j_{\text{H}} = 3 \text{ mA cm}^{-2} + 0.2237 \text{ mA cm}^{-2} = 3.2237 \text{ mA cm}^{-2}$$

**15.28 Solución:** La corriente es catódica, por tanto

$$j_{\text{Zn}} = j_{0,\text{Zn}} e^{-\beta F \eta_{\text{Zn}} / RT}$$

y

$$8 \cdot 10^{-3} = 10^{-7} e^{-\frac{96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot \eta}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}}$$

de donde tenemos

$$\eta_{\text{Zn}} = -\frac{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{8 \cdot 10^{-3}}{10^{-7}} = -0.2899 \text{ V}$$

Como  $\eta_{\text{Zn}} = E - E_{\text{eq,Zn}}$ , tenemos

$$E_{\text{eq,Zn}} = -0.76 \text{ V} + \frac{0.05914}{2} \log (0.1 \cdot 0.49) = -0.7987 \text{ V}$$

de forma que el potencial de depósito del  $\text{Zn}^{2+}$  es

$$E = \eta_{\text{Zn}} + E_{\text{eq,Zn}} = -0.2899 \text{ V} - 0.7987 \text{ V} = -1.0886 \text{ V}$$

Para saber si se puede depositar solamente el Zn debemos calcular la densidad de corriente de  $\text{H}_2$  al potencial de depósito del  $\text{Zn}^{2+}$ . Como

$$E_{\text{eq,H}} = E^0 - 0.05914 \text{ pH} = -0.05914 \cdot 4.5 = -0.2661 \text{ V}$$

la sobretensión de  $\text{H}^+$  vale

$$\eta_{\text{H}}^+ = E - E_{\text{eq,H}} = -1.0886 \text{ V} - (-0.2661) \text{ V} = -0.8225 \text{ V}$$

y la densidad de corriente del  $\text{H}_2$  viene dada por

$$j_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-\frac{0.5 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (-0.8225)}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} = 4.5079 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$$

Por tanto, la razón entre las densidades de corriente viene dada por  $\frac{j_{\text{Zn}}}{j_{\text{H}_2}} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{4.5079 \cdot 10^{-4}} = 17.74 > 10$ , con lo que se puede considerar que no hay desprendimiento de  $\text{H}_2$  y, por tanto, el Zn se deposita solo.

**15.29 Solución:** El umbral para que no haya desprendimiento de  $\text{H}_2$  es  $j_{\text{Zn}} = 10 \cdot j_{\text{H}_2}$ , es decir,

$$j_{0,\text{Zn}} e^{\frac{-0.5 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 2 \cdot \eta_{\text{H}_2}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} = 10 \cdot j_{0,\text{H}_2} e^{\frac{-0.5 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot \eta_{\text{H}_2}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}}$$

y

$$5 \cdot 10^{-3} = e^{\frac{96485 \cdot 0.5 \cdot \eta_{\text{H}_2}}{8.3145 \cdot 298} - \frac{96485 \cdot \eta_{\text{Zn}}}{8.3145 \cdot 298}}$$

y tomando logaritmos en los dos miembros tenemos  $-5.2983 = \frac{96485}{8.3145 \cdot 298} (0.5\eta_{\text{H}_2} - \eta_{\text{Zn}})$ , de donde, finalmente  $0.5\eta_{\text{H}_2} - \eta_{\text{Zn}} = -0.1360$ . El potencial a aplicar debe satisfacer simultáneamente las dos condiciones  $E = \eta_{\text{Zn}} + E_{\text{eq,Zn}}$  y  $E = \eta_{\text{H}_2} + E_{\text{eq,H}_2}$ . El potencial de equilibrio de Zn viene dado por

$$E_{\text{eq,Zn}} = -0.76 + \frac{0.05914}{2} \log(0.1 \cdot 0.49) = -0.7987 \text{ V}$$

mientras que el potencial de equilibrio del  $\text{H}_2$  viene dado por

$$E_{\text{eq,H}_2} = E^0 - 0.05914 \text{ pH} = -0.05914 \cdot \text{pH}$$

Por tanto

$$E = \eta_{\text{Zn}} - 0.7989 = \eta_{\text{H}_2} + (-0.05914 \cdot \text{pH})$$

y como

$$0.5\eta_{\text{H}_2} - \eta_{\text{Zn}} = -0.1360$$

$$\eta_{\text{Zn}} = 0.5\eta_{\text{H}_2} + 0.1360$$

Por tanto  $0.5\eta_{\text{H}_2} + 0.1360 - 0.7987 = \eta_{\text{H}_2} - 0.05914 \cdot \text{pH}$ , es decir,

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{1}{0.5} (-0.6627 + 0.05914 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

El potencial viene dado por

$$E = \frac{1}{0.5} (-0.6627 + 0.05914 \cdot \text{pH}) + (-0.05914 \cdot \text{pH}) = -1.3254 + 0.05914 \cdot \text{pH}$$

En la Figura 15.5 se representa gráficamente el potencial a aplicar frente al pH para garantizar que no se desprende a  $\text{H}_2$ .

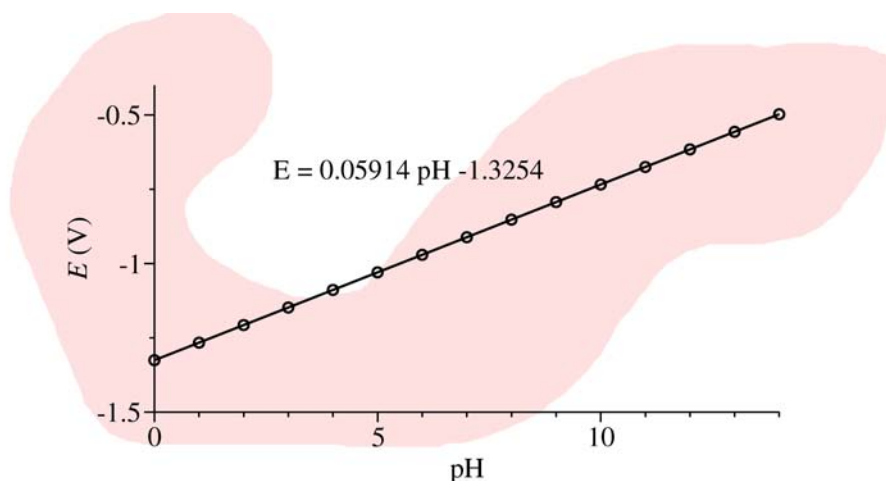


Figura 15.5 Potencial a aplicar frente al pH.

**15.30 Solución:** El potencial de equilibrio del electrodo en el que tiene lugar la reacción  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , viene

dado por

$$E_{\text{eq, Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 0.77 + 0.05914 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

La ecuación de Butler-Volmer establece que

$$j = j_0 \left[ e^{(1-\beta)F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT} \right]$$

Como  $\beta = 0.5$  y la corriente de intercambio  $j_0 = 2 \text{ mA cm}^{-2}$ ,

$$\begin{aligned} j &= 2 \cdot \left[ e^{0.5 \cdot 96485 \cdot \eta / (83145 \cdot 298.15)} - e^{-0.5 \cdot 96485 \cdot \eta / (83145 \cdot 298.15)} \right] \\ &= 2 \cdot \left[ e^{\eta/0.05138} - e^{-\eta/0.05138} \right] \end{aligned}$$

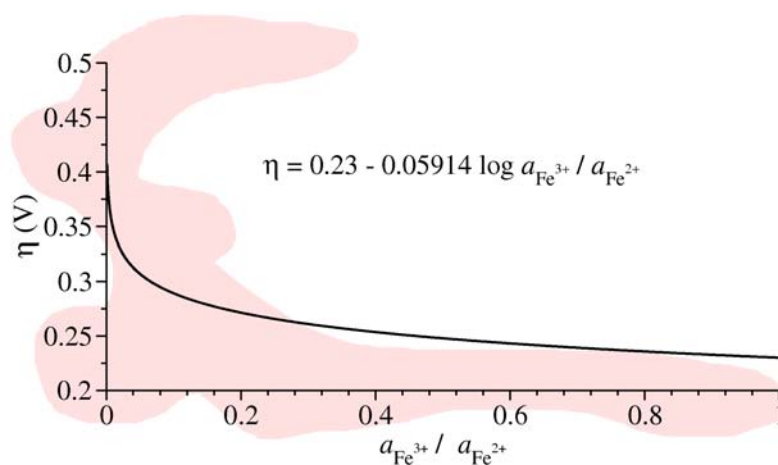
la superficie del electrodo es  $1 \text{ cm}^2$ ,

$$I = j \cdot A = 2 \cdot 1 \cdot \left[ e^{\eta/0.05138} - e^{-\eta/0.05138} \right]$$

y el potencial del electrodo es  $1 \text{ V}$ ,

$$\begin{aligned} \eta &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{eq, Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 1 - \left( 0.77 + 0.05914 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \\ &= 0.23 - 0.05914 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \end{aligned}$$

En las Figuras 15.6 y 15.7 corresponden a las representaciones de  $\eta$  e  $I$  frente a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . En la Tabla 15.3 incluimos algunos valores de las corrientes anódica y catódica y podemos comprobar que podemos prescindir de la componente catódica.



**Figura 15.6** Gráfica de  $\eta$  frente a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

**Tabla 15.3** Componentes de la corriente  $j_a$  y  $j_c$  para valores escogidos de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0.001	0.01	0.1	0.5	1
$j_a$ (mA)	5556.32	1757.52	555.92	248.66	175.84
$j_c$ (mA)	-0.000720	-0.002276	-0.007195	-0.016086	-0.022747

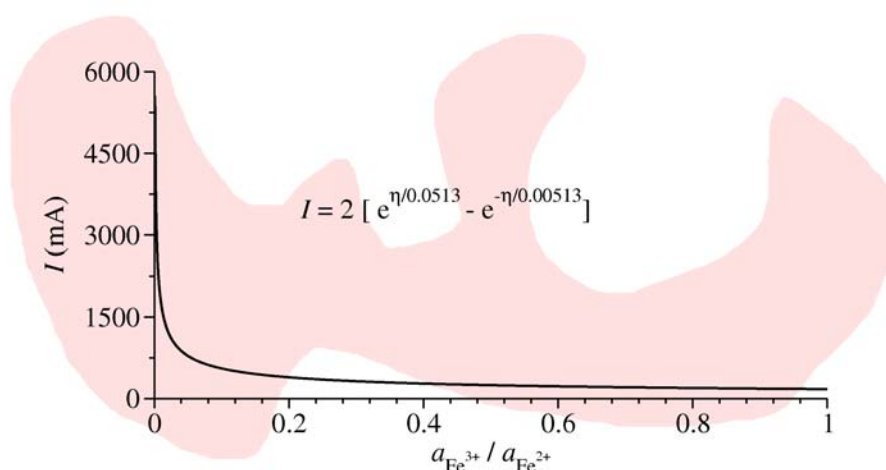


Figura 15.7 Gráfica de  $I$  frente a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

**15.31 Solución:** Tenemos que calcular las densidades de corriente para ambos iones y seleccionar aquellas densidades de corriente que supongan una razón igual o superior a 10 para que se pueda depositar el ión  $\text{Zn}^{2+}$ , en cuyo caso la corriente debida a  $\text{H}^+$  será muy pequeña en comparación a la de  $\text{Zn}^{2+}$ . El ión  $\text{Zn}^{2+}$  se deposita a partir de una disolución de actividad unidad, cuando el potencial es más negativo que  $-0.76$  V. La corriente debida al ión  $\text{Zn}^{2+}$  viene dada por

$$j_{\text{Zn}} = j_{0,\text{Zn}} e^{-\frac{\beta F \eta_{\text{Zn}} z}{RT}} = 1 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{0.5 \cdot 96485 \cdot \eta \cdot 2}{8.3145 \cdot 298.15}} = 10^{-7} e^{-38.92 \cdot \eta_{\text{Zn}}}$$

por tanto

$$\eta_{\text{Zn}} = -\frac{1}{38.92} \ln \frac{10^{-7}}{j_{\text{Zn}}}$$

Como

$$E = -\eta_{\text{Zn}} + E_{\text{eq,Zn}} = \frac{1}{38.92} \ln \frac{10^{-7}}{j_{\text{Zn}^{2+}}} - 0.76$$

Ahora calculamos a este potencial, al que se deposita el ión  $\text{Zn}^{2+}$ , cual es la densidad de corriente que corresponde a  $\text{H}_2$ . El potencial de equilibrio para el  $\text{H}^+$  viene dado por

$$E_{\text{eq,H}^+} = E_{\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -0.05914 \cdot \text{pH} = -0.05914 \cdot 7 = -0.4138 \text{ V}$$

Tenemos entonces

$$\eta_{\text{H}_2} = E - E_{\text{eq,H}^+} = E + 0.4138$$

y, por tanto

$$\eta_{\text{H}_2} = -\frac{1}{38.92} \ln \frac{10^{-7}}{j_{\text{Zn}^{2+}}} - 0.76 + 0.4138 = -\frac{1}{38.92} \ln \frac{10^{-7}}{j_{\text{Zn}}} - 0.3462$$

con lo que la corriente debida a los iones  $\text{H}^+$  viene dada por

$$j_{\text{H}^+} = j_{0,\text{H}^+} e^{-\frac{\beta F \eta_{\text{H}_2} z}{RT}} = 5 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{0.5 \cdot 96485 \cdot \eta_{\text{H}_2} \cdot 1}{8.3145 \cdot 298.15}} = 5 \cdot 10^{-11} e^{-19.46 \cdot \eta_{\text{H}_2}}$$

Finalmente tenemos

$$\frac{j_{\text{Zn}}}{j_{\text{H}^+}} = \frac{j_{\text{Zn}}}{5 \cdot 10^{-11} e^{-19.46 \cdot \eta_{\text{H}_2}}} = \frac{j_{\text{Zn}}}{5 \cdot 10^{-11} e^{-\left(0.5 \cdot \ln \frac{10^{-7}}{j_{\text{Zn}^{2+}}} - 6.7370\right)}}$$

En la Figura 15.8 se incluye una representación gráfica de la relación de densidades de corriente frente a la densidad de corriente correspondiente a  $\text{Zn}^{2+}$  comprendida entre  $10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$  y  $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ . Podemos observar que para densidades de corriente igual o superior a  $3 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$  la relación entre las densidades de corriente es superior a 10, con lo que el potencial aplicado es lo suficientemente negativo para que la reacción catódica tenga lugar.

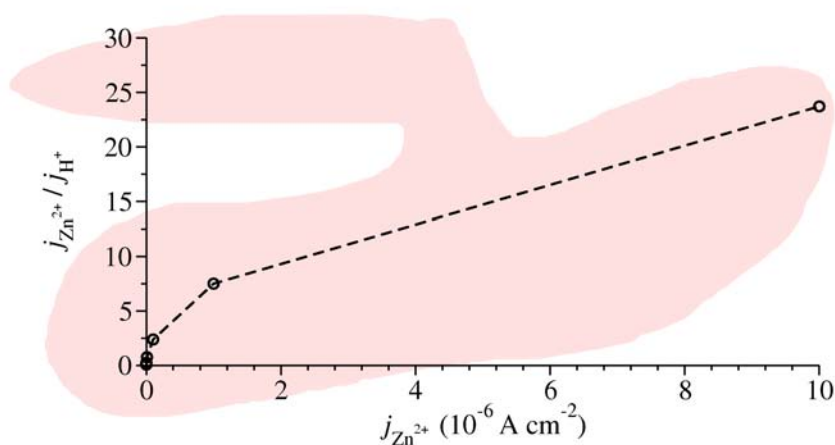


Figura 15.8  $j_{\text{Zn}} / j_{\text{H}^+}$  frente a  $j_{\text{Zn}}$ .