FUNCIONES EXPONENCIALES EN CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

Julia E. Tasca, A.M. Gaisch, María Cristina Grasselli, Teresita Kessler.
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires
Avda. Del Valle 5737, B7400JWI, Olavarría, Bs.As., Argentina.
cgrassel@fio.unicen.edu.ar; agaisch@fio.unicen.edu.ar;jtasca@fio.unicen.edu.ar; tkessler@fio.unicen.edu.ar
Area temática: Aplicaciones de la matemática
Palabras claves: Funciones exponenciales. Función Seno hiperbólico. Serie de Taylor. Ecuación de Butler-Volmer

Resumen. La ecuación de Butler-Volmer es considerada la expresión fundamental de la cinética electroquímica. Es una compleja expresión, enmarcada en la función seno hiperbólico cuyo análisis y aplicación a casos prácticos en forma directa no es simple. En este trabajo, se analizan las aproximaciones que se realizan a la ecuación general justificando las nuevas expresiones a través de los fundamentos matemáticos aplicados y analizando el error que se comete con la aplicación de esas aproximaciones. Además, se muestran a modo de ejemplo una aplicación en seminarios de problemas de corrosión y un trabajo experimental de laboratorio que permiten sustentar lo anterior. Se indican sucintamente competencias de interés en el perfil del egresado que pueden ser desarrolladas en los estudiantes y se señala la articulación transversal de contenidos entre asignaturas.

Introducción

El conocimiento de la ley cinética que gobierna las reacciones químicas es de suma importancia en la carrera de Ingeniería Química, dado que sienta las bases para el diseño de los reactores en los que se llevan a cabo los procesos a nivel industrial. Por otra parte, permite establecer parámetros de comportamiento a efectos de determinar el rendimiento y la conversión, y controlar las eficiencias de corriente y de consumo energético de los procesos bajo estudio [1,2].

Las reacciones electroquímicas pueden ser consideradas como un caso especial de reacciones químicas, dado que además de las especies químicas intervinientes, se debe tener en cuenta la transferencia de carga asociada a las mismas [3]. La aplicación de los datos cinéticos y termodinámicos permite el desarrollo de nuevas concepciones en reactores relacionadas no solo a procesos conocidos a través de su optimización, sino a la sustitución de industrias con enfoques basados en tecnologías sustentables. Los procesos de corrosión son también gobernados por la termodinámica y la cinética electroquímica; la primera responde a la pregunta de espontaneidad de la reacción y la segunda permitirá estimar tiempos de vida de estructuras y establecer métodos de protección [4].

El estudio de la cinética para las reacciones electroquímicas involucra el conocimiento de la respuesta corriente-potencial para el sistema involucrado, basado en la ecuación de Butler-Volmer [3]. Su forma general para una temperatura dada, T es:

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

con
- j : densidad de corriente
- j_0: densidad de corriente de intercambio
- α: coeficiente de transferencia
- η: sobrepotencial de activación
- z: número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica
- F, R: constantes de Faraday y de los gases, respectivamente.

Dado que $\text{senh } x = ½ (e^x - e^{-x})$, la ecuación (1) puede ser escrita como,

$$j = 2 j_0 \text{ senh } [(\alpha zF\eta)/RT] \qquad (2)$$

Esta ecuación es una expresión compleja, cuyo análisis y aplicación en forma directa a casos prácticos como los mencionados anteriormente no es sencillo de evaluar. En este trabajo se analizan, a partir de la ecuación general de la cinética electroquímica, las aproximaciones que pueden realizarse a efectos de corroborar datos experimentales. Para ello, se consideran bajos y elevados sobrepotenciales, justificando las nuevas expresiones a través de los fundamentos matemáticos aplicados. Es de interés analizar el error que se comete con la aplicación de estas aproximaciones respecto de la ecuación completa general. Además, una aplicación en seminarios de problemas de corrosión y un trabajo experimental de laboratorio permiten sustentar lo anterior.

Ecuación general de la Cinética Electroquímica

Una reacción electroquímica responde a un proceso heterogéneo para el que son válidas las leyes de Faraday, y el estudio de la velocidad se realiza en base a relaciones entre corriente y potencial [2,3].

Considérense dos electrodos, por ejemplo de cobre, sumergidos en una solución ácida, entre los que se hace circular una corriente. La primera Ley de Faraday establece que la pérdida de peso detectada en el ánodo ó la

masa depositada en el cátodo, m, es proporcional al producto [i t], siendo i la corriente que circuló por el circuito en el tiempo t, con z: carga y PM: peso molecular, de la especie.

$$m = [PM / z F] i t \qquad (3)$$

La velocidad de una reacción viene dada por

$$v = dn/dt = d(m/PM)/ dt \qquad \text{con n = número de moles.}$$

Derivando la ecuación (3) y reemplazando en la expresión de velocidad se obtiene:

$$v = i / z F \qquad (4)$$

Esto es, la cinética de una reacción electroquímica puede ser estudiada por el flujo de la corriente que originó la transferencia de electrones. Para determinar la ley cinética, se deben tener datos experimentales fiables que se procesan adecuadamente a través de un modelo, a efectos de determinar los parámetros de interés y contrastar los valores calculados con los reales experimentales.
Para un proceso general de reducción de una especie determinada, siendo Ox: la especie oxidada y Red: la especie reducida: $Ox + z e = Red$,

la velocidad de reacción puede escribirse como

$$v = k[Ox] = k´[Red] \qquad (5)$$

con k: constante cinética anódica y k´: constante cinética catódica, y [Ox] y [Red] son las concentraciones de las formas oxidada y reducida, respectivamente.
Para k es válido escribir su dependencia con la temperatura bajo la forma de la ecuación de Arrhenius [3]:

$$k = A \exp(-\Delta G^{\#}/RT) \qquad (6)$$

con $\Delta G^{\#}$: energía de activación de Gibbs y A: factor pre-exponencial.
Una vez producida la transferencia de carga, no existe más electroneutralidad en la interfase de reacción y se tienen dos contribuciones a la energía de activación, dependientes de la estructura de la doble capa y del complejo activado formado,
-una contribución química, debida a las especies químicas en reacción;
-un aporte eléctrico, debido al propio cambio electrónico en la interfase de reacción. Este último se enmarca en el llamado sobrepotencial de activación de la reacción electroquímica, η [3].
Si se aplica un potencial catódico E, el valor de la energía de activación $\Delta G^{\#}$ se ve influenciado para la reacción en la dirección anódica en $(1-\alpha)E$ y la catódica en αE, respectivamente, considerando que el coeficiente α marca la posición del máximo de la barrera de energía establecido como el estado de "complejo activado" [3].
Llevando el potencial a dimensiones de energía por mol y reemplazando en la ecuación (5) se tiene

$$v_c = A_c[Ox] \exp[-(\Delta G^{\#}_c + \alpha zFE)/RT)]$$

$$v_a = A_a [Red] \exp\{[-(\Delta G^{\#}_a - (1-\alpha)zFE)]/RT\}$$

Introduciendo (6) y considerando (4), con j = i / área

$$jc = kc [Ox] \exp[(-\alpha zFE)/RT]$$

$$ja = ka [Red] \exp[(1-\alpha)zFE)/RT)]$$

Por definición, el sobrepotencial: $\eta = E - E^0$, con E^0: potencial estándar de electrodo

$$jc = kc [Ox] \exp\{[-\alpha zF(\eta + E^0)]/RT)\}$$

$$ja = ka [Red] \exp\{[(1-\alpha)zF(\eta + E^0)]/RT\}$$

En el equilibrio con $E = E^0$

$$ja = jc = j_0 = kc [Ox] \exp[(-\alpha zFE^0)/RT] = ka [Red] \exp\{[(1-\alpha)zFE^0]/RT\} \qquad (7)$$

Reemplazando en las expresiones anteriores se tiene

$$jc = j_0 \exp[(-\alpha zF\eta)/RT] \qquad (8)$$

$$ja = j_0 \exp\{[(1-\alpha)zF\eta]/RT\} \qquad (9)$$

La corriente neta será,

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

De esta manera se llega a la expresión conocida como la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 1). La representación gráfica se muestra en la Figura 1.

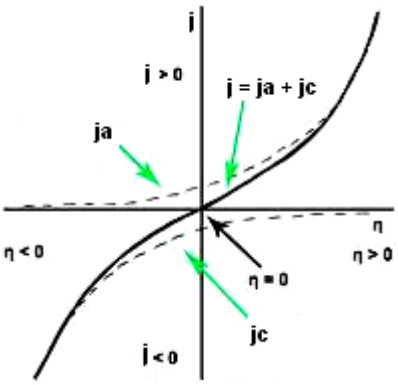

Figura 1. Representación gráfica de la ecuación general de Butler-Volmer conocida como curva de polarización.

Aproximaciones de la Ecuación de Butler-Volmer y sus fundamentos matemáticos

La complejidad de la ecuación (1) plantea la necesidad de obtener expresiones matemáticas más simples, válidas en los distintos intervalos de sobrepontenciales aplicados.

-Aproximación a elevados sobrepotenciales

A elevados sobrepotenciales, el aporte del sobrepotencial debido a una de las reacciones puede ser despreciado frente al correspondiente a la otra reacción.

Por ejemplo, si $\eta_a >> \eta_c$, se desprecia la primer función exponencial en la ecuación 1 y se obtiene una expresión equivalente a la ecuación (8):

$$j = - j_0 \exp[(-\alpha zF\eta)/RT]$$

linealizando, $$\ln|j| = \ln j_0 - (\alpha zF\eta)/RT \qquad (10)$$

En este caso, una representación gráfica semilogarítmica de los valores de los sobrepotenciales en función de la corriente, permite determinar diferentes parámetros de interés en cinética. Así, de la ordenada al origen se obtiene el valor de j_0, correspondiente a la densidad de corriente que circula en el estado de equilibrio y de la pendiente se evalúa α.

-Aproximación a bajos sobrepotenciales

Para esta aproximación, las dos funciones exponenciales de la ecuación de Butler-Volmer deben ser desarrolladas y evaluadas para valores de sobrepotencial cercanos a cero. Este tratamiento se basa en el desarrollo de aproximaciones por polinomios [5,6].

A partir de la definición de una serie de Taylor de una función f(x) infinitamente derivable (real o compleja) definida en un intervalo abierto (a, b), queda establecida la siguiente expresión:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}_{(a)}}{n!}(x-a)^n$$

Aquí, n! es el factorial de n y $f^{(n)}_{(a)}$ indica la n-ésima derivada de la función f en el punto a. Para el caso especial en que a = 0, la serie toma el nombre de serie de Maclaurin.

Si se considera que la función es una exponencial natural $f(x) = e^x$, las derivadas de $f(x)$ son iguales a e^x. Desarrollando el polinomio de Maclaurin de n-ésimo grado y evaluando las derivadas en cero, se llega a

$$P_n(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots + \frac{x^n}{n!}$$

Considerando sobrepotenciales muy bajos, valores próximos a cero, y aplicando la definición de polinomios de Mac Laurin de primer orden a ambas funciones exponenciales de la ecuación general de la cinética electroquímica (ecuación (1)), resulta:

$$f(\eta) = e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} = 1 + \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}$$

$$f(\eta) = e^{\frac{-\alpha zF\eta}{RT}} = 1 - \frac{\alpha zF\eta}{RT}$$

Finalmente, al reemplazar estas aproximaciones en la ecuación (1) se tiene:

$$j = j_0 [1 + (zF\eta)/RT - (\alpha zF\eta)/RT - 1 + (\alpha zF\eta)/RT]$$

Simplificando, se llega a $j = (j_0 zF\eta)/RT$ (11)

Esta última expresión es una relación lineal entre la corriente y el sobrepotencial, lo que simplifica de manera notoria el tratamiento de la cinética.

Estimación del error cometido usando las aproximaciones

En la bibliografía se sugiere utilizar la ecuación (10) para $\eta > 0.10$ V y la ecuación (11) para $\eta < 0.01$ V [3]. Resulta de interés conocer el error que se comete cuando se utilizan las aproximaciones de la expresión general, esclarecer los términos "bajos" y "altos" sobrepotenciales y analizar el comportamiento cuando se aplican valores de sobrepotenciales en el intervalo de 0.01 y 0.10 V. Para ello, se consideró la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre platino en medio ácido [3], contándose con los siguientes datos: j_0=7.9 x 10^{-4} A/cm^2 y α=0.58. Se calcularon y graficaron los valores de densidad de corriente (j) en función de los sobrepotenciales (η) empleando las ecuaciones (1), (10) y (11). (Figura 2).

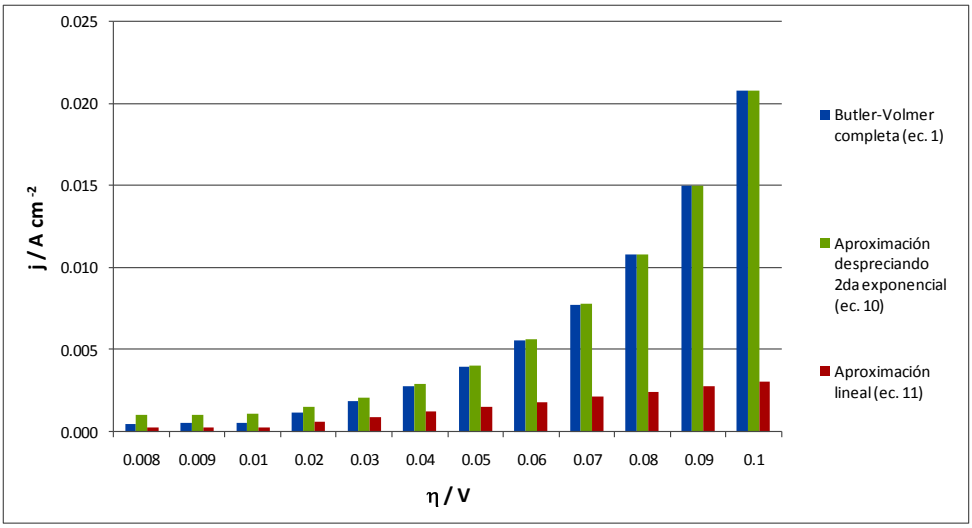

Figura 2. Representación de la densidad de corriente en función del sobrepotencial según las expresiones de las ecuaciones (1), (10), (11).

Sobre esta base, se calculó y graficó el error relativo porcentual cometido al utilizar ambas aproximaciones, considerando como valor verdadero la densidad de corriente calculada por medio de la ecuación (1) (Figura 3).
Sobre la base del análisis de las Figuras 2 y 3, se puede afirmar que para este caso en particular, la ecuación (10) representa una mejor aproximación para valores de $\eta \geq 0.02$ V, con errores despreciables (menores a 0.1%) para $\eta \geq 0.10$ V, siendo este el valor de sobrepotencial aconsejado por la bibliografía para la aplicación de dicha aproximación [3].
Para $\eta \leq 0.01$ V, se comete menor error en el cálculo de j empleando la ecuación de aproximación (11). Sin embargo, se observa que el mismo es de aproximadamente el 50%.

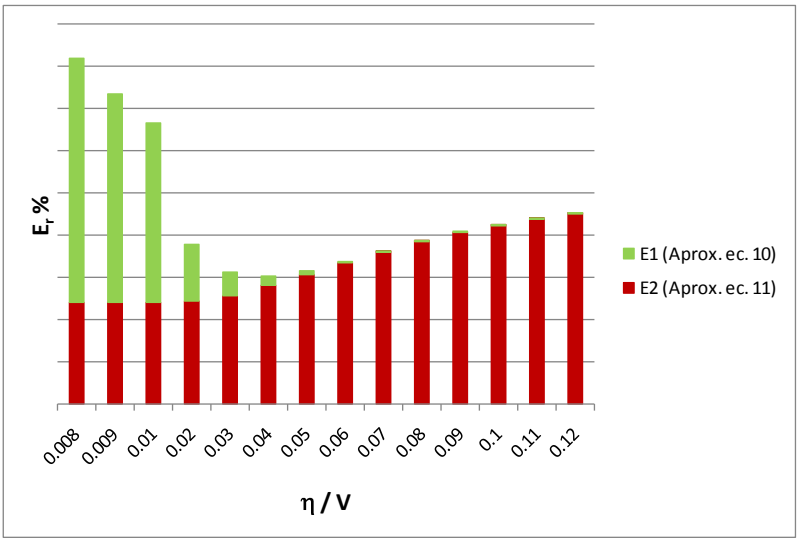

Figura 3. Gráfica de los errores porcentuales en función del sobrepotencial con las dos aproximaciones.

Aplicación en seminarios de problemas

Una de las aplicaciones más útiles de la ecuación de Butler–Volmer y sus aproximaciones corresponde a su empleo para la estimación de la velocidad de corrosión, a partir de la determinación de la densidad de corriente de corrosión. Para esto, se utilizan diferentes estrategias. Aquí se presentan dos métodos que se aplican en seminarios de problemas, uno denominado "método de los tres puntos" correspondiente a la aproximación a altos sobrepotenciales (ecuación 10) y otro enmarcado en la resistencia de polarización que está basado en la aproximación para los bajos sobrepotenciales (ecuación 11) [8].

Método de los tres puntos

Este procedimiento es general y aplicable dentro de cualquier intervalo de potencial. Para ello, son considerados tres puntos de la gráfica del logaritmo de la densidad de corriente (log j) en función del sobrepotencial (η); el primero se establece a un valor arbitrario de diferencia de potencial (ΔE=η), el segundo a 2ΔE y el tercero a -2ΔE, correspondiendo los dos primeros valores a la zona anódica y el tercero a la catódica, respectivamente. Así, la recta correspondiente a la región anódica queda determinada por los dos primeros puntos y la recta catódica por el tercer punto y la pendiente establecida a altos sobrepotenciales en esa zona. En la figura 4, se presenta esquemáticamente un ejemplo, para el cual ΔE arbitrario elegido fue de +0.03 V, intervalo donde se demostró que la ecuación (10) resulta ser una buena aproximación. Establecidos los tres puntos, se obtienen dos rectas, en cuya intersección queda establecido el valor de la densidad de corriente de corrosión.

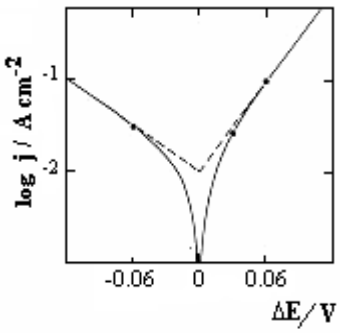

Figura 4. Esquema demostrativo del método de los puntos.

-Aproximación por resistencia de polarización.

A partir de la ecuación de bajos sobrepotenciales (ecuación 11), se puede calcular un valor de densidad de corriente. Dada la relación lineal establecida y considerando la analogía con la ley de Ohm, se llama resistencia de polarización al valor que tiene la pendiente de la recta tangente a la curva de polarización evaluada cuando la densidad de corriente tiende a cero, con $Rp = RT/ j_0zF$ (Figura 5).

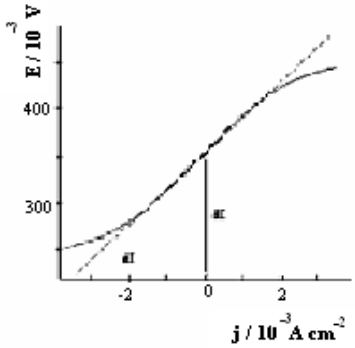

Figura 5. Esquema demostrativo del método de resistencia de polarización.

Aplicación en laboratorio

La velocidad de reacciones electroquímicas puede ser estudiada experimentalmente a partir de la determinación de la curva de polarización global del sistema Metal/Solución y de las contribuciones anódica y catódica [7]. En el laboratorio se arma un dispositivo experimental como el presentado en la Figura 6, que permite determinar en medidas potenciostáticas, para cada potencial una vez alcanzado el estado estacionario del sistema:

-la medida de la corriente total que circula por el sistema, a través de la lectura directa de la corriente en un multímetro conectado ó en la escala del propio potenciostato.

-la corriente anódica, que se establece por la pérdida en peso del ánodo y aplicando posteriormente las leyes de Faraday.

-la corriente catódica, que se calcula por la medida del volumen de hidrógeno desprendido en el cátodo, medido en el eudiómetro y considerando comportamiento ideal de los gases.

Procedimiento experimental:

En primer lugar, debe determinarse un nivel inicial de solución (NaOH, 1M) en el eudiómetro y pesarse el electrodo de trabajo, la chapa de aluminio (Figura 6). Se realizan las conexiones con las terminales del potenciostato:

-ET (electrodo de trabajo): chapa del metal a ensayar.

-ER (electrodo de referencia): en este caso, el electrodo reversible de hidrógeno.

-EA (electrodo auxiliar): chapa de platino rodeando el electrodo de trabajo para asegurar una buena distribución de corriente en el ET.

Se fija un potencial (en el intervalo catódico, -1 V a -1.50 V), se deja transcurrir un tiempo controlado (10 minutos); se lee el valor de corriente en el multímetro y se apaga la conexión. Se vuelve a pesar el ET y se determina el nivel final en el tubo. Se repite el procedimiento a efectos de obtener un conjunto de valores que permitan graficar las curvas.

Los resultados se presentan en las curvas de polarización de la Figura 7, donde se puede apreciar que las ambas reacciones, anódica y catódica, presentan un comportamiento exponencial, y la j total medida se corresponde con la curva suma representada por la ecuación de Butler-Volmer.

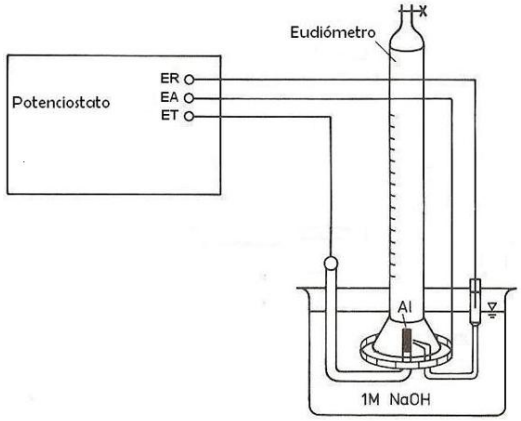

Figura 6. Dispositivo experimental, mostrando los equipos y las conexiones.

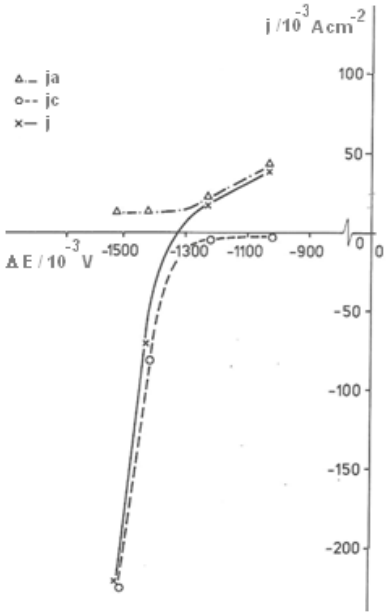

Figura 7. Resultados experimentales presentados en las curvas de polarización.

Aspectos didácticos

El desarrollo de competencias no sólo tecnológicas, sino además sociales, políticas y actitudinales son una necesidad en la formación de grado para las carreras de ingeniería [9,10]. Con la metodología presentada del tema cinética electroquímica, se proyecta contribuir con el desarrollo de las siguientes capacidades involucradas

- en las competencias tecnológicas:
  - -identificar, formular y resolver problemas de ingeniería en diferentes contextos.
  - -usar de manera eficaz las técnicas y herramientas de la ingeniería.
  - -organizar y aplicar la información.

- en las competencias sociales
    - -trabajar en equipo.
    - -discutir y respetar la opinión del otro.
- -en las competencias actitudinales
    - -razonamiento lógico.
    - -espíritu crítico

A través de este tipo de enfoque es posible aprovechar los conocimientos y habilidades adquiridos por el alumno en otras asignaturas, como es el caso de las herramientas matemáticas para el tema motivo de este trabajo, a efectos de lograr una integración horizontal-vertical valedera.

Consideraciones Finales

Para el mejor entendimiento de los conceptos básicos de cinética electroquímica, se aplica el conocimiento de funciones exponenciales y el desarrollo en serie de funciones, el análisis de error y la influencia de los diferentes parámetros. Todo ello permite no solo la integración de contenidos de diversas asignaturas de coordinación horizontal y/o vertical, sino además el desarrollo de competencias específicas en los estudiantes. Por otra parte, se puede analizar el comportamiento de las reacciones electroquímicas en diversos contextos.

Agradecimientos

TK es Investigador CICPBA.

Referencias bibliográficas

[1] D.J. Pickett, “Electrochemical Reactor Design”, Elsevier (1977).
[2] T.Z. Fahidy, “Principles of Electrochemical Reactor Design”, Elsevier (1985).
[3] P.Atkins, “Fisicoquímica” Addison-Wesley Iberoamericana (1991).
[4] H.H. Uhlig, “Corrosion and Corrosion Control”, Wiley (1963)
[5] R. Smith, R. Minton “Cálculo Volumen 1”, McGraw Hill (2003).
[6] J. Stewart, “Cálculo. Conceptos y Contextos 3ra edición”, International Thomson Editores (2006).
[7] E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel, “Korrosionskunde im Experiment”, VCH (1990).
[8] R. Baboian (Ed), “Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering”, NACE (1986).
[9] Competencias Genéricas de Ingeniería – Documento final [en línea]. En: Consejo Federal de Decanos de Ingeniería (CONFEDI). Disponible en: http://www.confedi.org.ar/component/option.com_docman/task,cat_view/gid,20/Itemid,44/ Fecha consulta noviembre 2010
[10] Tironi, A.; Grasselli, M.C.; Kessler, T.,”Aporte de los trabajos prácticos de laboratorio de Fisicoquímica para el desarrollo de competencias del Ingeniero Químico”. Exp. Doc. Ing. **1**: 57 – 63 (2006).