



Modelo Cinético Utilizado en el Estudio Electroquímico del Proceso de Corrosión en Medio Acuoso.

M. Mora¹, M. Alvarez¹, O. Fernandez¹, W. Aperador¹⁻², C. Ortiz¹, E. Vera¹

¹ Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia Grupo de Superficies Electroquímica y Corrosión.

² Universidad del Valle, Grupo de Materiales Compuestos

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

Resumen

Se presenta desde el punto de vista físico, la revisión teórica de los procesos electroquímicos que ocurren en una interfase metal-disolución, partiendo de conceptos termodinámicos y electrostáticos que conllevan a la deducción del modelo cinético que describe o gobierna los procesos anódicos y catódicos manifiestos implícitamente en la densidad de carga presente en el sistema. A tal modelo se le conoce como ecuación cinética de Butler-Volmer, el cual mediante primera aproximación revela el comportamiento lineal entre la carga y la energía del portador tal como ocurre en la ley de Ohm, siendo la base primordial para el desarrollo de técnicas electroquímicas convencionales tales como resistencia a la polarización lineal (LPR), curvas de polarización Tafel, pulso galvanostático (GALVAPULSE) y modulación de frecuencia electroquímica (EFM) entre otras, utilizadas para mediciones de parámetros que permitan determinar velocidades de corrosión en materiales conductores.

Palabras claves: Ecuación Butler-Volmer, interfase metal-disolución, transferencia de carga, velocidad de reacción, sobrepotencial, energía de activación.

Abstract

The purpose of this article is show from physical point of view, the theoretical review of the electrochemical processes that happen in an interphase metal-dissolution, starting off of termodinamicos and electrostatic concepts that entail to the deduction of the kinetic model that describes or governs the anodic and cathodic processes implicitly revealed in the present loading density in the system. this model it is known him like Butler-Volmer's kinetics equation of, which by means of first approach reveals the linear behavior between the load and the energy of the carrier as it happens in the Ohm's law, being the fundamental base for the development of conventional electrochemical techniques such as linear polarization resistance (LPR), Tafel polarization curves, galvanostatic pulse (GALVAPULSE) and Electrochemical Frequency Modulation (EFM) among others, used for measurements of parameters that allow to determine of corrosion rate in conductive materials.

Keywords: Butler-Volmer equation, metal-dissolution interphase, load transfer, reaction rate, sobrepotential, activation energy.

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

La electroquímica es uno de los campos que ha ido alcanzando la estructura lógica requerida; a través del desarrollo de ésta se han pensado diversos conceptos (Físico-Químicos) de los cuales debería tratar. Sin embargo, se

toma un punto de partida importante y es la producción de energía eléctrica directamente a partir de reacciones de sustancias químicas con una eficiencia de conversión del 90%. Los descubrimientos de Galvani, Volta, Le Blanc y Tafel, indicaron la comprensión de las velocidades de reac-

ción en las pilas electroquímicas en función de la diferencia de potencial aplicado sobre estas.

A consecuencia de la aceptación de esta idea, la causa inmediata de la corriente que fluye a través de la interfase en una pila electroquímica era el hecho que la fuente de energía externa provocaba la aparición de una diferencia de potencial a través de la doble capa eléctrica existente en la interfase, produciendo un cambio o desviación con respecto a los valores que le corresponderían para determinar reacciones electroquímicas, a la situación de intensidad nula o de equilibrio, es decir, asumir valores tales que se presente una sobretensión o sobrepotencial. Tal enunciado se explica de manera implícita por Butler y explícitamente por Volmer condensado en un modelo físico-matemático que lleva su nombre [1].

2. Tratamiento de la Transferencia Electrónica a Través de Interfases Como Proceso Cinético.

Un sistema electroquímico (figura 1) incluye dos interfases, en cada una de las cuales un conductor electrónico se encuentra en contacto con un conductor iónico (electrolito) [1].

Para analizar la transferencia de carga a través de la interfase es necesario identificar los procesos físicos que allí se presentan los cuales son asociados a reacciones químicas de electronización y deselectronización que pueden ocurrir espontáneamente o de forma forzada. Haciendo un estudio termodinámico se observará si el sistema metal-disolución expresando en función de los potenciales químicos se encuentra en estado de mínima energía, es decir,

$${}^M \Delta^S \bar{\mu}_{A^+} = {}^M \Delta^S \mu_{A^+} + F^M \Delta^S \phi \quad (1)$$

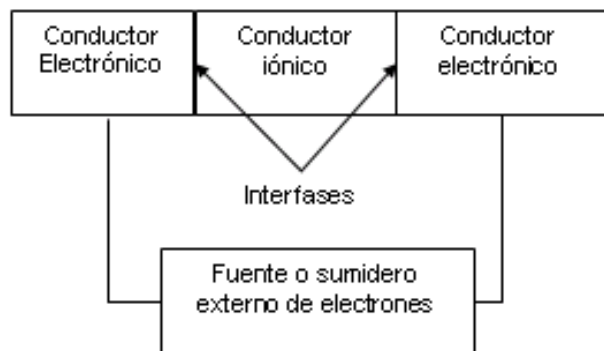


Fig.1. Partes esenciales de un sistema electroquímico.

Partiendo del instante de la inmersión del metal en la disolución (campo eléctrico es cero), el segundo termino del miembro derecho de la ecuación puede hacerse igual a cero. Por tanto para saber si la interfase está en equilibrio, se ha de comprobar si los potenciales químicos de A^+ son iguales a ambos lados de la interfase. En consecuencia, si cuando $t=0$, los potenciales químicos de A^+ no son iguales a ambos lados de la interfase, no existirá equilibrio a través de la misma, de modo que la termodinámica permite que el proceso electródico se produzca espontáneamente [1-2].

2.1 Energía de activación y velocidad de reacción en una transferencia de carga bajo la influencia de campo eléctrico

Asumiendo que la reacción de electronización consiste en el movimiento del ion desde su estado inicial (disolución) directamente a través de la interfase hasta alcanzar su posición final en el metal se deduce que la contribución eléctrica a la energía libre de activación se puede estimar cuando el ion positivo empieza a moverse a través de la doble capa ejerciendo un trabajo electrostático para vencer el campo eléctrico presente en la interfase, dicha contribución vendrá dada por el producto de la carga, e_0 , del ion por la diferencia de potencial a través de la cresta (figura 3), suponiendo que la diferencia de potencial total a través de la interfase es $\Delta\phi$. De acuerdo con la figura 3, $\beta\Delta\phi F$ es la cantidad en que ha disminuido la barrera de energía para la transferencia ion-electrodo, por lo que $(1-\beta)\Delta\phi F$ es la cantidad en que se aumentado la reacción de transferencia metal-disolución. Por tanto, en presencia del campo, la energía libre total de activación para la reacción de electronización es igual a la energía libre química de activación, más la contribución eléctrica.

$$\Delta\vec{G}^0 = \Delta\vec{G}_c^0 + \beta F \Delta\phi \quad (2)$$

Entonces, la velocidad de la reacción de electronización bajo la influencia del campo eléctrico se puede escribir de la siguiente manera.

$$v = k \prod a_i^{v_i} \quad (3)$$

Donde k velocidad específica de reacción, a_i actividad de la especie i -ésima y v_i orden respecto a dicha especie. La velocidad específica de reacción será posible modelarla, utilizando una expresión del tipo Arrhenius, es decir [2]:

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta\vec{G}^0_{\text{activación}}}{RT}\right) \quad (4)$$

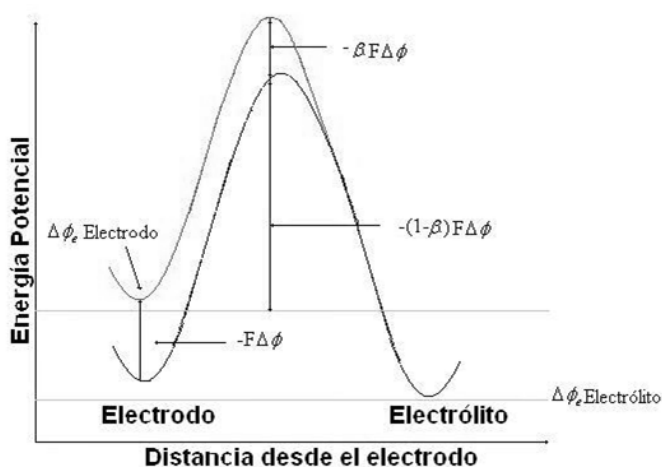


Fig.3. Esquema de polarización catódica de un electrodo

3. Ecuación de Butler-Volmer

Cuando se multiplica la velocidad de reacción por la carga por mol de cargas positivas se obtiene la densidad de corriente i .

$$i = Fv \quad (5)$$

De esta forma, es posible determinar las relaciones de velocidades tanto catódicas como anódicas para la oxidación y reducción respectivamente:

$$\frac{i_{oxidación}}{F} = k_{oxidación}^* [a_R] \exp\left[-\frac{(1-\beta)F\Delta\phi}{RT}\right] \quad (6)$$

$$\frac{i_{reducción}}{F} = k_{reducción}^* [a_O] \exp\left[\frac{\beta F\Delta\phi}{RT}\right] \quad (7)$$

Estas corrientes, indican cuantitativamente la velocidad de transferencia de carga en ambos sentidos en la interfase metal-disolución. En estado de equilibrio, estas corrientes se pueden representar mediante el mismo término. A dicha magnitud se le denomina densidad de corriente de canje de equilibrio, i_0 [2-3]. Si el sistema electroquímico es perturbado mediante alguna diferencia de potencial, es decir, si se desplaza de su estado de equilibrio, la densidad de corriente de desplazamiento viene dada por la diferencia entre la corriente de deselectronización y la corriente de electroquímica;

$$\frac{i_{NETA}}{F} = k_{oxidación} [a_R] \exp\left[\frac{(1-\beta)F\Delta\phi}{RT}\right] - k_{reducción} [a_O] \exp\left[-\frac{\beta F\Delta\phi}{RT}\right] \quad (8)$$

Los coeficientes de transferencia anódicos y catódicos son pesos asociados a las dos reacciones, pero no corresponde a un balance de carga.

Desdoblando $\Delta\phi$ en la diferencia de potencial de equilibrio, $\Delta\phi_e$ y otra porción, concretamente la parte extra, η , se tiene

$$\Delta\phi = \Delta\phi_e + \eta \quad (9)$$

Sustituyendo la relación anterior en la ecuación (8) resulta:

$$\frac{i}{nF} = \left(k_o [a_R] \exp\left[\frac{(1-\beta)F\Delta\phi_e}{RT}\right] \right) \exp\left[\frac{(1-\beta)\eta}{RT}\right] - \left(k_r [a_O] \exp\left[-\frac{\beta F\Delta\phi_e}{RT}\right] \right) \exp\left[-\frac{\beta \eta}{RT}\right]$$

Finalmente, es posible obtener la densidad de corriente-potencial denominada Ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left(\exp\left[\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\beta F\eta}{RT}\right] \right) \quad (11)$$

Esta ecuación representa el modo cómo varía la densidad de corriente a través de una interfase metal-disolución, en función de la diferencia η entre la diferencia de potencial real, en condiciones de no equilibrio, y la diferencia de potencial de equilibrio [3].

4. Conclusiones

Al presentarse pequeños cambios en el sobrepotencial η , se producen grandes cambios en la densidad de corriente. Este logro del control eléctrico sobre las velocidades de reacción, es el punto que diferencia la cinética Electroquímica de la cinética química, dando como resultado la presencia de la resistencia a la polarización.

La ecuación de Butler-Volmer indica que la densidad de corriente de canje de equilibrio i_0 , no es posible medirla directamente, debido a que los instrumentos de precisión se basan en los efectos (campo magnético, voltajes desarrollados a través de la resistencia, etc.) producidos por una corriente neta de electrones.

En campos de aplicación, este modelo ocasiona el desarrollo de técnicas electroquímicas tales como: Resistencia Lineal a la Polarización, Curvas de polarización Tafel entre

otras; que permiten evaluar parámetros de evolución cinética en las interfases metal-disolución.

Referencias

- [1]. John O`M. Bockris; A.K.N. Reddy, Electroquímica Moderna, Volumen I, Ed. Reverte, Madrid, 1978.
- [2]. John O`M. Bockris; A.K.N. Reddy, Electroquímica Moderna, Volumen II, Ed. Reverte, Madrid, 1980.
- [3]. R. Acevedo; G. Montes-Atenas, Hacia un Enfoque Dinámico de la Físico-Química, Volumen II, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ciencias de los Materiales, 2004.