

# DEDUCCION DE UNA ECUACION SIMPLE PARA EL VOLTAJE RECTIFICADO FARADAICO EN CONDICIONES DE TOTAL CONTROL POR TRANSFERENCIA DE CARGA

M. Grajales T.

Departamento de Química, Universidad del Valle A.A. 25360, Cali, (Valle), Colombia.

**Keywords:** Faradaic rectification, rectification voltage.

## RESUMEN

Usando la ecuación general de Butler-Volmer se dedujo una ecuación simple para el voltaje rectificado con control de corriente senoidal en el potencial de equilibrio. La ecuación fue derivada en términos de los coeficientes de transferencia anódico y catódico y es aplicable en condiciones de total control por transferencia de carga.

Se probó que la ecuación deducida por Doss y Agarwal a bajas frecuencias es un caso particular de nuestra ecuación, cuando se aplica a reacciones electroquímicas de un solo paso. Se examinaron también sus implicaciones.

## ABSTRACT

A simple equation was derived for the rectification voltage with sinusoidal current control at the equilibrium potential. This equation was derived in terms of the anodic and cathodic transfer coefficient and it is applicable under total charge-transfer control. It was proved that the equation corresponding to low frequency reported by Doss and Agarwal is a particular case of our general equation when one electrochemical step is used. The implications of the equation have been examined.

## INTRODUCCION

La aplicación de una corriente alterna a una interfase electrodo-solución puede generar un voltaje directo llamado voltaje rectificado. De igual manera la aplicación de un voltaje alterno puede también generar una corriente directa llamada corriente rectificada. Este fenómeno fue descubierto y estudiado desde 1951 por Doss y Agarwal (1,2). Posteriormente Oldham (3), Barker (4), Matsuda (5) y Delahay (6), hicieron un amplio estudio del tema aplicado a procesos controlados por transferencia de masa y el fenómeno fue bautizado con

el nombre de rectificación faradaica. Actualmente, debido al creciente interés en los métodos electroquímicos de corriente alterna, el fenómeno de rectificación faradaica ha llamado nuevamente la atención, encontrando aplicaciones importantes en los estudios de corrosión (7). Uno de los principales obstáculos que encuentra el químico en la aplicación del fenómeno de rectificación faradaica es la deducción y comprensión de las ecuaciones matemáticas, con la dificultad adicional de que casi todas las ecuaciones se han deducido asumiendo que la reacción electroquímica transcurre en un solo paso.

Quizá la primera contribución teórica a la comprensión del fenómeno de rectificación faradaica fue realizada por Doss y Agarwal (1) con la deducción de la ecuación para voltaje rectificado faradaico asumiendo transferencia de  $n$  electrones en un solo paso. En 1979, Bertocci (8) publicó un interesante trabajo en el cual se utiliza la ecuación de Butler-Volmer y la función de Bessel para derivar una expresión para corriente rectificada en condiciones de total control por transferencia de carga. La expresión de Bertocci queda expresada en función de las pendientes de Tafel.

En el presente trabajo se muestra una ruta fácil para deducir una ecuación para el voltaje rectificado en función de los coeficientes de transferencia, aplicable a reacciones electroquímicas que ocurren en más de un paso bajo control total de transferencia de carga.

## PLANEAMIENTO Y DESARROLLO MATEMATICO

Se parte de la ecuación de Butler-Volmer escrita como:

$$i = i_0 [\exp(A \eta) - \exp(-B \eta)] \quad [1]$$

en donde  $i$  es la densidad de corriente,  $i_0$  la densidad de corriente de intercambio,  $A = F \bar{\alpha} / (RT)$ , y  $B = F \bar{\beta} / (RT)$ , y son los coeficientes de transferencia anódico y catódico respectivamente.

Si al electrodo de trabajo, inicialmente en su potencial de equilibrio, se le aplica una corriente alterna senoidal sin ninguna componente directa (y que fluye entre un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar), éste experimenta un sobrepotencial (con respecto a un electrodo de referencia cualquiera) de la forma  $\eta = \eta_0 + V \sin wt$ . En donde  $\eta_0$  es el potencial rectificado,  $V$  es la amplitud de voltaje alterno,  $w$  es la velocidad angular y  $t$  es el tiempo. Se ha asumido que si la función excitatriz es senoidal, la respuesta también lo es y que el ángulo de fase es cero.

Reemplazando la expresión de  $\eta$  en la ecuación [1] y expandiendo cada uno de los exponentiales resultantes en forma de series de potencias hasta el tercer término tenemos:

$$i = i_0 [(A + B)(\eta_0 + V \sin wt) + (A^2 - B^2)(\eta_0 + V \sin wt)^2 / 2] \quad [2]$$

Desarrollando esta ecuación se obtiene

$$i = i_0 (A + B)\eta_0 + i_0 (A + B) V \sin wt + i_0 (A^2 - B^2)\eta_0^2 / 2 \\ + i_0 (A^2 - B^2)\eta_0 V \sin wt + i_0 (A^2 - B^2) V^2 (\sin^2 wt) / 2 \quad [3]$$

si  $i$  es senoidal y no tiene ninguna componente directa, su integral en el período completo es cero. Integrando la ecuación [3] a ambos lados entre cero (0) y  $T$  (período) se obtiene después de dividir ambos lados por  $i_a \pi/w$ :

$$O = (A+B)^2 \eta_a^2 + (A^2 - B^2) \eta_a^2 + (A^2 - B^2) V^2 / 2 \quad [4]$$

En la solución de la integral de la ecuación [3] fue necesario tener en cuenta que  $T = 2\pi/w$  y que  $\text{sen}^2(\omega t) = (1 - \cos 2\omega t)/2$ .

Haciendo  $A^2 - B^2 = (A + B)(A - B)$  y dividiendo ambos miembros de [4] por  $(A + B)$ , obtenemos:

$$O = (A-B)\eta_a^2 + 2\eta_a + (A-B) V^2 / 2 \quad [5]$$

Reorganizando [5]:

$$O = (A-B)(\eta_a^2 + V^2/2) + 2\eta_a \quad [6]$$

Con densidades de corriente alterna hasta de 100 mA/cm<sup>2</sup>, la amplitud de voltaje alterno,  $V$ , medido entre el electrodo de trabajo y el de referencia es usualmente 10 veces mayor que el voltaje rectificado  $\eta_a$ , por lo que en el caso práctico se podría despreciar  $\eta_a^2$  frente a  $V^2/2$  y la expresión [6] se transforma en

$$\eta_a = (B-A) V^2 / 4 \quad [7]$$

reemplazando  $A$  y  $B$  en términos de los coeficientes de transferencia, obtenemos

$$\eta_a = V^2 F(\bar{\alpha} - \bar{\alpha}') / (4RT) \quad [8]$$

## DISCUSION

La ecuación [8] se cumple en condiciones de total control de transferencia de carga, cuando  $\eta_a$  se desprecia frente a  $V$  y cuando se desprecia cualquier efecto de la doble capa eléctrica. Se pueden aproximar las condiciones experimentales a una situación de control total por transferencia de carga asegurando una buena agitación, de esta manera la impedancia faradaica será netamente resistiva y el ángulo de fase será cero. En el laboratorio no es difícil medir la amplitud de voltaje en fase con la corriente.

Aunque la ecuación deducida no tiene en cuenta la doble capa eléctrica se puede esperar de acuerdo con Bertocci (8) que la doble capa eléctrica no produzca rectificación si el período de la señal alterna es mucho mayor que los tiempos de la relajación de las reacciones de adsorción. La ecuación [8] no muestra ningún efecto de la frecuencia, lo cual puede ser válido a bajas frecuencias debido a que los procesos de transferencia de carga ocurren en tiempos mucho más pequeños que el período de las señales eléctricas usadas en electroquímica. Es de esperarse que a frecuencias suficientemente altas los procesos electroquímicos no puedan seguir la variación del campo eléctrico y se perciba un efecto de la frecuencia no predicho por la ecuación [8]. Por otro lado, se espera que señales de muy alta frecuencia pasen a través de la interfase por la doble capa eléctrica y el efecto de rectificación faradaica sea menor. Cuando  $\bar{\alpha} = \bar{\alpha}'$  se predice ausencia de voltaje rectificado.

Se podría examinar a qué expresión converge la ecuación [8], si la transferencia de los electrones se realiza en un solo paso. De acuerdo con Bockris (9)

$$\bar{\alpha} = (\bar{\gamma} / v) + r(1-\beta) \quad \bar{\alpha} = (\bar{\gamma} / v) + r\beta$$

en donde  $\bar{\gamma}$  y  $\bar{\gamma}$  son los números de pasos electroquímicos antes y después del paso determinante de la velocidad de reacción (r.d.s.),  $v$  es el número de veces que se repite el r.d.s.,  $\beta$  es el factor de simetría y  $r$  es el número de electrones transferidos en el r.d.s. Si un proceso electroquímico se realizara en un solo paso con  $n$  electrones, entonces  $r = n$ ,  $v = 1$ ,  $\bar{\gamma} = \bar{\gamma} = 0$  y  $\bar{\alpha} - \bar{\alpha} = n(2\beta - 1)$  con lo que la expresión [6] se transformaría en

$$\eta_o = n V^2 F (\beta - 0,5) / (2RT) \quad [9]$$

La expresión originalmente reportada por Doss y Agarwal (1) a bajas frecuencias es

$$\eta_o = V^2 F n (\alpha - 0,5) / (2RT) \quad [10]$$

la diferencia sólo es cuestión de convención, pues el  $\alpha$  de Doss y Agarwal es el mismo  $\beta$  de este trabajo.

Se puede concluir que a bajas frecuencias la ecuación reportada por Doss y Agarwal [10], es un caso particular de la ecuación [8] deducida en este estudio, cuando la reacción electroquímica se realiza en un solo paso. Según Bockris (10) es poco probable que sea transferido más de un electrón en un solo paso electroquímico.

#### AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a la decanatura asociada de investigaciones de la Universidad del Valle y al ICFES la colaboración en la realización de este trabajo.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Doss, K. S. G.; Agarwal, H. P., *Proc. India. Acad.Sci.* **1951**, 34A, 263.
2. Agarwal, H. P., *In Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard. Ed.) Vol 7 Marcel Dekker, New York. **1974**, p. 161-271.
3. Oldhan, K. B., *Trans. Faraday Soc.* **1957**, 53, 80.
4. Barker, G. C., *Anal. Chim. Acta.* **1958**, 18, 118
5. Matsuda, H.; Delahay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1547.
6. Delahay, P.; Senda, M.; Weis, C. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 312.
7. Srinivasan, R.; Murphy, J. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 2960.
8. Bertocci, V. *Corrosion.* **1979**, 35, 212.
9. Bockris, J. O'M.; Reddy, A.K.N. *Electroquímica Moderna*, Vol 2, Reverté, España. **1980**, p 1062.
10. Bockris, J. O'M.; Khan, S.U.M. *Quantum Electrochemistry*, Plenum Press. New York, **1979**, p 50.