

SOBRE LA TEORÍA DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA EN INTERFASES ELECTRODO-ELECTROLITO

Jaime González Velasco

*Catedrático (jubilado) de Química Física y Electroquímica
Universidad Autónoma de Madrid*

RESUMEN

La constante de velocidad de las reacciones de transferencia de carga interfaciales es la magnitud fundamental con la que es posible dar una explicación teórica a como tienen lugar los procesos que explican cómo funcionan los dispositivos electroquímicos y como se producen procesos de gran importancia como la corrosión, las electrolisis, las reacciones de electrodeposición de metales (como la obtención de aluminio a partir de la bauxita) y las reacciones electrocatalíticas, que desempeñan un papel fundamental en multitud de procesos biológicos.

1. INTRODUCCIÓN

Se propone en este trabajo una nueva forma de deducir una expresión para la constante de velocidad de las reacciones de transferencia de carga interfaciales, basado en la suposición de que es el factor de frecuencia, Z , y no la energía libre de activación, ΔG^* , el que es una función del potencial (al cual se designa en Electroquímica con la letra E), es decir, se considera que sería válida una expresión para dicha constante de velocidad como la siguiente:

$$k = \kappa Z(E) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 1})$$

En lugar de la expresión de la que se partía hasta el presente:

$$k = \kappa Z \exp\left[-\frac{\Delta G^*(E)}{RT}\right]$$

Una de las razones que explican la necesidad de buscar una nueva ecuación para la constante de velocidad es el hecho de que, a partir de su uso, se llega a una expresión para la relación entre la densidad de corriente y el potencial en la que interviene el denominado coeficiente de simetría, cuyo valor debería ser dependiente del valor del potencial. Sin embargo, la dependencia del valor del coeficiente de simetría con el potencial predicha por la teoría de Marcus, cuando se aplica a reacciones de transferencia de carga heterogéneas no ha podido ser comprobada experimentalmente.

Por ejemplo, Gileadi y sus colaboradores (*Gileadi and al.; J. Electroanal. Chem, 381(1995)29; J. Electroanal. Chem, 361(1993)193*) llevaron a cabo estudios sistemáticos sobre la reacción de evolución de hidrógeno sobre el electrodo de gotas de mercurio (DME) y para la reducción del ión bromato sobre el DME. Encontraron que la pendiente de Tafel registrada permanecía recta a través de un intervalo de potenciales de entre 0.6 y 0.7 voltios, intervalo en el que la función corriente experimenta una variación en 4 o 5 órdenes de magnitud. Este intervalo de potenciales es el más amplio que ha podido

ser estudiado en disoluciones acuosas sin que se produzcan interferencias de reacciones paralelas y corrigiendo la influencia de la doble capa difusa haciendo uso de la teoría de Frumkin. Este resultado se repetía cuando los experimentos se llevaban a cabo a diferentes temperaturas, lo que llevó a los autores a la conclusión de que el coeficiente de transferencia era estrictamente independiente del potencial, es decir, que no se obtenía la dependencia lineal entre dicho coeficiente y el potencial predicha por la teoría de Marcus. La teoría de Marcus se basa en la suposición de que la energía de activación para un proceso de transferencia de carga heterogénea es una función del potencial, es decir, en que $\Delta G^* = f(E)$.

No obstante, moléculas eléctricamente neutras, como muchos compuestos orgánicos, en los que las interacciones con la esfera de solvatación son muy débiles, se oxidan o reducen sobre electrodos dando lugar a relaciones de Tafel análogas a las que se obtienen en el caso de la oxidación-reducción de especies iónicas, pese a que el valor de ΔG^* en estos casos es muy bajo y sus variaciones con el potencial pueden ser consideradas prácticamente despreciables. En otras reacciones electroquímicas de interés práctico, como las reacciones de evolución y oxidación de hidrógeno y la de reducción de oxígeno, o la oxidación del agua a peróxido de hidrógeno o a oxígeno, o reacciones de polimerización y en otras muchas intervienen sustancias electroactivas presentes en el OHP o en la capa adsorbida (IHP) que son eléctricamente neutras (por ejemplo, átomos de hidrógeno adsorbidos, en el caso de la oxidación de hidrógeno a agua o de la reducción de protones a hidrógeno molecular sobre la superficie de un electrodo), por lo que sus interacciones con las moléculas del disolvente no son suficientemente intensas como para que puedan ser influidas por las variaciones de potencial interfaciales.

En el caso de los denominados *espaciadores débilmente π -conjugados*, en los que se utilizan cadenas de longitudes de hasta 25 ó más Å, es decir, más del doble del espesor de la doble capa de Helmholtz en cuyo extremo existe un complejo metálico que actúa como donador o aceptor de electrones, difícilmente se puede argumentar que la diferencia de potencial interfacial puede influir sobre la energía de reorganización de la capa de solvatación, λ y, en consecuencia, sobre el valor de ΔG^* , dado que dicha capa de solvatación se encuentra alejada de la zona donde actúa el campo eléctrico interfacial. No obstante, los estudios experimentales de las reacciones de oxidación-reducción en este tipo de compuestos (véase, por ejemplo: *CDS Chidsey et al.; J. Am. Chem.Soc. 119 (1997)10563*) llevan también a relaciones exponenciales entre la densidad de corriente y la sobretensión, cuya explicación teórica no puede hacerse recurriendo a la influencia del campo eléctrico existente en la zona interfacial sobre la energía de activación del proceso (si es que ésta, de acuerdo con la teoría de Marcus, está relacionada con la energía de reorganización de la capa de solvatación).

Otro tipo de reacciones en las que no existe una descripción teórica del mecanismo microscópico a través del que se producen las transferencias de carga interfaciales son las de electrodeposición y electrodisolución de metales, las cuales no pueden ser clasificadas como procesos de esfera externa. Dichos procesos se caracterizan porque, en el caso de la reacción de electrodeposición, el estado inicial es un ión solvatado, mientras que el producto final es un átomo neutro que entra a formar parte de la estructura cristalográfica del sustrato electródico. En el caso de la reacción de electrodisolución, un átomo metálico superficial, eléctricamente neutro, pasa al OHP en forma de un ión metálico solvatado (o hidratado). En ambos casos surge la cuestión de si las cargas que atraviesan la zona interfacial son electrones o es el propio ión metálico, que, en el caso de la electrodisolución sería el producto final, o, en el caso del electrodeposición, constituiría el estado inicial. En el caso del proceso de electrodeposición, parece que, a medida que el ión solvatado se mueve desde el OHP hacia la superficie del sustrato, va perdiendo paulatinamente la capa de solvatación, al tiempo que tiene lugar una disminución de la carga efectiva del ión hasta llegar a su completa neutralización.

Dado que las constantes de velocidad para ambos procesos son tan elevadas o, incluso más altas que las de los procesos de transferencia de carga de esfera externa, se puede suponer que el mecanismo global de ambas reacciones se produce a través de varias etapas consecutivas, cada una de ellas caracterizada por un bajo valor de la energía de activación individual, en las que va creciendo el nivel de la interacción química con los átomos superficiales (en el electrodeposición), mientras que la carga iónica interactúa con los electrones deslocalizados del metal. A lo largo de la trayectoria de reacción se

produce una distorsión gradual de la esfera de solvatación del ión, y, debido a la escasa diferencia de energía entre las sucesivas configuraciones que va adoptando la esfera de solvatación, cada uno de los pasos del cambio desde el estado inicial al final se produce tras superar bajas barreras de energía de activación, lo que explicaría el elevado valor que alcanzan las constantes de velocidad heterogéneas para estos procesos.

Para superar las inconsistencias que se han mencionado al hacer la descripción teórica de los procesos que se han citado, y de otros, se propone en este trabajo un modelo para las reacciones de transferencia de carga interfaciales basado en la suposición de que es el factor de frecuencia, y no la energía libre de activación, el que es una función del potencial, con lo que sería válida la Ecuación 1.

2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO

Se va a considerar la reacción de transferencia de carga reversible expresada por la siguiente ecuación: $O + n e_0^- \rightleftharpoons R$ (donde O y R son sustancias electroactivas, solubles en el electrolito) sobre un electrodo plano semiinfinito, bajo la aplicación de un potencial al que se produce la reducción de O a R. El experimento se supone que se lleva a cabo cumpliéndose una relación baja entre los valores del área del electrodo y el volumen del electrolito (se habla bajo condición A/V baja), es decir, se trabaja con un electrodo de área muy pequeña comparada con el volumen de disolución, de tal forma que las variaciones totales en las cantidades de sustancias electroactivas que se producen durante el tiempo del experimento apenas afectan al valor de las concentraciones de las mismas. En un electrodo plano como el elegido, el sistema de coordenadas más adecuado para resolver el sistema que se estudia sería el cartesiano.

Las sustancias electroactivas O y R se encuentran en disolución y sus concentraciones deben ser mucho menores que las de los iones componentes del electrolito inerte. De este modo se consigue una estructura de la doble capa sencilla, es decir, una doble capa rígida, ya que, para concentraciones elevadas de electrolito inerte el espesor de la doble capa de Gouy–Chapman se puede considerar despreciable. Asimismo, una elevada concentración del electrolito inerte da lugar a un valor alto de la conductividad, κ , lo que hace que sea mínima la resistencia del electrolito al paso de la corriente y mínima también la caída óhmica a ella asociada. Además, una elevada concentración del electrolito inerte da lugar a que el transporte migratorio sea soportado por los iones componentes del electrolito (pues los números de transporte de las sustancias electroactivas, O y R son prácticamente nulos, t_O y $t_R \rightarrow 0$, debido a que la concentración de estas especies es mucho menor que la de los iones componentes del electrolito soporte), que sea mínima la caída óhmica.

Dado el elevado valor de la concentración iónica global, los coeficientes de difusión de O y de R pueden ser considerados constantes, pues el cambio en la concentración iónica total que se produciría como consecuencia de la reacción de transferencia de carga (la cual afecta únicamente a la concentración de la especie electroactiva, que, como se ha dicho, es mucho menor que la del electrolito soporte) sería prácticamente despreciable. La constancia en el valor de D hace posible la resolución de las ecuaciones diferenciales mediante las que se expresa el proceso de difusión en estado no estacionario. Por otra parte, se considera que el tiempo de realización del experimento es menor que el necesario para que se ponga en marcha el proceso de transporte por convección ($t_{exp} \lesssim 100$ segundos). De esta manera, se consigue hacer seguro que el único mecanismo de transporte de las especies O y R hacia o desde el electrodo es el de difusión. Si las concentraciones de las sustancias electroactivas fueran elevadas, ellas participarían en el proceso de transporte migratorio y el coeficiente de difusión sería una función de la concentración, lo que haría prácticamente imposible la integración de las ecuaciones diferenciales para el transporte.

La sustancia electroactiva O se encuentra a una concentración mucho más baja que la del electrolito soporte, con lo que la máxima simplificación del proceso, es decir, una concentración de electrolito soporte mucho mayor que la de las sustancias electroactivas y $R_f \gg Z_{dif}$. Una vez que las sustancias electroactivas se encuentran en el OHP se supone que se comportan como un conjunto de partículas, que pueden acercarse o alejarse de la superficie del electrodo, con movimientos inducidos por fluctuaciones térmicas. Se podría decir que las sustancias electroactivas efectúan un movimiento

pulsante que les permite invadir repetidamente la región interfacial en la que actúa el campo eléctrico y que da lugar a un cambio en las energías libres de las especies componentes del par redox, que es proporcional a la profundidad de su penetración en el interior de la interfase. A su vez, se supone que las fluctuaciones térmicas de la capa de solvatación no resultan influidas por el campo eléctrico interfacial.

3. CONDICIONES BAJO LAS QUE TIENEN LUGAR LAS TRANSFERENCIAS DE CARGA INTERFACIALES

Para que tenga lugar una transferencia de carga no radiativa es preciso que se produzca el acoplamiento entre los niveles electrónicos del par redox y los del electrodo. Este acoplamiento se produce como consecuencia de las fluctuaciones térmicas en la capa de solvatación y debido a la variación lineal del potencial en la región interfacial. Si las especies electroactivas estuvieran eléctricamente cargadas, sus energías libres variarían linealmente con la diferencia de potencial interfacial, $\Delta\phi$, de acuerdo con la expresión: $\Delta G = zF\Delta\phi$, donde z es la carga eléctrica o número de oxidación de la especie considerada y $\Delta\phi$ la diferencia de potencial entre la superficie del electrodo y el punto de la zona interfacial hasta el que haya penetrado la especie en su movimiento pulsante. Si la sustancia es eléctricamente neutra, el elevado campo eléctrico existente en el interior de la zona interfacial puede inducir una separación de cargas, dando lugar a un momento dipolar que sería proporcional a la polarizabilidad de la sustancia y, en consecuencia, haciendo variar su energía libre dentro de la región en la que actúa el campo eléctrico. Después de la transferencia de carga el número de oxidación de la especie electroactiva experimenta un cambio igual a ± 1 , lo que daría lugar a la consiguiente variación en la energía libre. Se puede introducir el término:

$$z F \Delta\phi = (z_{Ox} - z_{Red}) F \Delta\phi = \Delta G_{Red} - \Delta G_{Ox} = \Delta(\Delta G) = f(\Delta\phi) \text{ (Ecuación 2)}$$

También hay que considerar los niveles electrónicos llenos y vacíos en el electrodo en el entorno del nivel de Fermi, E_F .

La distancia crítica hasta la que tiene que penetrar la especie electroactiva en el interior de la zona interfacial se alcanzaría un número de veces por unidad de tiempo y por unidad de superficie que se puede calcular, de acuerdo con la teoría cinética para el número de choques frontales de un gas que se mueve según una dimensión x perpendicularmente contra una pared. La teoría cinética predice que el número de choques por unidad de tiempo y por unidad de área viene dado por la siguiente expresión:

$$Z_W = N \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dx \text{ (Ecuación 3)}$$

Donde $f(v_x)$ representa la distribución de velocidades en la dirección x .

Si se hace uso de la ecuación de Boltzmann para describir la distribución de velocidades en la dirección x , se puede escribir que:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(- \frac{m v_x^2}{k_B T} \right) \text{ (Ecuación 4)}$$

Para que las transferencias de carga puedan tener lugar, las sustancias electroactivas tienen que situarse a una distancia suficientemente próxima al electrodo como para que la probabilidad de tunelaje de los electrones sea elevada. Si se toma en consideración la componente según x de la energía cinética de la partícula de masa m , entonces se puede escribir: $E_c = \frac{1}{2} m v_x^2$ y, sustituyendo este valor en la Ecuación 4, se obtiene:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) \quad (\text{Ecuación 5})$$

Una expresión análoga puede ser escrita para cada partícula componente de una especie electroactiva situada a una distancia x_2 de la superficie del electrodo (es decir, en el OHP). Sin embargo, al penetrar en la zona interfacial, la energía de una partícula cargada sufrirá un cambio, debido a que en esa región actúa una componente de energía eléctrica, E_{elx} , es decir, se tendría una energía total: $E_{total} = E_{cx} + E_{elx}$. Así pues, la expresión anterior quedaría escrita del siguiente modo:

$$\begin{aligned} f(v_x) &= \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{total}}{k_B T}\right) = \\ &= \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{el}}{k_B T}\right) \quad (\text{Ecuación 6}) \end{aligned}$$

La expresión para la contribución eléctrica a la probabilidad puede ser deducida partiendo de la definición de la distribución de Boltzmann como la fracción de moléculas, p_i , de un conjunto N , que existen en el estado i :

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{q} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde q representa la función de partición molecular. Para el caso de una partícula cargada, la cual, como consecuencia de fluctuaciones térmicas puede alcanzar diferentes posiciones dentro de la región de la doble capa, dentro de la cual actúa un campo eléctrico, se puede admitir que la función de partición coincide con la que se calcula para una situación en la que una molécula puede ocupar un número infinito de niveles de energía no degenerados e igualmente espaciados, lo que coincidiría con cualquier variación infinitesimal de la penetración de la partícula cargada en el interior de la doble capa. En ese caso se puede escribir que q viene dada por la siguiente expresión:

$$q = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Sustituyendo este valor en la Ecuación 7, se obtiene:

$$p_i = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)\right] \quad (\text{Ecuación 9})$$

Si se cumpliera que $\varepsilon_i \ll k_B T$ la expresión anterior podría simplificarse a:

$$p_i = \frac{\varepsilon_i}{k_B T} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (\text{Ecuación 10})$$

Haciendo $\varepsilon_i = z e_0 d E = E_{el}$, la ecuación anterior se transforma en la siguiente expresión:

$$p_i = p_{el} = \frac{z e_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_{el}}{k_B T}\right) dE \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde p_i representa la contribución a la distribución de energía que aporta la energía eléctrica.

La función de partición total se puede escribir como el producto de las funciones de partición para cada modo energético. Por consiguiente, en este caso se puede escribir que:

$$p_{total} = (p_{térmica}) (p_{eléctrica}) \quad (\text{Ecuación 12})$$

4. DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN QUE SE CUMPLE PARA EL FACTOR DE FRECUENCIA DEL PROCESO DE OXIDACIÓN

El factor de frecuencia para el proceso de oxidación puede ser calculado del modo que se describe a continuación. En primer lugar hay que tener en cuenta la densidad efectiva de estados en el electrodo, $\rho_M(\varepsilon)$ (donde $\varepsilon = E - E_F$), en las proximidades del nivel de Fermi, E_F . Hay que considerar también la probabilidad de encontrar en el electrodo un nivel electrónico ocupado de energía igual a ε , medida con relación a E_F , cuando se trata de un proceso de reducción, o de encontrar niveles electrónicos libres en el electrodo de energía igual a $-\varepsilon$, cuando se estudia un proceso de oxidación. Dichas probabilidades vienen expresadas por los productos $\rho_M(E_F) \times f(\varepsilon)$ y $\rho_M(E_F) \times [1 - f(\varepsilon)]$, respectivamente. $f(\varepsilon)$ representa la función de distribución de Fermi-Dirac.

En el caso de un proceso de oxidación un electrón en el HOMO de la especie R es transferido a un nivel electrónico vacío de la misma energía en el electrodo. La probabilidad de encontrar un nivel electrónico de esa energía viene dada por el producto $\rho_M(E_F) \times [1 - f(\varepsilon)]$. De acuerdo con estas suposiciones, el factor de frecuencia para un proceso de oxidación verificado según transferencias de carga adiabáticas (en las que se cumple que el factor $\kappa = 1$) vendría descrito por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} Z_{Ox} &= \left\{ \underbrace{- \int_0^{\infty} v_x \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}\right) d v_x}_{I} \right\} \times \\ &\times \left\{ \underbrace{\int_{\left(1 - \frac{a}{x_2}\right) \left[\Delta(\Delta\varphi) - \frac{\varepsilon}{ze_0}\right]}^{-\infty} \exp\left[\frac{ze_0 \Delta(\Delta\varphi)}{k_B T}\right] \left(\frac{ze_0}{k_B T}\right) d(\Delta\varphi)}_J \right\} \times \left\{ \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_M(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] d\varepsilon}_K \right\} = \\ &= Z_{Ox} = I \times J \times K \quad (\text{Ecuación 13}) \end{aligned}$$

Donde se ha tenido en cuenta que, para un proceso de oxidación $E_{el} = -ze_0 \times (\Delta\varphi)$ y $dE_{el} = -ze_0 \times d(\Delta\varphi)$.

Los límites de integración son 0 y $+\infty$ para la integral de la componente de energía cinética, ya que solo se pueden considerar aproximaciones de las partículas cuando movimiento se produce desde cualquier posición en el electrolito (coordenada $+\infty$) hacia la superficie del electrodo (coordenada $x = 0$).

Los límites de integración para la integral de la componente eléctrica de la energía son $\left(1 - \frac{a}{x_2}\right) \left[\Delta(\Delta\varphi) - \frac{\varepsilon}{ze_0}\right]$ y $-\infty$. La fracción $\frac{\varepsilon}{ze_0}$ indica los niveles electrónicos situados por encima del nivel de Fermi que pueden aceptar electrones transferidos desde el HOMO de la especie reducida, pero expresados en unidades de potencial (para lo cual, se divide la energía ε por la carga ze_0). El límite $-\infty$ indica una situación en la que la diferencia de energía entre los niveles ocupados de la especie R y los niveles vacantes en el electrodo es tan elevada que ya no sean posibles las transferencias de electrones desde R al electrodo. El límite de integración $\left(1 - \frac{a}{x_2}\right) \left[\Delta(\Delta\varphi) - \frac{\varepsilon}{ze_0}\right]$ se refiere a todos los valores de

la diferencia de potencial interfacial, $\Delta\phi$, y de la distancia crítica al electrodo, a , a partir de la cual la probabilidad de tunelaje electrónico adquiere un valor significativo.

En la Figura 1 puede verse que el potencial que actúa a la distancia crítica para que haya tunelaje es: $\Delta\phi' = \left(1 - \frac{a}{x_2}\right) \Delta\phi$. El valor de $\Delta(\Delta\phi) = \Delta\phi - \Delta\phi_{eq} = E - E^{0'}$, donde $\Delta\phi$ y $\Delta\phi_{eq}$ representan las diferencias de potencial absolutas a través de la interfase en las condiciones del experimento (potencial aplicado = E) y en el equilibrio (potencial aplicado = E_e), respectivamente y E y $E^{0'}$ el potencial aplicado y el potencial formal. Por consiguiente, se puede escribir que:

$$\left(1 - \frac{a}{x_2}\right) \left[\Delta(\Delta\phi) - \frac{\varepsilon}{ze_0}\right] = \left(1 - \frac{a}{x_2}\right) \left[(E - E^{0'}) - \frac{\varepsilon}{ze_0}\right] \quad (\text{Ecuación 14})$$

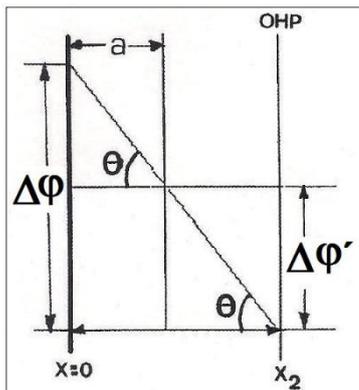


Figura 1. Diagrama descriptivo de la doble capa rígida. La distancia a a la superficie del electrodo es la distancia crítica que tiene que alcanzar la especie electroactiva en sus movimientos pulsantes para que la probabilidad de tunelaje electrónico, desde o hacia el electrodo, sea significativa. A partir de la igualdad $\tan\theta = \frac{\Delta\phi'}{x_2 - a} = \frac{\Delta\phi}{x_2}$ se puede deducir que el potencial $\Delta\phi'$ que actúa a una distancia a de la superficie del electrodo viene dado por la siguiente igualdad: $\Delta\phi' = \left(1 - \frac{a}{x_2}\right) \Delta\phi$. El coeficiente de simetría resulta aquí ser igual a la relación entre la distancia crítica a y la distancia x_2 entre el OHP y la superficie del electrodo.

El producto $(E - E^{0'})e_0$ tiene dimensiones de energía y representa la fuerza directriz para la reacción de transferencia electrónica desde la especie R al electrodo. El factor de frecuencia para la reacción de oxidación de R a O , Z_{Ox} , se ha visto que es el producto de tres integrales I , J y K .

La integral I puede ser resuelta del siguiente modo:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty v_x \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}\right) d v_x = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}\right) d v_x \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 15})$$

Haciendo el siguiente cambio de variable:

$$x^2 = \frac{m v_x^2}{2 k_B T} \quad (\text{Ecuación 16})$$

$$v_x^2 = \frac{2 k_B T x^2}{m} \quad (\text{Ecuación 17})$$

$$2 v_x dv_x = \frac{4 k_B T x}{m} dx \quad (\text{Ecuación 18})$$

Sustituyendo estos cambios en la Ecuación 15 se obtiene:

$$I = \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \left(\frac{2 k_B T}{m} \right) \int_0^{\infty} x \exp(-x^2) dx \quad (\text{Ecuación 19})$$

La solución de la integral $\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax^2) dx$ se encuentra en tablas y, para $n = 1$ la solución es $1/2a$, así que para $a = 1$, se obtiene que:

$$\int_0^{\infty} x \exp(-x^2) dx = \frac{1}{2} \quad (\text{Ecuación 20})$$

Sustituyendo este valor en la Ecuación 19, se obtiene:

$$I = \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \left(\frac{2 k_B T}{m} \right) \frac{1}{2} = \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 21})$$

La integral J se puede resolver operando del siguiente modo:

$$\begin{aligned} J &= \int_{\left(1-\frac{a}{x_2}\right)\left[\Delta(\Delta\varphi)-\frac{\varepsilon}{ze_0}\right]}^{-\infty} \exp\left[\frac{ze_0\Delta(\Delta\varphi)}{k_B T}\right] \left(\frac{ze_0}{k_B T}\right) d(\Delta\varphi) = \\ &= \int_{\left(1-\frac{a}{x_2}\right)\left[\Delta(\Delta\varphi)-\frac{\varepsilon}{ze_0}\right]}^{-\infty} d\left\{\exp\left[\frac{ze_0\Delta(\Delta\varphi)}{k_B T}\right]\right\} = \left[\exp\left[\frac{ze_0\Delta(\Delta\varphi)}{k_B T}\right]\right]_{\left(1-\frac{a}{x_2}\right)\left[\Delta(\Delta\varphi)-\frac{\varepsilon}{ze_0}\right]}^{-\infty} = \\ &= \exp\left\{\frac{ze_0\left(1-\frac{a}{x_2}\right)\left[(E-E^0)-\frac{\varepsilon}{ze_0}\right]}{k_B T}\right\} = \\ &= J = \exp\left\{\frac{ze_0\left(1-\frac{a}{x_2}\right)(E-E^0)}{k_B T}\right\} \exp\left[-\frac{\left(1-\frac{a}{x_2}\right)\varepsilon}{k_B T}\right] \quad (\text{Ecuación 22}) \end{aligned}$$

En esta ecuación el último término exponencial depende de ε , por lo que debe ser incluido en la integral K.

La solución de la integral K puede ser encontrada operando del siguiente modo:

$$K = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_M(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] \exp\left[-\frac{\left(1-\frac{a}{x_2}\right)\varepsilon}{k_B T}\right] d\varepsilon \quad (\text{Ecuación 23})$$

Los límites de integración son $+\infty$ y $-\infty$ porque la integral se lleva a cabo a través de la banda de conducción y el integrando se hace despreciable lejos del nivel de Fermi.

Teniendo en cuenta que se puede escribir que:

$$[1 - f(\varepsilon)] = \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \quad (\text{Ecuación 24})$$

Sustituyendo este valor en la Ecuación 23, se obtiene:

$$K = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right] \rho_M(\varepsilon) \times \exp\left[-\frac{\left(1 - \frac{a}{x_2}\right)\varepsilon}{k_B T}\right] d\varepsilon \quad (\text{Ecuación 24})$$

La densidad de estados, $\rho_M(\varepsilon)$, varía lentamente en las proximidades del nivel de Fermi, por lo que se puede considerar constante y sacarla del símbolo integral, con lo que queda:

$$K = \rho_M(E_F) \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right] \exp\left[-\frac{\left(1 - \frac{a}{x_2}\right)\varepsilon}{k_B T}\right] d\varepsilon \quad (\text{Ecuación 25})$$

El integrando puede ser reordenado del siguiente modo:

$$\left[\frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right] \exp\left[-\frac{\left(1 - \frac{a}{x_2}\right)\varepsilon}{k_B T}\right] = \left\{ \frac{\exp\left[\frac{\varepsilon}{k_B T} - \frac{\left(1 - \frac{a}{x_2}\right)\varepsilon}{k_B T}\right]}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right\} \quad (\text{Ecuación 26})$$

El término (a/x_2) es una relación entre dos longitudes. Por lo tanto, es un número adimensional al que se puede llamar $(a/x_2) = \beta$. Introduciendo este cambio, la Ecuación 26 puede ser escrita así:

$$K = \rho_M(E_F) \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\exp\left(\frac{a\varepsilon}{x_2 k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right] d\varepsilon = \rho_M(E_F) \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\exp\left(\frac{\beta\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right] d\varepsilon \quad (\text{Ecuación 27})$$

Haciendo el cambio de variable:

$$x = \frac{\varepsilon}{k_B T} \quad (\text{Ecuación 28})$$

Resulta:

$$d\varepsilon = k_B T dx \quad (\text{Ecuación 29})$$

Sustituyendo estos valores en la Ecuación 27, se obtiene:

$$K = \rho_M(E_F)(k_B T) \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\exp(\beta x)}{1 + \exp(x)} \right] dx \quad (\text{Ecuación 30})$$

Se demostrará en el Apéndice A.1 que la integral en esta ecuación tiene el siguiente valor:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\exp(\beta x)}{1 + \exp(x)} \right] dx = \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \quad (\text{Ecuación 31})$$

Por lo tanto, se obtiene el siguiente valor para K:

$$K = \rho_M(E_F)(k_B T) \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \quad (\text{Ecuación 32})$$

Sustituyendo los valores de I, J y K dados por las Ecuaciones 21, 22 y 32 en la Ecuación 13, se obtiene el siguiente valor para el factor de frecuencia del proceso de oxidación:

$$Z_{Ox}(E) = I \times J \times K = \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F) (k_B T) \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{ze_0 (1 - \beta) (E - E^0)}{k_B T} \right]$$

(Ecuación 33)

En $E = E^0$ la exponencial es igual a la unidad y se obtiene:

$$Z_{Ox}(E^0) = \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F) (k_B T) \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 34})$$

Sustituyendo este valor en la Ecuación 34, se puede escribir que:

$$Z_{Ox}(E) = Z_{Ox}(E^0) \exp \left[\frac{ze_0 (1 - \beta) (E - E^0)}{k_B T} \right] \quad (\text{Ecuación 35})$$

Por consiguiente, el resultado del tratamiento llevado a cabo es un factor de frecuencia que es una función exponencial del potencial y cuya sustitución en la ecuación para la constante de velocidad válida para la reacción de oxidación de la especie electroactiva R, la cual, de acuerdo con la ecuación 1 se expresa de como indica la Ecuación 36, permite obtener una expresión para la constante de velocidad de proceso de oxidación al potencial E:

$$k_{Ox}(E) = \kappa Z_{Ox}(E) \exp \left(- \frac{\Delta G_{Ox}^*}{RT} \right) = \quad (\text{Ecuación 36})$$

$$= \kappa \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F) (k_B T) \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\Delta G_{Ox}^*}{RT} \right) \exp \left[\frac{ze_0 (1 - \beta) (E - E^0)}{k_B T} \right] \quad (\text{Ecuación 37})$$

Ecuación para la corriente de oxidación en un proceso definido por la ecuación $O + e_0^- \rightleftharpoons R$

La Ecuación 37 puede ser utilizada para describir la corriente faradéica anódica en un circuito formado exclusivamente por la resistencia faradéica, R_f . El valor de $z = z_O - z_R$ es igual al número de electrones que se transfieren para convertir R en O y, por lo tanto, es igual a n y también, en este caso, a $n\beta$, número de electrones transferidos simultáneamente en un solo evento de transferencia de carga. *El valor $\beta = a/x_2$ puede verse en la Figura 1 que es la relación entre la distancia crítica que la especie electroactiva tiene que alcanzar para que se produzca el tuneo electrónico y la distancia x_2 entre la superficie del electrodo y el OHP y coincide con el coeficiente de simetría en la ecuación de Butler-Volmer.* Es pues una cantidad adimensional, cuyo valor está comprendido en el intervalo $0 \leq \beta \leq 1$ y coincide con el coeficiente de simetría.

El valor de la corriente anódica en un proceso definido por la ecuación $O + e_0^- \rightleftharpoons R$, en que $z = z_O - z_R = n = 1$ viene dado por la expresión siguiente:

$$I_{Ox}(E) = n F A k_{Ox}(E) c_R(0, t)$$

Sustituyendo en esta expresión el valor de $k_{Ox}(E)$ dado por la Ecuación 37, se obtiene:

$$I_{Ox}(E) = n F A c_R(0, t) \frac{\kappa \pi}{\text{sen } \beta \pi} \rho_M(E_F) (k_B T) \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{Ox}^*}{RT}\right) \exp\left[\frac{ze_0 (1 - \beta) (E - E^{0'})}{k_B T}\right]$$

(Ecuación 38)

El valor de la energía libre de activación para el proceso de oxidación, ΔG_{Ox}^* , de acuerdo con Marcus valdría $\lambda_{Ox}/4$ (donde λ_{Ox} representa el valor de la denominada energía de reorganización de la capa de solvatación).

Haciendo $E = E^{0'}$ se obtiene el valor de la corriente de intercambio en equilibrio que vendría dada por la expresión siguiente:

$$(I_0)_{Ox} = n F A c_R^0 \left(\frac{\kappa \pi}{\text{sen } \beta \pi} \right) \rho_M(E_F) (k_B T) \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{Ox}^*}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 39})$$

5. DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN QUE SE CUMPLE PARA EL FACTOR DE FRECUENCIA DEL PROCESO DE REDUCCIÓN

Para deducir la ecuación definitoria del *factor de frecuencia para el proceso de reducción* se utiliza un camino similar al seguido anteriormente.

En el caso de la reducción es preciso considerar la probabilidad de que en los niveles ocupados del electrodo existan electrones de la misma energía que los niveles moleculares libres (el LUMO) en la especie oxidada O.

En este caso hay que encontrar el valor de $k(\Delta\varphi)_{Red}$:

$$k(\Delta\varphi)_{Red} = \kappa Z_{Red}(\Delta\varphi) \exp\left(-\frac{\Delta G_{Red}^*}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 40})$$

Así pues, procediendo de forma análoga al caso anterior, se puede escribir:

$$Z_{Red}(E) = \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \underbrace{\int_{\left[\frac{a}{x_2}[(E - E^{0'}) - \frac{\varepsilon}{ze_0}]\right]}^{+\infty} \left(\frac{ze_0}{k_B T} \right) \exp\left(-\frac{ze_0 \Delta\varphi}{k_B T}\right) d \Delta\varphi}_{J} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_M(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon}_{K}$$

(Ecuación 41)

Donde se ha considerado que la componente cinética de la energía que da lugar al número de veces por unidad de tiempo y por unidad de superficie que pulsa cada partícula hacia el interior de la región interfacial en la especie O es la misma que en el caso de la especie R (puesto que sus masas difieren entre sí en la masa de uno o de n electrones). Por esa razón se ha hecho uso del resultado de la integración de la integral I del caso anterior.

En el proceso de reducción se cumple que la componente eléctrica de la energía es: $E_{el} = ze_0(\Delta\varphi)$. El límite $+\infty$ para el valor del potencial en la integral J de la ecuación anterior se refiere a una situación en la que los niveles electrónicos en el electrodo se encuentran desocupados, por lo que no son posibles las transferencias de carga desde el electrodo hacia la especie O en el OHP. El valor $[(a/x_2) \times (E - E^{0'})]$ representa el potencial existente a la distancia crítica que la especie electroactiva tiene que alcanzar en el interior de la zona interfacial, en sus pulsaciones inducidas por la energía térmica, para que se llegue a la distancia crítica a partir de la cual puede producirse de forma detectable el tuneo de los electrones. Finalmente, el término $-\varepsilon/(ze_0)$ en el límite inferior de la integral J representa los niveles electrónicos

en el electrodo de mayor energía que el nivel de Fermi desde los que pueden transferirse electrones a los niveles libres de la especie O en el electrolito

Las integrales J' y K' en la Ecuación 41 pueden ser resueltas del modo siguiente:

$$\begin{aligned}
 J' &= \int_{\left[\frac{a}{x_2}\left[(E-E^0)-\frac{\varepsilon}{z e_0}\right]\right]}^{+\infty} \left(\frac{z e_0}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{z e_0 \Delta\varphi}{k_B T}\right) d \Delta\varphi = \\
 &= \int_{\left[\frac{a}{x_2}\left[(E-E^0)-\frac{\varepsilon}{z e_0}\right]\right]}^{+\infty} d \left[\exp\left(-\frac{z e_0 \Delta\varphi}{k_B T}\right) \right] = \\
 &= \left[\exp\left(-\frac{z e_0 \Delta\varphi}{k_B T}\right) \right]_{\left[\frac{a}{x_2}\left[(E-E^0)-\frac{\varepsilon}{z e_0}\right]\right]}^{+\infty} = \\
 &= - \left\{ \exp\left(\frac{-z e_0 \left(\frac{a}{x_2}\right) \left[(E-E^0)-\frac{\varepsilon}{z e_0}\right]}{k_B T}\right) \right\} = \\
 &= - \left[\exp\left(\frac{-z e_0 \left(\frac{a}{x_2}\right) (E-E^0)}{k_B T}\right) \right] \exp\left(\frac{a \varepsilon}{x_2 k_B T}\right) = \\
 &= J' = - \exp\left[-\frac{n_\beta e_0 \beta (E-E^0)}{k_B T}\right] \exp\left(\frac{\beta \varepsilon}{k_B T}\right) \quad (\text{Ecuación 42})
 \end{aligned}$$

Donde se ha tenido en cuenta que anteriormente se había tomado: $(a/x_2) = \beta$ y que se había hecho $z = z_O - z_R = n = n_\beta$.

El término $\exp[(\beta\varepsilon)/(k_B T)]$ depende de ε y, por lo tanto, debe de ser tenido en cuenta a la hora de resolver la integral K', que ahora quedaría escrita así:

$$K' = \rho_M(\varepsilon) \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) \exp\left(\frac{\beta \varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (\text{Ecuación 43})$$

Recordando la expresión para la función de distribución de Fermi-Dirac:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \quad (\text{Ecuación 44})$$

Sustituyendo esta expresión en la Ecuación 43, se obtiene:

$$K' = \rho_M(\varepsilon) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left(\frac{\beta \varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} d\varepsilon \quad (\text{Ecuación 45})$$

Haciendo el cambio de variable:

$$x = \frac{\varepsilon}{k_B T} \quad (\text{Ecuación 46})$$

Resulta:

$$d\varepsilon = k_B T dx \quad (\text{Ecuación 47})$$

Y los límites de integración serían los mismos.

Sustituyendo estos valores en la Ecuación 45, se obtiene:

$$K' = \rho_M(\varepsilon)(k_B T) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(\beta x)}{1 + \exp(x)} dx \quad (\text{Ecuación 48})$$

Donde, de acuerdo con la Ecuación 32:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(\beta x)}{1 + \exp(x)} dx = \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \quad (\text{Ecuación 32})$$

Sustituyendo los valores de J' [eliminado el término $\exp[(\beta\varepsilon)/(k_B T)]$], y de K' en la Ecuación 41, se obtiene:

$$Z_{Red}(E) = - \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F)(k_B T) \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{n_\beta e_0 \beta (E - E^0)}{k_B T} \right] \quad (\text{Ecuación 49})$$

Puede observarse que, de nuevo, el factor de frecuencia resulta ser una función exponencial del potencial. El valor negativo en el factor de frecuencia va asociado a que el sentido de paso de los electrones es desde niveles en el electrodo a niveles libres de la misma energía en la especie O situada en el OHP y pulsando hacia el interior de la zona interfacial debido a las fluctuaciones térmicas ya descritas. Multiplicando numerador y denominador del argumento de la exponencial por el número de Avogadro, se obtiene: $N_A e_0 = F$ y $N_A k_B = R$, por lo que la expresión para el factor de frecuencia de la reacción de reducción quedaría escrita así:

$$Z_{Red}(E) = - \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F)(k_B T) \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{n_\beta \beta F (E - E^0)}{R T} \right] \quad (\text{Ecuación 50})$$

En $E = E^0$ se tendría:

$$Z_{Red}(E^0) = - \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F)(k_B T) \left(\frac{k_B T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 51})$$

Este valor es igual y de signo contrario al que se obtiene en E^0 para el factor de frecuencia en E^0 de la reacción de oxidación, $Z_{Ox}(E^0)$ (véase la Ecuación 35).

Sustituyendo este valor en la Ecuación 50, se obtiene:

$$Z_{Red}(E) = Z_{Red}(E^0) \exp \left[- \frac{n_\beta \beta F (E - E^0)}{R T} \right] \quad (\text{Ecuación 52})$$

Por consiguiente, el resultado del tratamiento llevado a cabo es un factor de frecuencia que es una función exponencial del potencial y cuya sustitución en la Ecuación 40 permite obtener una expresión para la constante de velocidad de proceso de reducción al potencial E:

$$k_{Red}(E) = \kappa Z_{Red}(E) \exp \left(- \frac{\Delta G_{Red}^*}{R T} \right) =$$

$$= -\kappa \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F) (k_B T) \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{Red}^*}{RT}\right) \exp\left[-\frac{n_\beta \beta F (E - E^0)}{RT}\right] \quad (\text{Ecuación 53})$$

6. ECUACIÓN PARA LA CORRIENTE DE OXIDACIÓN EN UN PROCESO DEFINIDO POR LA ECUACIÓN $O + E_0^- \rightleftharpoons R$

La Ecuación 53 puede ser utilizada para obtener el valor de la intensidad de corriente faradéica catódica (negativa, según el convenio establecido) en un circuito formado exclusivamente por la resistencia faradéica, R_f .

El valor de la corriente catódica en un proceso definido por la ecuación de reacción $O + e_0^- \rightleftharpoons R$, en que $z = z_O - z_R = n = 1$ viene dado por la expresión siguiente:

$$\begin{aligned} I_{Red}(E) &= n F A k_{Red}(E) c_O(0, t) = \\ &= -n F A c_O(0, t) \frac{\kappa \pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F) (k_B T) \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{Red}^*}{RT}\right) \exp\left[-\frac{n_\beta \beta F (E - E^0)}{RT}\right] \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 54})$$

El valor de la energía libre de activación para el proceso de oxidación, ΔG_{Red}^* , se calcula de acuerdo con la teoría de Marcus y sería igual a $(\lambda_{Red}/4)$.

Cuando $E = E^0$ se obtiene el valor de la corriente de intercambio en equilibrio que vendría dada por la expresión siguiente:

$$(I_0)_{Red} = -n F A c_O^0 \frac{\kappa \pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F) (k_B T) \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{Red}^*}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 55})$$

Esta Ecuación sería igual a la Ecuación 39 que se dedujo para $(I_0)_{Ox}$ si se cumpliera que $c_R^0 = c_O^0$ y que $\Delta G_{Red}^* = \Delta G_{Ox}^*$.

7. ECUACIONES PARA LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD ESTÁNDAR DE LOS PROCESOS ANÓDICO Y CATÓDICO

Haciendo $E = E^0$ en las Ecuaciones 37 y 54 se obtienen los valores de la constante de velocidad estándar para los procesos anódico y catódico, que resultan ser los siguientes:

$$(k^0)_{Ox} = \kappa \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F) (k_B T) \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{Ox}^*}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 56})$$

Y:

$$(k^0)_{Red} = \kappa \frac{\pi}{\text{sen } \beta\pi} \rho_M(E_F) (k_B T) \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{Red}^*}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 57})$$

Donde κ es un coeficiente adimensional, $\rho_M(E)$ se expresa en número de niveles electrónicos por unidad de energía (es decir, se expresa en eV^{-1}), $k_B T$ tiene dimensiones de energía y se expresa en eV y $[(k_B T)/(2\pi m)]^{1/2}$ tiene dimensiones de $cm s^{-1}$, las cuales, por lo tanto, son las dimensiones de k^0 , que se comporta como una constante de velocidad de un reacción heterogénea de primer orden. La presencia de la masa m en el denominador del término $[(k_B T)/(2\pi m)]^{1/2}$, donde m es la masa de la partícula o ión

situado en el OHP, tras desplazarse por difusión desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo y que sufre la transferencia de carga, desde o hacia el electrodo, muestra que la constante de velocidad es una función inversa de la raíz cuadrada de la masa. Esta dependencia entre k_0 y la masa puede aportar una interpretación sobre la disminución de los valores de k_0 con el incremento de la longitud de la cadena (y, por lo tanto, con el incremento de la masa m de los *espaciadores débilmente π -conjugados* mencionados en la introducción, en los que se utilizan cadenas de longitudes variables hasta alcanzar 25 o más Å).

A partir de las ecuaciones 56 y 57 es inmediato llegar a la ecuación fundamental de la Electroquímica. En consecuencia, la interpretación que se hace de las reacciones de transferencia partiendo de la suposición de que el factor de frecuencia es una función del potencial permite llegar a ecuaciones coincidentes con las experimentales.

APÉNDICE A.1. Solución de la integral $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(\beta x)}{1+\exp(x)} dx$

La integral en la Ecuación 32 puede resolverse recurriendo al denominado cálculo de residuos (véase, por ejemplo: *G. Arfken, "Mathematical Methods for Physicists", 3rd Edition, Academic Press, 1985*). Se puede asegurar la convergencia de la integral en los límites $\pm \infty$ imponiendo límites a los valores de β , cuyo valor, en este caso está comprendido en el intervalo $0 \leq \beta \leq 1$.

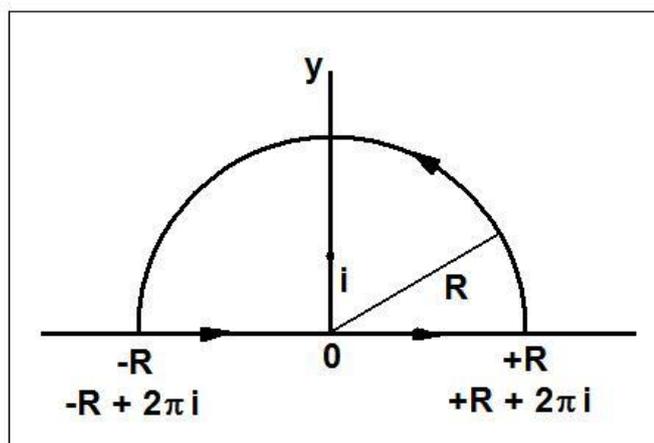


Figura A. 1. Contorno en el plano complejo para la integración de la Ecuación 32.

La integral puede resolverse trabajando en el plano complejo. Para ello es preciso sustituir la variable x por la variable compleja z , que cumple con la expresión:

$$z = x + i y \quad (\text{Ecuación A. 1})$$

Ahora la integración tiene que llevarse a cabo a través del contorno de la Figura A. 1. La integración hasta el límite $z \rightarrow \infty$ en el eje real conduce a la solución que se desea encontrar. Además hay que tomar en consideración un camino de retorno a lo largo de $y = 2\pi$ para que el denominador en el integrando permanezca invariante. Así pues, en el plano complejo se puede escribir que:

$$\oint \frac{e^{\beta z}}{1+e^z} dz = \lim_{R \rightarrow \infty} \left(\int_{-R}^{+R} \frac{e^{\beta x}}{1+e^x} dx - \int_{-R}^{+R} \frac{e^{\beta x} e^{2\beta\pi i}}{1+e^x} dx \right) \quad (\text{Ecuación A. 2})$$

Donde: $z = x + 2\pi i$, y $e^{\beta z} = e^{\beta x} \times e^{2\beta\pi i}$.

La Ecuación A.2 puede volverse a escribir considerando que el factor $e^{2\beta\pi i} = \text{constante}$, en cuyo caso puede extraerse del símbolo integral. Haciendo la correspondiente sustitución, la Ecuación A. 2 puede ser escrita del siguiente modo:

$$\oint \frac{e^{\beta z}}{1+e^z} dz = (1 - e^{2\beta\pi i}) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\beta x}}{1+e^x} dx \quad (\text{Ecuación A.3})$$

La integral de contorno en la Ecuación A.3 puede ser evaluada por cálculo de residuos del siguiente modo:

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{\beta z}}{1+e^z} dz = \text{Residuo}(f, i) \quad (\text{Ecuación A.4})$$

Combinando entre sí las Ecuaciones A.3 y A.4 se obtiene:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\beta x}}{1+e^x} dx = \left(\frac{2\pi i}{1 - e^{2\beta\pi i}} \right) \times \text{Residuo}(f, i) \quad (\text{Ecuación A.5})$$

Para deducir el valor del residuo se puede volver a escribir la integral recurriendo al siguiente cambio de variable: $e^x = z^2$; $2 \ln z = x$; $x/2 = \ln z$; $dx = 2 \times d \ln z = 2 \times (z^{-1} dz) = 2 e^{-\ln z} dz$ (ya que: $z = e^{x/2}$; $z^{-1} = e^{-x/2}$, y con $x/2 = \ln z$, $-x/2 = -\ln z$). Sustituyendo estos cambios en la Ecuación A.VII.5, se obtiene:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\beta x}}{1+e^x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{2\beta \ln z}}{1+z^2} (2 e^{-\ln z} dz) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{(2\beta-1)\ln z}}{1+z^2} dz \quad (\text{Ecuación A.6})$$

Un polo se encuentra localizado en $e^z = e^x \times e^{2\pi i} = -1$, es decir, para $z = 0+i\pi$. [$e^{z/2} = (-1)^{1/2} = i$; $e^z = e^{\pi i} = -1$]

De acuerdo con el teorema del valor principal de Cauchy se tiene que cumplir que:

Residuo = (valor del integrando en la singularidad, multiplicado por z menos el valor de z en la singularidad, el cual es i): $\lim_{z \rightarrow i} (\text{integrando}) (z - i)$.

Así pues, se puede escribir:

$$\text{Residuo}(f, i) = \lim_{z \rightarrow i} \left[2 \frac{e^{(2\beta-1)\ln z}}{(z+i)(z-i)} \right] (z - i) \quad (\text{Ecuación A.7})$$

Donde se ha sustituido $1+z^2 = (z+i) \times (z-i)$. Por otra parte, teniendo en cuenta que se puede escribir que: $\ln z = i \arg z$, se tiene:

$$\lim_{z \rightarrow i} (\ln z) = \lim_{z \rightarrow i} (i \arg z) = \frac{\pi}{2} i \quad (\text{Ecuación A.8})$$

Ya que, para $z = i$, $\arg z = \pi/2$.

Además, se puede escribir que:

$$\lim_{z \rightarrow i} (z + i) = 2i \quad (\text{Ecuación A.9})$$

Como $e^{\pi i} = -1$; $\sqrt{e^{\pi i}} = e^{\frac{\pi i}{2}} = \sqrt{-1} = i = -e^{-\frac{\pi i}{2}}$. Sustituyendo en la Ecuación A.VII.7, se obtiene:

$$\text{Residuo}(f, i) = \lim_{z \rightarrow i} \left[2 \frac{e^{(2\beta-1)\frac{\pi i}{2}}}{2i} \right] = \frac{e^{\beta\pi i} \times e^{-\frac{\pi i}{2}}}{i} \underbrace{\left(\frac{1}{(e^{\pi i})} \right)}_{-1} (-1) = -\frac{e^{\beta\pi i}}{i} \left(\frac{i}{e^{\frac{\pi i}{2}}} \right)$$

$$= \text{Residuo}(f, i) = -e^{\beta\pi i} \quad (\text{Ecuación A. 10})$$

Sustituyendo este valor en la Ecuación A. 5, se obtiene:

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\beta x}}{1 + e^x} dx = \left(\frac{2\pi i}{1 - e^{2\beta\pi i}} \right) \times \text{Residuo}(f, i) = \\ &= \left(\frac{2\pi i}{1 - e^{2\beta\pi i}} \right) (-e^{\beta\pi i}) = -\frac{2\pi i}{e^{-\beta\pi i} - e^{\beta\pi i}} \quad (\text{Ecuación A. 11}) \end{aligned}$$

De acuerdo con las ecuaciones de Moivre se puede escribir que:

$$e^{\beta\pi i} = \cos(\beta\pi) + i \text{sen}(\beta\pi) \quad (\text{Ecuación A. 12})$$

Y:

$$e^{-\beta\pi i} = \cos(\beta\pi) - i \text{sen}(\beta\pi) \quad (\text{Ecuación A. 13})$$

Restando entre sí, miembro a miembro la Ecuación A.12 de la A.13, se obtiene:

$$e^{-\beta\pi i} - e^{\beta\pi i} = -2i \text{sen}(\beta\pi) \quad (\text{Ecuación A. 14})$$

Sustituyendo este valor en el denominador de la Ecuación A.11, se obtiene, finalmente:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\beta x}}{1 + e^x} dx = -\frac{2\pi i}{-2i \text{sen}(\beta\pi)} = \frac{\pi}{\text{sen}(\beta\pi)} \quad (\text{Ecuación 32})$$

Sobre el significado del término $\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2}$

Una forma de interpretar el término $\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2}$ es escribirlo en forma del siguiente producto:

$$\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2}$$

El término $\frac{k_B T}{h}$ tiene dimensiones de s^{-1} (a la temperatura ordinaria, $T = 298 \text{ K}$, este término presenta un valor de $6.2 \times 10^{12} s^{-1}$).

El término $\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2}$ tiene dimensiones de longitud (en el caso de un ión como el exaacuoferrroso-férrico (3+/2+) este término alcanza un valor de $7.9 \times 10^{-10} \text{ cm}$).

El valor del término $\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2}$ para el ión exaacuoferrroso-férrico(3+/2+) se obtiene sustituyendo el valor de su masa, lo que lleva a una cifra como la siguiente:

$$\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} = 4898 \text{ cm s}^{-1}$$

El significado del término $\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2}$ puede ser encontrado considerando que la función de partición para una partícula que experimenta una traslación dentro de una caja unidimensional de una

longitud = a , viene dada por la siguiente expresión (véase: *I. N. Levine; Physical Chemistry, 5th Edition, Mc. Graw Hill, 2003*).

$$Z_{\text{trasl}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \times a \quad (\text{adimensional})$$

En consecuencia, se puede escribir que:

$$\left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \frac{a}{Z_{\text{trasl}}}$$