Electroquímica moderna

volumen 1

J. O'M. BOCKRIS
A. K. N. REDDY

EDITORIAL REVERTÉ

Electroquímica moderna

volumen 1

John O'M. Bockris
Professor of Electrochemistry
University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania
y
Amulya K. N. Reddy
Professor of Electrochemistry
Indian Institute of Science, Bangalore, India

EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:
Volume 1
Modern Electrochemistry
An lntroduction to an lnterdisciplinary Area

Edición original en lengua inglesa publicada por:
Plenum Publishing Corporation
227 West 17th Street, New York, N.Y.1 0011

Copyright © *by Plenum Press, New York*

Versión española por:
Dr. D. José Beltrán
Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad
de Ciencias de la Universidad de Valencia

Revisada por:
Dr. Pere Molera
Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química. Metalurgia
Facultad de Química
Universidad de Barcelona

Edición en papel:
©Editorial Reverté, S. A., 1978
ISBN: 978-84-291-7055-9

Edición e-book (PDF):
©Editorial Reverté, S. A., 2020
ISBN: 978-84-291-9163-9

Propiedad de EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Loreto 13-15. Local B. 08029 Barcelona

Reservados todos los derechos. Ninguna parte del material cubierto por este título de propiedad literaria puede ser reproducida, almacenada en un sistema de informática o transmitida de cualquier forma o por cualquier medio electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros métodos sin el previo y expreso permiso por escrito del editor.

#699

Indice analítico

Volumen 1

CAPÍTULO 1

Electroquímica

1.1 Introducción 1

1.2 Los electrones en las interfases y en su movimiento a través de las mismas 4
- 1.2.1 Muchas de las propiedades de las sustancias dependen de sucesos que acaecen en sus superficies 4
- 1.2.2 Casi todas las interfases se encuentran electrificadas 6
- 1.2.3 Flujo continuo de electrones a través de las interfases: reacciones electroquímicas 8
- 1.2.4 Reacciones electroquímicas y reacciones químicas 9

1.3 Electroquímica básica 13
- 1.3.1 La electroquímica antes de 1950 13
- 1.3.2 Tratamiento de la transferencia electrónica a través de interfases como proceso cinético: la década de 1950
- 1.3.3 Electroquímica cuántica: la década iniciada en 1960 21
- 1.3.4 Iones en la disolución así como transferencia de electrones a través de las interfases 23

1.4 Relaciones de la electroquímica con otras ciencias 28
- 1.4.1 Algunas presentaciones en forma de diagramas 28
- 1.4.2 Algunos ejemplos de las relaciones entre la electroquímica y otras ciencias 30
- 1.4.3 ¿Puede considerarse la electroquímica como un campo interdisciplinario separado de la química? 31

1.5 Electródica y electrónica 33

1.6 Técnicas transitorias 34

1.7 Los electrodos son catalizadores 36

1.8 La teoría electromagnética de la luz y el examen de las superficies de los electrodos 38

1.9 Ciencia, tecnología, electroquímica y tiempo 41
- 1.9.1 ¿Tienen las reacciones de transferencia de carga entre dos fases una significación más amplia de lo que hasta ahora se ha estimado? 41
- 1.9.2 Relación entre tres grandes avances científicos y el papel de la electroquímica en un mundo en desarrollo 43

CAPÍTULO 2

Interacciones ion-disolvente

2.1 Introducción 47

2.2 Tratamiento no estructural de las interacciones ion-disolvente 50
- 2.2.1 Medida cuantitativa de las interacciones ion-disolvente 50
- 2.2.2 Modelo de Born: una esfera cargada en un medio continuo 51
- 2.2.3 Potencial electrostático en la superficie de una esfera cargada 54
- 2.2.4 La electrostática de la carga (o descarga) de esferas 56
- 2.2.5 Expresión de Born para la energía libre correspondiente a las interacciones ion-disolvente 59
- 2.2.6 La entalpía y entropía de las interacciones ion-disolvente 61
- 2.2.7 ¿Se pueden estudiar experimentalmente las interacciones de una sola especie iónica con el disolvente? 63
- 2.2.8 Evaluación experimental del calor de interacción de una sal con un disolvente 67
- 2.2.9 ¿Hasta qué punto es buena la teoría de Born? 70

Otras lecturas 75

2.3 Tratamiento estructural de las interacciones ion-disolvente 75
- 2.3.1 Estructura del disolvente más frecuente: el agua 75
- 2.3.2 La estructura del agua en las proximidades de un ion 80
- 2.3.3 El modelo ion-dipolo para las interacciones ion-disolvente 83
- 2.3.4 Evaluación de los términos en el cálculo del calor de solvatación según la aproximación ion-dipolo 91
- 2.3.5 ¿Hasta qué punto es satisfactoria la teoría ion-dipolo de la solvatación? 96
- 2.3.6 Los calores de hidratación relativos de los iones en la escala del hidrógeno 99
- 2.3.7 ¿Poseen calores de solvatación iguales los iones de igual radio que tengan cargas opuestas? 101
- 2.3.8 La molécula de agua puede considerarse como un cuadrupolo eléctrico 102
- 2.3.9 Modelo ion-cuadrupolo para las interacciones ion-disolvente 103
- 2.3.10 Interacciones ion-dipolo inducido en la capa de solvatación primaria 106

2.3.11 Estudio de la bondad de la teoría de la solvatación basada en la interacción ion-cuadrupolo 108
2.3.12 El caso especial de las interacciones de los iones de los metales de transición con el agua 111
2.3.13 Algunas observaciones, a modo de resumen, acerca de la energética de las interacciones ion-disolvente 118
Otras lecturas 121

2.4 El índice o número de solvatación 122
2.4.1 ¿Cuántas moléculas de agua participan en la solvatación de un ion? 122
2.4.2 Representaciones estática y dinámica de la interacción ion-disolvente 124
2.4.3 Significado de los índices de hidratación 127
2.4.4 ¿Por qué es útil el concepto índice de solvatación? 129
2.4.5 Sobre la determinación de los índices de solvatación 130
Otras lecturas 137

2.5 Constante dieléctrica del agua y de las disoluciones iónicas 138
2.5.1 A un campo eléctrico aplicado desde el exterior se oponen los campos de sentido opuesto que se desarrollan en el medio 138
2.5.2 Relación entre la constante dieléctrica y los campos internos opuestos 141
2.5.3 El momento dipolar medio de un dipolo en fase gaseosa sometido a la acción de fuerzas eléctricas y térmicas 144
2.5.4 La ecuación de Debye para la constante dieléctrica de un gas de dipolos 148
2.5.5 Cómo afectan las interacciones de corto alcance entre los dipolos, al momento efectivo medio de la entidad polar que responde a un campo externo 151
2.5.6 El campo eléctrico local en un dieléctrico polar condensado 154
2.5.7 La constante dieléctrica de líquidos que contengan dipolos asociados 159
2.5.8 Influencia de la solvatación de los iones sobre la constante dieléctrica de las disoluciones 161
Otras lecturas 161

2.6 Interacciones ion-disolvente — no-electrólito 165
2.6.1 El problema 165
2.6.2 Cambio en la solubilidad de un no-electrólito a consecuencia de la solvatación primaria 166
2.6.3 Cambio en la solubilidad debido a la solvatación secundaria 167
2.6.4 El efecto resultante sobre las solubilidades, de las influencias de la solvatación primaria y secundaria 170
2.6.5 El caso del efecto salino anómalo 172
Otras lecturas 175
Apéndice 2.1 Cambios de energía libre y trabajo 175
Apéndice 2.2 Interacción entre un ion y un dipolo 176
Apéndice 2.3 Interacción entre un ion y un cuadrupolo del agua 178

CAPÍTULO 3

Interacciones ion-ion
3.1 Introducción 183

3.2 Electrólitos verdaderos y potenciales 184
3.2.1 Los cristales iónicos son electrólitos verdaderos 184
3.2.2 Electrólitos potenciales: sustancias no iónicas que reaccionan con el disolvente produciendo iones 184
3.2.3 Una clasificación que ha perdido vigencia: electrólitos fuertes y débiles 185
3.2.4 La naturaleza del electrólito y la importancia de las interacciones ion-ion 188
Otras lecturas 188

3.3 La teoría de Debye-Hückel (o de la nube iónica) de las alteraciones ion-ion 189
3.3.1 Una estrategia para comprender cuantitativamente las interacciones ion-ion 189
3.3.2 Preludio a la teoría de la nube iónica 192
3.3.3 Cómo se determina la densidad de carga cerca del ion central por electrostática: ecuación de Poisson 195
3.3.4 Cómo es dado el excesó de densidad de carga cerca del ion central por la ley clásica de distribución de cargas puntuales en un campo coulombiano 196
3.3.5 Un paso vital en la teoría de Debye-Hückel sobre la distribución de carga en torno a los iones: linearización de la ecuación de Boltzmann 197
3.3.6 La ecuación de Poisson-Boltzmann linearizada 198
3.3.7 Solución de la ecuación linearizada P-B 199
3.3.8 La nube iónica en torno a un ion central 202
3.3.9 ¿Cuánto contribuye la nube iónica al potencial electrostático ψ_r a la distancia r del ion central? 208
3.3.10 La nube iónica y el cambio de potencial iónico debidos a las interacciones ion-ion 210
Otras lecturas 211

3.4 Coeficientes de actividad e interacciones ion-ion 211
3.4.1 La evolución del concepto de coeficiente de actividad 211
3.4.2 Significado físico de los coeficientes de actividad 213
3.4.3 Imposibilidad de medir los coeficientes de actividad de las especies iónicas aisladas 215
3.4.4 El coeficiente de actividad medio 216
3.4.5 Conversión de las expresiones de los coeficientes de actividad teóricos en una forma que permita someterlos a prueba 218
Otras lecturas 221

3.5 Logros y limitaciones de la teoría de los coeficientes de actividad de Debye-Hückel 222
3.5.1 ¿Hasta qué punto concuerdan con los valores experimentales o los predicen las expresiones teóricas de los coeficientes de actividad de Debye-Hückel? 222
3.5.2 Los iones son de tamaño finito. No son cargas puntiformes 228
3.5.3 El coeficiente de actividad iónica medio en el caso de las nubes iónicas con nubes correspondientes a iones de tamaños finitos 232
3.5.4 El parámetro de tamaño iónico a 234
3.5.5 Comparación del modelo del tamaño de ion finito con el experimental 237
3.5.6 Evaluación de la teoría de Debye-Hückel de las disoluciones iónicas 240

3.5.7 Precedentes de la teoría de las interacciones ion-ion 247
Otras lecturas 248

3.6 Interacciones ion-disolvente y el coeficiente de actividad 249
3.6.1 Efecto del agua enlazada a los iones, sobre la teoría de las desviaciones del comportamiento ideal 249
3.6.2 Teoría cuantitativa de la actividad de un electrólito en función del índice de hidratación 251
3.6.3 La teoría de la eliminación del agua para los coeficientes de actividad y su aparente concordancia con los resultados experimentales para concentraciones elevadas de electrólito 253
Otras lecturas 256

3.7 Las soluciones llamadas «rigurosas» de la ecuación de Poisson-Boltzmann 257
Otras lecturas 260

3.8 Asociación iónica temporal en una disolución electrolítica: formación de pares, tripletes, etc. 261
3.8.1 Los iones positivos y negativos pueden asociarse: formación de pares iónicos 261
3.8.2 Probabilidad de que dos iones de cargas de signo opuesto queden próximos entre sí 262
3.8.3 La fracción de pares iónicos de acuerdo con Bjerrum 263
3.8.4 La constante de asociación K_A de Bjerrum 267
3.8.5 Coeficiente de actividad, pares de iones de Bjerrum e iones libres de Debye 271
3.8.6 La formación de pares iónicos según Fuoss 273
3.8.7 De los pares de iones a los iones triples y los racimos de iones 277
Otras lecturas 277

3.9 El método de la cuasi-red para estudiar las disoluciones electrolíticas concentradas 278
3.9.1 ¿A qué concentraciones se deja de cumplir el modelo de la nube iónica? 278
3.9.2 El caso de una ley de dependencia entre la raíz cúbica de la concentración y el coeficiente de actividad del electrólito 281
3.9.3 Fundamentos de una teoría cuasi-reticular para las disoluciones concentradas de los electrólitos 282
Otras lecturas 284

3.10 Estudio de la constitución de las disoluciones electrolíticas 284
3.10.1 Asociación temporal y permanente de iones 284
3.10.2 Las radiaciones electromagnéticas como instrumento para el estudio de las disoluciones electrolíticas 285
3.10.3 Espectroscopia de absorción visible y ultravioleta 286
3.10.4 Espectroscopia Raman 288
3.10.5 Espectroscopia en el infrarrojo 289
3.10.6 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear 290
Otras lecturas 290

3.11 Visión en perspectiva sobre la teoría de las interacciones ion-ion 290
Apéndice 3.1 Ecuación de Poisson para una distribución de cargas de sistema esférica 293
Apéndice 3.2 Cálculo de la integral $\int_{r=0}^{r\to\infty} e^{-(\varkappa r)}(\varkappa r)\, d(\varkappa r)$ 295
Apéndice 3.3 Deducción del resultado $f_{\pm} = (f_{+}^{\nu_+} + f_{-}^{\nu_-})^{1/\nu}$ 295
Apéndice 3.4 Demostración de que el mínimo en la curva de P_r en función de r se presenta para $r = \lambda/2$ 296
Apéndice 3.5 Paso de la variable r a la variable $y = \lambda/r$ 296
Apéndice 3.6 Relación entre los coeficientes de actividad calculados y observados 297

CAPÍTULO 4

Transporte de iones en las disoluciones

4.1 Introducción 299

4.2 Desplazamiento iónico bajo un gradiente de potencial químico: difusión 301
4.2.1 Fuerza causante de la difusión 301
4.2.2 «Deducción» de una ley empírica: primera ley de Fick sobre la difusión en estado estacionario 305
4.2.3 El coeficiente de difusión D 308
4.2.4 Movimientos iónicos: un caso de paseo al azar 311
4.2.5 Distancia cuadrática media recorrida en un tiempo t por una partícula que se desplaza al azar 313
4.2.6 Iones que se desplazan al azar y difusión: ecuación de Einstein-Smoluchowski 317
4.2.7 Visión macroscópica de la difusión en estado no estacionario 319
4.2.8 Un artificio usado frecuentemente para resolver los problemas de difusión electroquímica: la transformación de Laplace 321
4.2.9 La transformación de Laplace convierte a la ecuación diferencial correspondiente a la segunda Ley de Fick en una ecuación diferencial total 323
4.2.10 Las condiciones iniciales y en el límite para el proceso de difusión estimulado por una corriente constante (o flujo) 326
4.2.11 Respuesta de la concentración a un flujo constante que se conecta en el momento $t = 0$ 330
4.2.12 Forma en que la solución del problema de difusión con flujo constante conduce a la resolución de otros problemas 336
4.2.13 Difusión resultante de un pulso de corriente instantáneo 341
4.2.14 ¿Qué fracción de iones se desplaza a la distancia cuadrática media $<x^2>$ correspondiente a la ecuación de Einstein-Smoluchowski? 346
4.2.15 Cómo puede relacionarse el coeficiente de difusión con las magnitudes moleculares 351
4.2.16 La distancia media de salto l, una cuestión estructural 353
4.2.17 La frecuencia de salto, una cuestión de velocidad (o cinética) 354

4.2.18 Expresión cinética para el coeficiente de difusión 356
4.2.19 Difusión: visión general 356
Otras lecturas 359

4.3 Desplazamiento de los iones en un campo eléctrico: conducción 359
4.3.1 Creación de un campo eléctrico en un electrólito 359
4.3.2 ¿Cómo responden los iones a un campo eléctrico? 363
4.3.3 Tendencia a que se produzca un conflicto entre la electroneutralidad y la conducción 365
4.3.4 Solución al dilema electroneutralidad frente a conducción: reacciones de transferencia de electrones 366
4.3.5 Relación cuantitativa entre el flujo de electrones en los electrodos y el flujo de iones en el electrólito: ley de Faraday 367
4.3.6 Constante de proporcionalidad que relaciona el campo eléctrico y la densidad de corriente: conductividad específica 368
4.3.7 Conductividad molar y conductividad equivalente 372
4.3.8 La conductividad equivalente varía con la concentración 375
4.3.9 Variación de la conductividad equivalente con la concentración: ley de Kohlrausch 378
4.3.10 Carácter vectorial de la corriente: ley de Kohlrausch de la emigración independiente de los iones 379
Otras lecturas 382

4.4 Representación atomística simple de la migración iónica 382
4.4.1 Movimientos iónicos bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado 382
4.4.2 ¿Cuál es el valor medio de la velocidad de desplazamiento? 383
4.4.3 La movilidad de los iones 385
4.4.4 Densidad de corriente asociada con movimiento dirigido de los iones en disolución, en función de las velocidades del desplazamiento iónico 387
4.4.5 Conductividades específicas y equivalentes en función de las movilidades iónicas 389
4.4.6 Relación de Einstein entre la movilidad absoluta y el coeficiente de difusión 390
4.4.7 ¿Cuál es la fuerza viscosa que actúa sobre un ion en disolución? 393
4.4.8 Relación de Stokes-Einstein 395
4.4.9 Ecuación de Nernst-Einstein 398
4.4.10 Algunas limitaciones de la relación de Nernst-Einstein 399
4.4.11 Relación muy aproximada entre la conductividad equivalente y la viscosidad regla de Walden 402
4.4.12 La migración iónica como proceso cinético (o de velocidad) 404
4.4.13 Expresión de la conductividad equivalente como proceso cinético 408
4.4.14 Fuerza de arrastre total para el transporte iónico: gradiente del potencial electroquímico 411
Otras lecturas 417

4.5 La interdependencia de los desplazamientos iónicos 417
4.5.1 El arrastre de una especie iónica puede influir sobre el de otra 417

4.5.2 Una consecuencia de las movilidades desiguales de los cationes y los aniones: los números de transporte 418
4.5.3 Significado de un índice de transporte igual a cero 421
4.5.4 El potencial de difusión. Otra consecuencia de la movilidad desigual de los iones 424
4.5.5 Acoplamiento de electroneutralidad entre los desplazamientos (arrastre) de distintas especies iónicas 428
4.5.6 ¿Cómo se presenta la interacción entre los flujos iónicos? Ecuaciones fenomenológicas de Onsager 429
4.5.7 Expresión del potencial de difusión 431
4.5.8 Integración de la ecuación diferencial correspondiente a los potenciales de difusión: ecuación de Planck-Henderson 436
Otras lecturas 438

4.6 Influencia de las atmósferas iónicas sobre la migración iónica 439
4.6.1 Relación entre la movilidad de los iones y la concentración 439
4.6.2 Las nubes iónicas tratan de mantenerse unidas a los iones que se desplazan 441
4.6.3 Nube iónica de forma ovoide y campo «portátil» del ion central 442
4.6.4 Un segundo efecto retardador de la nube iónica sobre el ion central: el efecto electroforético 443
4.6.5 Velocidad neta de desplazamiento de un ion que está en interacción con su atmósfera 444
4.6.6 Componente electroforética de la velocidad de desplazamiento 446
4.6.7 Procedimiento para calcular la componente de relajación de la velocidad de desplazamiento 446
4.6.8 ¿Cuánto tarda en deshacerse una atmósfera iónica? 447
4.6.9 Medida cuantitativa de la asimetría de la nube iónica en torno a un ion que se desplaza 448
4.6.10 Magnitud de la fuerza de relajación y componente de relajación de la velocidad de desplazamiento 449
4.6.11 Velocidad neta de desplazamiento y movilidad de un ion sujeto a las interacciones ion-ion 452
4.6.12 La ecuación de Debye-Hückel-Onsager 453
4.6.13 Predicciones teóricas según la ecuación de Debye-Hückel-Onsager en comparación con las curvas de conductancia observadas 455
4.6.14 Base teória de algunas modificaciones de la ecuación de Debye-Hückel-Onsager 457
Otras lecturas 459

4.7 Disoluciones no acuosas: ¿nueva frontera de la iónica? 459
4.7.1 El agua es el disolvente más abundante 459
4.7.2 El agua, con frecuencia, no es un disolvente ideal 461
4.7.3 Teoría de Debye-Hückel-Onsager de las disoluciones no acuosas 462
4.7.4 Efecto del disolvente sobre la movilidad a dilución infinita 463
4.7.5 Pendiente de la curva de Λ frente a $c^{1/2}$ en función del disolvente 465

4.7.6 Efecto del disolvente sobre la concentración de iones libres: asociación de iones 467
4.7.7 Efecto de la asociación iónica sobre la conductividad 468
4.7.8 En disoluciones no acuosas pueden encontrarse hasta iones triples 471
4.7.9 Algunas conclusiones acerca de la conductancia de las disoluciones no acuosas de electrólitos verdaderas 472
Otras lecturas 473
Apéndice 4.1 Distancia media cuadrática recorrida por una partícula que se desplaza al azar 473
Apéndice 4.2 La transformada de Laplace de una constante 475
Apéndice 4.3 Unas cuantas ideas elementales sobre la teoría de los procesos de velocidad (cinéticos) 475
Apéndice 4.4 Deducción de las ecuaciones (4.257) y (4.258) 479
Apéndice 4.5 Deducción de la ecuación (4.318) 481

CAPÍTULO 5

Protones en disolución

5.1 El caso del ion disconforme: el protón 483

5.2 Solvatación de los protones 484
5.2.1 ¿Cuál es el estado en que se encuentra el protón en disolución? 484
5.2.2 Afinidad protónica 488
5.2.3 Calor de hidratación total de un protón 488
5.2.4 El índice de coordinación del protón 490
Otras lecturas 492

5.3 Transporte de protones 492
5.3.1 Movilidad anormal de los protones 492
5.3.2 Los protones conducen por un mecanismo en cadena 496
5.3.3 Saltos clásicos de protones y movilidad de los protones 498
5.3.4 ¿Obedecen los saltos de protones a las leyes clásicas? 501
5.3.5 Saltos mecanocuánticos de los protones y movilidad de los protones 503
5.3.6 Reorientación del agua como requisito previo para los saltos de protones 504
5.3.7 Velocidad de la reorientación del agua y movilidad protónica 505
5.3.8 Representación de la movilidad de los protones en disoluciones acuosas 507
5.3.9 Modelo de la movilidad del protón basado en la rotación del agua y los demás hechos anómalos 509
5.3.10 Movilidad de los protones en el hielo 510
5.3.11 Existencia del ion hidronio desde el punto de vista de la movilidad del protón 511
5.3.12 ¿Por qué es tan importante el mecanismo de la movilidad de los protones? 511
Otras lecturas 512

5.4 Reacciones homogéneas de transferencia de protones y electrólitos potenciales 512
5.4.1 Los ácidos producen iones hidrógeno y las bases producen iones hidroxilo: punto de vista inicial 512
5.4.2 Los ácidos son sustancias que ceden protones y las bases sustancias que aceptan protones. Definición de Brønsted 512
5.4.3 Disolución de los electrólitos potenciales y otros tipos de reacciones de transferencias de protones 515
5.4.4 Una consecuencia importante de la definición de Brønsted: pares conjugados de ácido y base 516
5.4.5 Fuerza absoluta de un ácido y de una base 518
5.4.6 Fuerzas relativas de los ácidos y de las bases 519
5.4.7 Niveles de energía libre del protón 525
5.4.8 Efecto primario del disolvente sobre la fuerza relativa de un ácido 529
5.4.9 Un efecto secundario (electrostático) del disolvente sobre la fuerza relativa de los ácidos 532
Otras lecturas 536

CAPÍTULO 6

Líquidos iónicos

6.1 Introducción 537
6.1.1 El caso límite de ausencia de disolventes: electrólitos líquidos puros 537
6.1.2 Destrucción térmica de una red iónica 538
6.1.3 Algunos rasgos de los líquidos iónicos (electrólitos puros líquidos) 539
6.1.4 Los electrólitos líquidos son líquidos iónicos 541
6.1.5 Problemas fundamentales de los electrólitos puros líquidos 542
Otras lecturas 546

6.2 Modelos de líquidos iónicos simples 546
6.2.1 El origen de los modelos de electrólitos líquidos 546
6.2.2 Modelos orientados hacia retículos cristalinos 547
6.2.2*a* *Base experimental de la construcción de modelos* 547
6.2.2*b* *Necesidad de disponer de espacio vacío en una sal fundida* 549
6.2.2*c* *El modelo de las vacantes: una sal fundida es una red iónica con numerosas vacantes* 550
6.2.2*d* *El modelo de los huecos: una sal fundida está llena de huecos como un queso suizo (gruyère)* 551
6.2.3 Modelos de electrólitos líquidos orientados hacia los gases 553
6.2.3*a* *El método de la teoría de las celdas* 553
6.2.3*b* *El volumen libre pertenece al líquido y no a las partículas. El modelo del volumen libre del líquido* 555
6.2.4 Resumen de los modelos para los electrólitos líquidos 556
Otras lecturas 558

6.3 Cuantificación del modelo de los huecos para electrólitos líquidos 558
6.3.1 Expresión de la probabilidad de que un hueco tenga un radio entre r y $r + dr$ 558
6.3.2 Método de Fürth para calcular el trabajo de la formación de un hueco 561
6.3.3 Función de distribución para los tamaños de los huecos en un electrólito líquido 563
6.3.4 ¿Cuál es el tamaño medio de un hueco? 564
Otras lecturas 567

6.4 Fenómenos de transporte en electrólitos líquidos 567
6.4.1 Algunos rasgos simplificadores del transporte en sales fundidas 567
6.4.2 Difusión en sales fundidas 567
6.4.2*a* *Autodifusión en electrólitos líquidos puros. Se puede revelar introduciendo isótopos* 567
6.4.2*b* *Resultados de los experimentos de autodifusión* 570
6.4.3 Viscosidad de las sales fundidas 573
6.4.4 ¿Cuál es la validez de la relación de Stokes-Einstein en los líquidos iónicos? 576
6.4.5 La conductividad de los electrólitos líquidos puros 579
6.4.6 La relación de Nernst-Einstein en los líquidos iónicos 581
6.4.6*a* *Relación de Nernst-Einstein: su grado de aplicabilidad* 581
6.4.6*b* *Interpretación a grandes rasgos de las desviaciones de la ecuación de Nernst-Einstein* 583
6.4.6*c* *Mecanismos moleculares posibles para interpretar las desviaciones de la ecuación de Nernst-Einstein* 587
6.4.7 Índices de transporte en los electrólitos puros líquidos 590
6.4.7*a* *Algunas ideas acerca de los índices de transporte en sales fundidas* 590
6.4.7*b* *Medida de los índices de transporte en los electrólitos líquidos* 593
6.4.7*c* *Método de los trazadores radiactivos para calcular los números de transporte en las sales fundidas* 597
6.4.7*d* *Método basado en la ley de Stokes para el cálculo aproximado de los números de transporte* 599
Otras lecturas 600

6.5 Versión atomística de los procesos de transporte en los líquidos iónicos simples 600
6.5.1 Huecos y procesos de transporte 600
6.5.2 ¿Cuál es la vida media de los huecos en las sales fundidas? 603
6.5.3 Expresión correspondiente a la viscosidad en función de los huecos 604
6.5.4 El coeficiente de difusión a partir del modelo de los huecos 604
6.5.5 Una prueba crítica de un modelo para los líquidos iónicos es una racionalización del calor de activación de 3,7 RT_m para los procesos de transporte 607
6.5.6 Intento para racionalizar $E_D = E_\eta = 3{,}7\ RT_m$ 608
6.5.7 El modelo de los huecos es el modelo más consecuente entre los actuales para los electrólitos líquidos 612
Otras lecturas 614

6.6 Mezclas de líquidos iónicos simples. Formación de complejos 615
6.6.1 Las mezclas de los líquidos iónicos simples pueden no comportarse idealmente 615
6.6.2 Las interacciones conducen a un comportamiento no ideal 616
6.6.3 ¿Tiene algún sentido referirse a iones complejos en las sales fundidas? 617
6.6.4 Espectros Raman y otros métodos para detectar la existencia de iones complejos 618
Otras lecturas 621

6.7 Mezclas de electrólitos que sean óxidos líquidos 621
6.7.1 Los óxidos líquidos 621
6.7.2 Los óxidos no metálicos puros fundidos forman estructuras reticulares semejantes a las del agua líquida 622
6.7.3 ¿Por qué posee la sílice fundida una viscosidad mucho mayor que el agua líquida y las sales fundidas? 625
6.7.4 Propiedades disolventes de los óxidos no metálicos fundidos 629
6.7.5 Adiciones iónicas a la red de silicio-oxígeno: vidrios 631
6.7.6 Extensión de la ruptura de la estructura de las redes tridimensionales y su dependencia de la concentración de iones metálicos 632
6.7.7 Modelos moleculares y de red de la estructura de los silicatos líquidos 634
6.7.8 Los silicatos líquidos contienen polianiones grandes discretos 638
6.7.9 El modelo de los «icebergs» 643
6.7.10 Sistemas de óxidos fundidos en metalurgia: escorias 644
Otras lecturas 646
Apéndice 6.1 Masa efectiva de un hueco 647
Apéndice 6.2 Algunas propiedades de la función gamma 648
Apéndice 6.3 La expresión de la teoría cinética para la viscosidad de un fluido 649

Índice alfabético 651

Prólogo

Este libro tuvo su núcleo en algunas lecciones dadas por uno de nosotros (J. O'M. B.) durante un curso de electroquímica a alumnos de conversión de energía en la Universidad de Pennsylvania. Se reunió en ella con un conjunto de personas con formación en química, física, biología, metalurgia y ciencia de los materiales que todos deseaban saber algo de electroquímica. Con ello nació la idea de escribir un libro sobre electroquímica que pudiera ser comprendido por personas que tuvieran una formación fundamental muy diferente, unas de otras. Las clases fueron registradas y escritas por el Dr. Klaus Muller en forma de un manuscrito de 293 páginas. En una fase ulterior se unió al esfuerzo A. K. N. R.; se decidió volver a empezar de nuevo y escribir un texto mucho más amplio.

Entre los métodos de conversión directa de energía el electroquímico es el más avanzado y parece que es probable que sea llamado a adquirir una importancia práctica considerable. De esta forma, la conversión a sistemas de transporte alimentados electroquímicamente parece ser un paso importante mediante el cual se pueden evitar los efectos de la polución del aire y de un incremento de la concentración de dióxido de carbono en el aire. Se reconoce que la corrosión tiene una base electroquímica. La síntesis del nylon en la actualidad implica una importante fase electroquímica. Algunos mecanismos biológicos centrales tienen lugar, según se ha demostrado, mediante reacciones electroquímicas. Un cierto número de organizaciones norteamericanas han recomendado recientemente un incremento en la actividad de entrenamiento e investigación en electroquímica en las universidades de los Estados Unidos. Entre 1955 y 1965 se han establecido tres revistas internacionales dedicadas a la investigación electroquímica. En contraste con esto, los químico-físicos de las universidades de los Estados Unidos —quizás en parte por la falta de un texto moderno en inglés— parecen haber perdido el contacto con la revolución que se ha producido en la electroquimica fundamental interfacial desde 1950. Los fragmentos de electroquímica que se explican en muchas de las universidades de los Estados Unidos no pertenecen a la era espacial con sus vehículos alimentados electroquímicamente, sino a la era de la termodinámica y de los transportes sin tracción animal; con frecuencia, están constituidos por la teoría de las pilas galvánicas de Nernst (1891) conjuntamente con la teoría de Debye-Hückel (1923).

La electroquímica está necesitada en la actualidad de varias clases de libros. Por ejemplo, necesita un libro de texto en el que se discuta todo su campo a un nivel teórico elevado. Pero la necesidad más acuciante es la de un libro que esquematice el campo a un nivel que pueda ser comprendido por quienes entren en él procedentes de diferentes disciplinas que no posean una formación básica previa en el mismo y, sin embargo, deseen usar los conceptos e ideas electroquímicos modernos como base para su propio trabajo. Esta es la necesidad que los autores de la presente obra han tratado de satisfacer.
Los fines que se propone alcanzar este libro definen sus prioridades. Éstas son, expuestas en orden:

1. Lucidez. Los autores han encontrado alumnos que entienden los cursos avanzados de mecánica cuántica y que, sin embargo, tropiezan con dificultades para comprender un campo en cuyo centro se encuentra la mecánica cuántica de las transiciones electrónicas a través de interfases. La dificultad quizás esté asociada al carácter interdisciplinario del material: No basta con un conocimiento de química física. Por ello el material se ha presentado algunas veces de varias formas y en ocasiones las mismas explicaciones se repiten en diferentes partes del libro. El lenguaje ha sido usado de forma informal y tratando de que sea muy esclarecedor. Algunas veces conserva el mismo estilo que en una clase. En este aspecto los autores han sido influidos por la obra "The Feynmann Lectures on Physics".

2. Honestidad. Los autores han sufrido mucho ellos mismos al manejar libros en los que las pruebas y presentaciones aparecen de una forma incompleta. Hemos intentado aportar todo el material necesario. Con frecuencia hemos usado apéndices para las deducciones matemáticas que hubieran obstruido demasiado la fluidez del texto.

3. Modernidad. Durante la década iniciada en 1950 se desarrolló un gran cambio en el énfasis en la electroquímica que pasó de ser un tema que trataba en gran parte de disoluciones a otro en el que predomina el tratamiento a nivel molecular de la transferencia de cargas a partir de interfases. Esta es la "nueva electroquímica", cuyos rasgos esenciales han tratado de presentar los autores a nivel elemental.

4. Agudas variaciones en cuanto a nivel. El objetivo de los autores ha sido empezar cada capítulo a un nivel muy simple e ir incrementándolo hasta llegar a un nivel que permita la conexión con las monografías especializadas. El nivel a que se presentan las diferentes materias ha sido intencionadamente variable, dependiendo en particular del grado en que parece haberse extendido el conocimiento del material.

5. Una teoría por fenómeno. Los autores pretenden haber escrito un libro de enseñanza *que actúe como introducción a los estudios de graduación. Han*

intentado presentar, admitiendo las imperfecciones existentes, una versión simple del modelo que a su juicio reproducía los hechos de la forma más consistente en el tiempo que lo escribieron. La mayoría de las veces se han refrenado dejando de presentar los pros y contras de modelos en competencia en áreas donde la teoría es aún muy móvil.

Con respecto a las citas y referencias a la bibliografía, dado el carácter elemental del contenido del libro no se han introducido en el texto referencias detalladas a la bibliografía, tanto más que se trata de un texto de introducción, en gran parte para principiantes. En las listas referentes a "Otras lecturas" o "Bibliografía", se ha regido la norma de citar artículos que sean clásicos en el desarrollo de la materia y al mismo tiempo, otros que tengan un interés particular por referirse a desarrollos modernos y, en particular, a revisiones correspondientes a los últimos años.

Tenemos la esperanza de que este libro resulte útil no sólo a quienes deseen trabajar con ideas modernas de electroquímica en las áreas de la química, física, biología, ciencia de los materiales, etc., sino también a aquellos que deseen iniciar sus investigaciones acerca de la transferencia de electrones en las interfases y temas afines.

El libro fue escrito principalmente en el Laboratorio de Electroquímica en la Universidad de Pennsylvania y, en parte, en el Instituto Indio de Ciencias de Bangalore. Los alumnos del Laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Pennsylvania fueron muy amables al proporcionarnos orientaciones con respecto a sus reacciones en función de la claridad de las secciones a medida que fueron redactadas con distintos estilos experimentales y métodos. Durante los cuatro últimos años, las versiones que se han ido redactando de distintos capítulos del libro, se han usado como una base parcial de algunas clases para alumnos no graduados y también para algunas de post-graduados en el Departamento de Química de la Universidad.

Los autores desean expresar su reconocimiento y dar las gracias ante todo a Mr. Ernst Cohn, de la National Aeronautics and Space Administration. Sin su frecuente estímulo, en el que incluimos muchas expresiones muy sinceras de crítica, es posible que el libro no hubiera emergido del Laboratorio de Electroquímica.

También debemos expresar nuestra gratitud al Profesor B. E. Conway, de la Universidad de Ottawa, que dedicó varias semanas de su tiempo a realizar una detallada revisión del material. Recibimos amplia ayuda en la edición de los capítulos y en la realización de revisiones propuestas por los autores, de los siguientes: Dr. H. Wroblowa (Pennsylvania), capítulos IV y V; Dr. C. Solomons (Pennsylvania) y Dr. T. Emi (Hokkaido), capítulo VI; Dr. E. Gileadi (Tel Aviv), capítulo VII; Prof. A. Despic (Belgrado), Dr. M. Wroblowa y Mr. J. Diggle (Pennsylvania), capítulos VIII y IX; Mr. J. Diggle, capítulo X; Dr. D. Cipris (Pennsylvania), capítulo XI. Debemos expresar especialmente las gracias al

Dr. H. Wroblowa por sus contribuciones esenciales a la composición del Apéndice acerca de las medidas de las diferencias de potencial de Volta.
Nos proporcionaron reacciones constructivas acerca del texto los señores G. Razumney, B. Rubin y G. Stoner, del Laboratorio de Electroquímica. Solicitamos y aceptamos frecuentemente consejos del Dr. B. Chandrasekaran (Pennsylvania), del Dr. S. Srinivasan (New York) y del Dr. R. Rangarajan (Bangalore).
Un cierto número de los colegas de los autores hicieron comentarios acerca de los últimos borradores de los capítulos. Particularmente el Dr. W. McCoy (Office of Saline Water) sobre el capítulo II; el Prof. R. M. Fuoss (Yale) sobre el capítulo III; Prof. R. Stokes (Armidale) sobre el capítulo IV; el Dr. R. Parsons (Bristol) sobre el capítulo VII; el Prof. A. N. Frumkin (Moscú), sobre el capítulo VIII; el Dr. H. Wroblowa, sobre el capítulo X; el prof. R. Staehle (Ohio State) sobre el capítulo XI. Uno de los autores (A. K. N. R.) desea expresar su gratitud a las autoridades del Council of Scientific and Industrial Research, de la India y al Indian Institute of Science, Bangalore (India), por las facilidades recibidas, entre las que no fueron las menores la concesión de permisos para las ausencias. También desea agradecer a su esposa e hijos el que sacrificara muchas horas preciosas que con todo derecho les pertenecían.

Capítulo 1

Electroquímica

1.1. INTRODUCCIÓN

Los autores de este libro tienen la esperanza de que muchos de sus lectores lleguen a ser electroquímicos, es decir investigadores dedicados plenamente al campo que trata de las transformaciones químicas producidas por corrientes eléctricas y de la producción de tales corrientes por medio de la transformación de sustancias químicas. Para que dicha esperanza llegue a realizarse, el lector tiene que aprender mucho, ya que la electroquímica es un campo *interdisciplinario*. La electroquímica puede considerarse que nació de la química por acción de la electricidad, pero implica mucho más que un conocimiento de la química de las sustancias y de la física de los campos eléctricos.

El lector y futuro electroquímico debe darse cuenta de que aun cuando llegue a asimilar todo lo que tratamos en este libro, aún seguirá moviéndose sobre unos maderos arrastrados por la corriente, pues la electroquímica moderna es una rama de conocimientos en rápido desarrollo, que casi despertó a la vida en la década iniciada en 1950 y que tan sólo empezó a balbucear en la que se inició en 1960.

Este libro intenta presentar una perspectiva de la escena que se presenta en este campo en la actualidad. Buena parte del material teórico que presentamos habrá de ser mejorado y, en parte, revisado durante las próximas décadas. Esto es así, pues este libro contiene, intencionadamente, un mínimo de tratamientos termodinámicos seguros y sólidos, pero poco estimulantes, y un exceso de exposiciones conceptuales presentadas mediante modelos, que aun cuando estén aso-

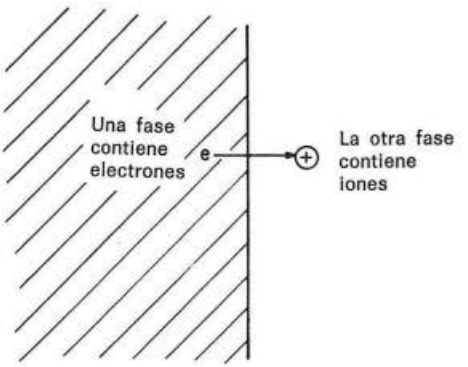

Fig. 1.1. Acto fundamental en electroquímica. (Con frecuencia, la fase que contiene electrones es un metal y la fase que contiene iones es una disolución acuosa. Pero el germanio en contacto con una sal fundida también implica la presencia de sistemas que contienen electrones e iones).

ciados a un carácter temporal e incierto, indudablemente han de estimular críticas y nuevos desarrollos.

¿Qué puede escogerse como material para la introducción en un campo tan amplio como el de la electroquímica? ¿Debe iniciarse mediante la consideración de la mecánica cuántica del canje de electrones entre un metal y los iones presentes en una disolución con la que está el metal en contacto (fig. 1.1)? ¿Resolver las ecuaciones mecanocuánticas en las 10 primeras páginas y obtener la velocidad de la reacción en la interfase en función de la diferencia de potencial a través de la región entre las fases? †

Este camino creemos que no sería bueno para enseñar electroquímica en la actualidad, por dos razones. En primer lugar, la formulación mecanocuántica a través de la superficie de contacto entre dos fases —que es el corazón de la electroquímica— ha crecido con gran lentitud y aún está rodeada por el andamiaje en que se basa. En segundo lugar porque desde el punto de vista que ello implica «la electroquímica es el estudio de los fenómenos que tienen lugar en

† En electroquímica es esencial diferenciar entre lo que designan las palabras inglesas *interface* e *interphase*. En castellano solamente se suele utilizar la palabra *interfase*. Por «*interface*» (que traduciremos por interfase, convencionalmente) se entiende la superficie bidimensional aparente en que están en contacto dos fases diferentes. Es una superficie aparente ya que realmente cuando dos fases se ponen en contacto se forma una *región* en la que tiene lugar una transición continua desde las propiedades de una fase a las propiedades de la otra. Cuando se quiere hacer referencia a esta región tridimensional en el texto original inglés se usa la palabra *interphase*. La traduciremos por «región entre las fases».

CAMPO DE LOS PROCESOS **IÓNICOS** (IÓNICA)	CAMPO DE LOS PROCESOS **ELECTRÓDICOS** (ELECTRÓDICA)
Concerniente a los iones en disolución y en los líquidos que se forman por fusión de sólidos compuestos por iones.	Concerniente a la región entre un conductor electrónico y un conductor iónico y la transferencia de cargas eléctricas a su través.

Fig. 1.2. Modo de dividir dos aspectos completamente diferentes del campo total de la electroquímica. En este libro, se presenta el punto de vista de que el área asociada realmente con la electroquímica es el área de los fenómenos electródicos. El campo de los procesos iónicos, es un campo adjunto, necesario (de la misma forma que la teoría del comportamiento de los electrones en los metales y en los semiconductores, que se estudian más adecuadamente en los tratados sobre estado sólido).

las superficies de separación entre dos fases electrizadas» no es el convencional para muchos lectores angloamericanos (aunque esté conforme con un punto de vista aceptado desde hace mucho tiempo en Europa) y por ello nos obligaría a tener que alcanzar una comprensión muy detallada de los alrededores de la región entre las fases sólido-disolución, antes de que pudiéramos intentar hablar de cómo es atravesada por las cargas eléctricas. Al presentar el material preliminar (orientado hacia los electrólitos) en la primera parte de este libro, estamos presentando un material que en otro tiempo se creyó que constituía la electroquímica propiamente dicha (pues como explicamos en la sección 1.3.1. se produjo una discontinuidad en el desarrollo de la electroquímica referida a la región entre las fases entre 1910 y 1950, durante cuyo período los investigadores pasaron a interesarse tanto por el estudio de la solución iónica que rodeaba a la interfase que identificaron la electroquímica con este estudio desviándose del estudio de los fenómenos que se producen en dicha interfase).

Por ello, hemos creído conveniente proceder gradualmente, reteniendo una cierta parte de lo que ha llegado a ser convencional en la exposición, tratando primeramente el tema del comportamiento de los iones en una disolución —campo de los «procesos iónicos»— para pasar después a considerar la parte fundamental de la electroquímica («procesos electródicos») constituida por el estudio de la teoría de las interfases cargadas y las condiciones que gobiernan la transferencia de cargas a través de las mismas. (Ver fig. 1.2.)

En este capítulo intentaremos explicar un poco lo que es la electroquímica fundamental en la actualidad.

1.2. LOS ELECTRONES EN LAS INTERFASES Y EN SU MOVIMIENTO A TRAVÉS DE LAS MISMAS

1.2.1. Muchas de las propiedades de las sustancias dependen de sucesos que acaecen en sus superficies

Hay una gran área interdisciplinaria que es la ciencia de los materiales que estudia las propiedades de las sustancias o materiales. Este campo compuesto lo forman la metalurgia conjuntamente con la física y química del estado sólido. Trata de interpretar, por ejemplo, sus propiedades mecánicas predominantemente a través de las interacciones entre los átomos y las moléculas que constituyen la masa del material. Esta línea de estudio tiene precedentes respetables ya que la iniciación de nuestra comprensión de la constitución de los materiales tuvo lugar a través de los trabajos sobre rayos X de Laue en 1912 y la teoría cuántica de los calores específicos propuesta por Einstein en 1907. Tal línea de ataque orientada hacia las propiedades de los materiales sólidos en cuanto a sus cualidades masivas o de conjunto, ha sido el origen de la mayoría de los avances registrados en la comprensión de sus propiedades. Por ejemplo, hace posible deducir teóricamente el valor de la capacidad calorífica (o del contenido calorífico) de los sólidos o de su conductividad eléctrica. Además, gran parte de los estudios sobre sólidos ha contribuido al desarrollo creciente de la teoría de los enlaces entre los átomos (la esencia de la química) y de la correspondiente a los estados energéticos de los electrones en los sólidos.

Pero tales estudios de las propiedades de conjunto, no permiten obtener, sin embargo, más que una interpretación muy parcial del comportamiento observable de los materiales. Algunos fenómenos que escapan a su interpretación se refieren a propiedades o aspectos prácticos de los materiales. Por ejemplo, los metales sufren inesperados procesos de fractura cuando se someten a tensiones y tales fracturas bruscas no siempre pueden interpretarse en función de las propiedades medias del material. Tales fenómenos pueden explicarse en función de ciertos sucesos asociados con su superficie y estos sucesos son impredictibles a partir de un conocimiento de las propiedades medias. Puede demostrarse que un defecto a escala atómica en la superficie, causado por una reacción superficial, es la fuente de una grieta que se puede propagar bajo las condiciones creadas por una tensión aplicada o residual y avanzar espontáneamente a través de varios milímetros de sólido en pocas horas.

Además, es un hecho general (uno de los más importantes teniendo en cuenta nuestros limitados recursos) que tenemos que interpretar, particularmente, el envejecimiento de los materiales. Los metales, con excepción de los que precisamente por ello llamamos metales *nobles*, tienen una vida media limitada cuando se encuentran en contacto con aire húmedo y tienden a revertir a sus óxidos de

los que fueron extraídos. Es relativamente pequeña la participación, en este proceso general de envejecimiento de los materiales (que limita en la práctica la vida de un navío a unos 30 años o que quizá puede ser causa de la fractura del tren de aterrizaje de un avión aun sometiéndolo sólo a cargas normales) que pueda atribuirse a la *erosión,* es decir, al desgaste por rozamiento, análogo al que sufren las rocas por acción de las lluvias. La mayor parte de los fenómenos de envejecimiento se deben a fenómenos superficiales electroquímicos, mucho más sutiles, cuyo conocimiento no empezó a desarrollarse hasta finales de la década iniciada en 1940.

Finalmente, es importante recordar que muchas de las moléculas que gobiernan la mecánica de los procesos biológicos son coloidales. Esto significa que sus tamaños se encuentran entre 100 y 10 000 Å y que su estabilidad como entidades separadas depende predominantemente de las fuerzas que existen entre sus superficies y las disoluciones iónicas que las rodean ya que la interacción repulsiva entre las interfases electrificadas de estas partículas es lo que impide que se produzca la coalescencia cuando se aproximan unas a otras. En consecuencia, las interacciones repulsivas son las que gobiernan el comportamiento en muchas de las interfases o superficies de separación entre las fases en los sistemas biológicos. Las proteínas y otras macromoléculas biológicas tales como las sales del ácido desoxirribonucleico (ADN) son sustancias de esta clase en las que la *situación superficial* domina sobre las demás influencias que determinan la estabilidad.

Por tanto, algunas propiedades importantes de los materiales y el comportamiento de las entidades que determinan las propiedades de los sistemas vivos dependen de los fenómenos superficiales y de las propiedades superficiales, es decir, de la *ciencia de las superficies* (fig. 1.3).

CIENCIA DE LOS MATERIALES	**CIENCIA DE LAS SUPERFICIES**
Ha tratado hasta el presente de las propiedades medias o masivas de los sólidos y de la constitución de los materiales. Esta línea de ataque es el origen de la mayor parte de los conocimientos actuales sobre las propiedades de los materiales.	Muchas de las propiedades de los materiales, por ejemplo su estabilidad o inestabilidad en contacto con otros materiales, no pueden explicarse adecuadamente en función de las propiedades medias. Gran parte de los conocimientos necesarios sobre las propiedades de los materiales se encuentran en el campo de la **ciencia de las superficies.**

Fig. 1.3. Muchas propiedades de los materiales dependen de forma primaria de procesos que tienen lugar en sus superficies.

1.2.2. Casi todas las interfases se encuentran electrificadas

Consideremos la porción interior de un material sólido, por ejemplo, un metal. Puede representarse, de forma elemental, como formado por partículas cargadas, iones positivos y electrones, de forma tal que la carga negativa total neutralice la carga positiva total de modo que no quede ninguna carga eléctrica *neta* en el seno del material. Imaginemos ahora un experimento ideal en el que por medio de un cuchillo finísimo —quizás un haz de rayos laser extraordinariamente fino— se realizan cortes a través de una pieza de metal que se mantiene en un vacío. El proceso de corte da origen a dos superficies. ¿Qué sucederá en cada una de las superficies de separación entre el metal y el vacío, recién creadas? Se producirá un pequeño vertido de los electrones desde el metal al vacío (ver sección 7.2), lo que conduce a una perturbación del primer balance de cargas eléctricas en la región superficial del metal. Habiendo perdido parte de su carga electrónica, la superficie del metal se quedará cargada positivamente. La porción que corresponde al vacío, puesto que ha ganado algo de carga electrónica, se quedará cargada negativamente. De esta forma la superficie de separación metal-vacío quedará electrificada (fig. 1.4).

Si se deja que el aire† entre en contacto con el metal, nacen nuevas posibilidades. De lo que se trata, efectivamente, es de una superficie de separación entre el metal y una película de humedad; en la parte húmeda de esta interfase se encuentran moléculas de agua, moléculas de oxígeno disueltas y quizás iones de hidrógeno (H^+). Por tanto, la interfase que consideramos puede considerarse como una superficie entre un conductor electrónico y un conductor iónico. Las moléculas de agua que son dipolos eléctricos (ver sección 2.3.1), pueden formar una capa orientada sobre la superficie del metal. Tal capa de dipolos orientados es equivalente a dos láminas de carga (fig. 1.4). Otra posibilidad es el intercambio de electrones entre el metal y las partículas presentes en la película de humedad. Por ejemplo, es posible que la transferencia de electrones tenga lugar según,

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

y después en sentido opuesto, así

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$$

Este flujo de electrones en dos sentidos —desde el metal a los iones hidrógeno y desde las moléculas de hidrógeno al metal— solamente se iguala cuando se alcanza un equilibrio, en cuyo momento se habrá producido un *flujo neto* de

† En la práctica la palabra *aire* suele referirse a *aire húmedo.*

electrones en uno de los sentidos. Si, por ejemplo, este flujo electrónico neto se ha producido desde el metal a la disolución, el metal habrá sufrido una cierta pérdida de su carga negativa y por tanto su superficie adquirirá una carga positiva resultante o neta. De la misma manera, la parte de la interfase correspondiente a la disolución adquirirá una carga negativa neta.

Parece por tanto que, con independencia de que se esté considerando un vertido de electrones desde una superficie metálica a un vacío, una orientación resultante de moléculas dipolares neutras o el flujo neto de electrones en los procesos de transferencia electrónica, se producen dos resultados. Primeramente se produce un proceso de carga de las dos caras de la interfase entre el metal y la otra fase (fig. 1.4) y, en segundo lugar, se produce el desarrollo de una diferencia de potencial a través de la región entre las fases. El proceso de carga continúa hasta que se igualan las cargas sobre ambas fases, que se harán iguales en magnitud pero de signos opuestos.

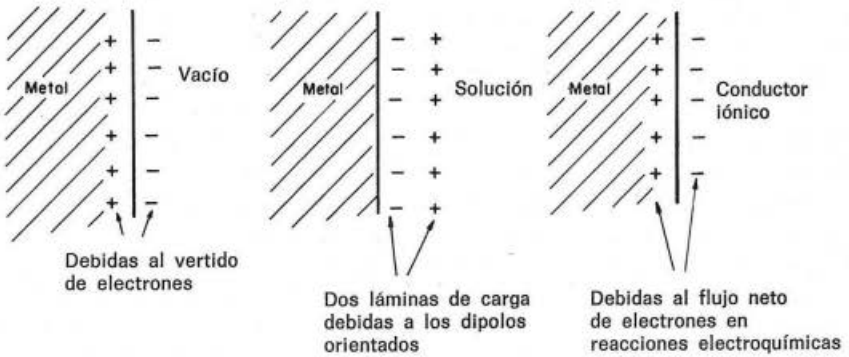

Fig. 1.4. Interfases electrizadas.

El argumento acerca del desarrollo de una carga neta de un signo que se acumula sobre cada superficie (de las dos fases que se reúnen en la interfase), se ha apoyado en función del metal y aire húmedo. Sin embargo, el argumento puede generalizarse. Por ello casi todas las superficies de separación entre dos fases se encuentran electrizadas y las superficies de los materiales son sedes de excesos de cargas. Son estos excesos de cargas los que afectan a las propiedades superficiales de los materiales y hacen que se desvien de las propiedades medias.

Se presentan consecuencias amplias del hecho de que casi todas las fases sean portadoras de una carga eléctrica neta y constituyan una de las caras de una doble capa eléctrica. † Entre ellas se encuentra el hecho de que el aspecto

† Algunas de estas consecuencias se refieren a dispositivos semiconductores, que en la actualidad constituyen el aspecto central de la electrónica de estado sólido.

eléctrico de las fuerzas superficiales, es un factor importante en la determinación de las propiedades de la región entre las fases. De forma correspondiente, desde luego, estas propiedades de los sólidos que dependen de lo que sucede en la superficie, dependen de la separación de cargas eléctricas y de la intensidad del campo eléctrico a través de la región entre las fases. Muchos de los aspectos del comportamiento de las superficies, en la práctica, implican consideraciones electroquímicas.

1.2.3. Flujo continuo de electrones a través de las interfases: reacciones electroquímicas

Ya se ha argumentado en la sección precedente, como casi todas las superficies son portadoras de un exceso de carga eléctrica y que las interfases se encuentran electrizadas. Sin embargo, los argumentos fueron expuestos considerando una pieza de material aislado, no conectado ni con una fuente de electrones ni con un sumidero de los mismos.

Supongamos ahora que el metal, que es un conductor electrónico, se conecta con una fuente de potencia, ‡ es decir a una fuente de electrones de capacidad tan grande que los 10^{19}-10^{20} electrones * extraídos de la fuente la dejen prácticamente inalterada. Para hacer que la discusión sea específica, consideremos que el conductor electrónico sea una lámina de platino y la fase conductora por la presencia de iones sea una disolución acuosa de HI.

Conectando la fuente con la lámina metálica, se hace posible que los electrones fluyan desde la misma hasta la superficie de la lámina de platino. Antes de realizar la conexión, la interfase electrizada platino-disolución se encuentra en equilibrio. En estas condiciones de equilibrio la lámina de platino posee una cierta carga superficial resultante y la disolución conductora iónica, una carga en exceso igual y de signo opuesto; además los flujos de electrones a través de la interfase, de forma asociada con las reacciones de transferencia de electrones se estaban produciendo con la misma intensidad en los dos sentidos. ¿Qué sucede cuando llega a la superficie del platino el chaparrón de electrones que rompen el equilibrio procedente de la fuente de potencia? Los *detalles* de lo que sucede —el mecanismo— son una larga historia que se cuenta en parte en los capítulos 8 y 10. Sin embargo, la esencia de lo que sucede es que los

‡ Realmente una fuente de corriente tiene dos terminales y debe considerarse también la forma en que la interfase metal-electrólito se conecta al otro terminal; esta consideración se pospone hasta la sección siguiente.

* Un número de Avogrado de electrones ($\sim 10^{23}$) produce 1 equivalente gramo de sustancia en una reacción electroquímica, de aquí que entre 10^{19} y 10^{20} electrones produzcan 10^{-4} a 10^{-3} equivalentes gramo.

electrones rebasan lo que pudiéramos llamar la capacidad electrónica de la lámina metálica y *cruzan la superficie* para chocar y neutralizar los iones, es decir los iones hidrógeno presentes en la fase constituida por la disolución. Este proceso puede tener lugar continuamente pues se supone que la fuente de electrones es de capacidad infinita y se supone también que el contenido iónico tiene en su seno abundancia de iones; éstos tienen tendencia a emigrar hacia la superficie metálica y aparecen en ella con el fin de capturar algunos de los electrones que fluyen del mismo.

Lo que estamos describiendo es una *reacción electroquímica,* es decir una *transformación química que implica una transferencia neta de electrones,* que puede representarse de forma familiar mediante

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2.$$

Los iones hidrógeno se descargan sobre el electrodo produciéndose un desprendimiento de hidrógeno gaseoso.

La simplicidad de esta formulación no debe oscurecer el hecho de que lo descrito es una parte notable y distintiva de la química. Una *corriente eléctrica,* es decir una corriente controlable de electrones, se ha visto forzada, de manera controlada, a reaccionar con una *sustancia química* y da origen a que se forme *una nueva sustancia química.* † Una buena parte de la electroquímica es precisamente *el estudio de los caminos o métodos eléctricos para producir transformaciones químicas.* Gran parte de la electroquímica se relaciona también con la otra cara de la moneda, es decir con la *producción de corrientes eléctricas* y *por lo tanto de energía eléctrica* directamente a partir de las transformaciones de las sustancias químicas, que constituye uno de los métodos más nuevos de producción de energía eléctrica (pilas de combustión, sección 11.2).

1.2.4. Reacciones electroquímicas y reacciones químicas

Existe otro aspecto de la reacción electroquímica que acabamos de describir. Se refiere a lo que le sucede a los iones yoduro del yoduro de hidrógeno que tienen que estar presentes también en la disolución de HI en el agua. ¿Adónde van mientras los iones hidrógeno se están transformando en moléculas de hidrógeno?

Los iones I^- no han aparecido aún en nuestra descripción porque solamente hemos descrito la mitad del cuadro. Las fuentes eléctricas tienen dos terminales. La consideración de una fuente eléctrica que inyecta electrones en una

† No existen grandes limitaciones con respecto a la clase de sustancia química; por ejemplo, no tiene que ser un ion. La reacción $C_2H_4 + 4H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$ es una reacción tan electroquímica como pueda serlo la representada por $2H^+ + e^- \rightarrow H_2$.

lámina de platino en contacto con una disolución iónica es esencialmente un *experimento imaginario.* En la situación real es necesario sumergir otro conductor electrónico en la misma disolución, conectando este segundo conductor electrónico con el otro terminal de la fuente de corriente (fig. 1.5). Así, mientras que los electrones de la fuente de corriente *penetran en* la lámina de platino, deben *marcharse* del segundo conductor electrónico (que puede ser por ejemplo de rodio) volviendo a la fuente de corriente. Es claro, pues, que si necesitamos realizar un proceso o sistema en el que durante algún tiempo los iones hidrógeno reciban electrones del electrodo de platino, es necesario que los iones yoduro cedan sus electrones *a* la lámina de rodio, a la misma velocidad a que la disolución recibe electrones *del* platino. De esta forma, todo el sistema puede funcionar continuamente sin pérdida de la electroneutralidad, lo que sucedería si el proceso se limitara a que los iones hidrógeno recibieran electrones del platino sin que tuviera lugar un proceso equilibrador en la otra lámina. Este proceso es necesario para eliminar los iones cargados negativamente que llegarían a quedarse en exceso directamente a consecuencia de la eliminación de iones hidrógeno de la disolución.

Este conjunto o sistema, formado por un conductor electrónico que actúa como una fuente de electrones para las partículas presentes en el conductor iónico y otro conductor electrónico que actúa como sumidero de electrones, recibiendo electrones del conductor iónico, es conocido como *pila electroquímica* o *sistema electroquímico.*

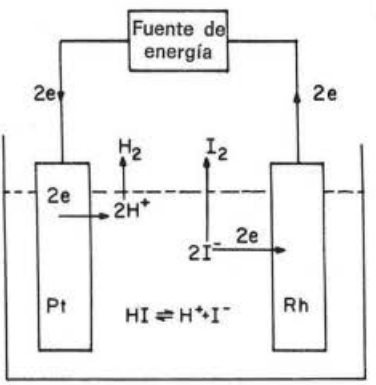

Fig. 1.5. Reactor electroquímico.

Hemos visto que pueden producirse reacciones de transferencia de electrones electroquímicas, sobre una lámina metálica. ¿Qué sucede si se considera también la segunda lámina? En ésta, la transferencia de electrones se produce desde la disolución al otro conductor electrónico. Por tanto, si consideramos las

dos interfases conductor electrónico-conductor iónico, no se produce ninguna transferencia *neta* de electrones. El flujo de electrones que sale de un conductor electrónico es igual al flujo que entra *en* el otro; es decir, en *una pila electroquímica puede realizarse una reacción puramente química* (es decir una reacción en que no se produce ninguna transferencia neta de electrones). Tales reacciones resultantes en una pila electroquímica son formalmente idénticas a las reacciones químicas ordinarias, químicamente inducidas, en las que las moléculas chocan entre sí dando nuevas especies con enlaces nuevos. Sin embargo, existe una diferencia muy fundamental entre los procedimientos químicos ordinarios de efectuar una reacción y la forma menos familiar, eléctrica o electroquímica, en la que los reactivos no chocan directamente entre sí, sino con «catalizadores de transferencia de carga», por separado, constituidos por las dos láminas que sirven como áreas para el canje de electrones. Una de las diferencias, desde luego, se refiere a la facilidad con que puede regularse la velocidad de reacción en una pila electroquímica; todo lo que ha de hacerse es controlar electrónicamente la fuente de corriente. Este control fácil, se presenta como consecuencia de que la reacción electroquímica *es* la velocidad a que la fuente de corriente impulsa los electrones y recibe los electrones a través de la pila electroquímica.

Por tanto, los procesos electroquímicos que se producen se pueden representar por

$$2HI \xrightarrow[\text{solución}]{\text{en la}} 2H^+ + 2I^-$$

$$2H^+ + 2e \xrightarrow[\text{de platino}]{\text{en la lámina}} H_2\uparrow$$

$$2I^- \xrightarrow[\text{de rodio}]{\text{en la lámina}} I_2 + 2e$$

$$\overline{2HI \longrightarrow H_2 + I_2}$$

Por tanto, desde un punto de vista *global,* esta reacción neta es *idéntica* con la que tendría lugar si se calentara yoduro de hidrógeno y se produjera hidrógeno y yodo en una *reacción puramente química o térmica.*

Hay otro aspecto en que el método eléctrico de realizar las reacciones químicas difiere de los demás métodos de realizar reacciones químicas (fig. 1.6). Las reacciones químicas «ordinarias», como la combinación homogénea de H_2 con I_2 o la combinación heterogénea de H_2 y O_2, se producen a consecuencia de que las moléculas dotadas de energía térmicamente chocan entre sí ocasionalmente y, durante el breve intervalo de tiempo que permanecen juntas, modifican alguno de sus enlaces que adoptan una nueva distribución. De forma correspondiente, las reacciones fotoquímicas tienen lugar a través de mecanismos

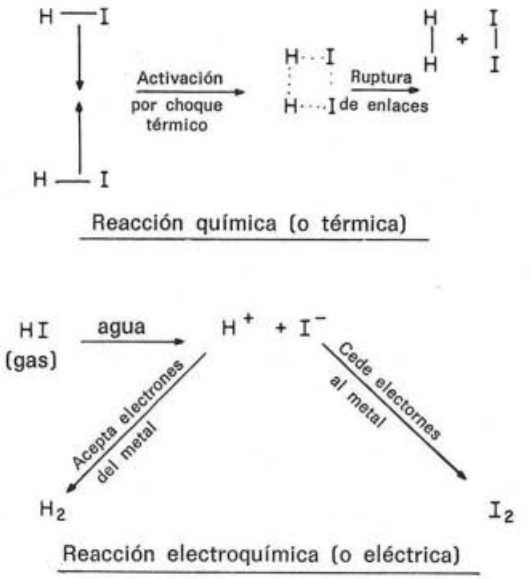

Fig. 1.6. Métodos químico y electroquímico de realización de reacciones. En el procedimiento electroquímico, las partículas no chocan entre sí sino con fuentes y sumideros de electrones independientes.

en los que los fotones chocan con las moléculas proporcionándoles una energía extra, de modo que se rompan, dando origen a nuevos compuestos. De forma semejante, las partículas dotadas de gran energía que emanan de las fuentes radiactivas pueden comunicar su energía a las moléculas que reaccionan después. El método eléctrico por el que se producen las transformaciones químicas difiere de los otros dos métodos generales utilizados para provocar la reactividad química por el hecho de que la reacción general en una pila electroquímica se compone de dos reacciones separadas de transferencia electrónica que tienen lugar en interfases separadas electrodo-electrólito, que además son susceptibles de control eléctrico.

Si la energía eléctrica provoca y controla las reacciones químicas, es de presumir que las reacciones químicas puedan dar origen a un flujo de electricidad. De esta forma, dos sustancias reaccionantes pueden dar origen a procesos espontáneos de transferencia electrónica en las localizaciones separadas (electrodos) características del método electroquímico de realización de reacciones químicas, y después los electrones transferidos en ambas reacciones en las dos interfases, pueden fluir a través de un conductor eléctrico, que puede ser el circuito de un motor eléctrico (fig. 1.7). En este proceso inverso, además, se presenta un aspecto único, cuando se le compara con la producción de energía disponible a partir

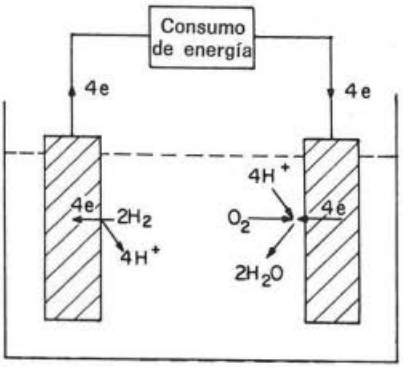

Fig. 1.7. Grove fue el primero en obtener energía eléctrica a partir de una reacción química.

de reacciones químicas inducidas térmicamente. Puede demostrarse (ver sección 11.3) que la *fracción* de la energía total de las reacciones químicas que puede convertirse en energía mecánica es intrínsecamente mucho mayor en el método eléctrico que en el método químico de producción de electricidad.

1.3. ELECTROQUÍMICA BÁSICA

1.3.1. La electroquímica antes de 1950

Ciertos campos se desarrollan lógicamente, usualmente a partir de un descubrimiento empírico. Uno de estos campos es la producción de energía a partir del calor que se desprende durante las reacciones nucleares. El dominio de la energía nuclear a través de reacciones nucleares controladas en un reactor (Fermi y otros, 1942) fue la culminación de la obra de Becquerel (1896) sobre la radiactividad, de la de Einsten (1905) acerca de la equivalencia masa-energía, de la de Rutherford (1911) sobre el modelo nuclear del átomo, la de Cockroft y Watson (1930) sobre la transmutación artificial de los elementos y la de Hahn y Meitner (1939) sobre la fisión.

La electroquímica tuvo un punto de arranque muy anterior y, sin duda, incluso aún más comprometedor que la química nuclear. Luigi Galvani describió de la forma que sigue las primeras observaciones en un campo que, unos 180 años más tarde, ha vuelto a constituir el foco sobre sus aspectos eléctricos. Galvani escribió (1791):

> Había disecado una rana... y la había colocado sobre una mesa en que había una máquina eléctrica, mientras estaba haciendo otras cosas. La rana estaba

completamente separada del conductor de la máquina y ciertamente la distancia hasta el mismo no era pequeña. Cuando uno de los que me asistían tocó ligeramente y por casualidad con la punta de su escalpelo los nervios crurales internos de la rana, de repente todos los músculos de sus patas se contrajeron de tal modo que parecían haber caído en convulsiones tónicas. Otro de mis asistentes que se estaba preparando para realizar ciertos experimentos con electricidad, conmigo, pareció notar que las contracciones sólo se producían cuando saltaba una chispa del conductor de la máquina. Le llamó la atención la novedad del fenómeno e inmediatamente me habló de ello, pues yo estaba en aquel momento ocupado con otras cosas y mentalmente preocupado. Pensé inmediatamente en repetir el experimento con el fin de esclarecer lo que pudiera haber de oscuro en él. A este fin tomé el escalpelo y moví su punta en las proximidades de uno o el otro de los nervios crurales de la rana, mientras al mismo tiempo uno de mis ayudantes producía chispas mediante la máquina eléctrica. El fenómeno volvió a repetirse exactamente como antes. En todos los músculos de la pata se producían fuertes contracciones y en el momento en que se producían chispas el animal se contraía como si estuviera atacado por tétanos.

A esta observación de Galvani siguió inmediatamente una observación de Volta que escribió en 1800:

Tengo el placer de comunicarle y a través de usted a la Royal Society, algunos resultados sorprendentes que he obtenido al proseguir mis experimentos con electricidad excitada por el mero contacto mutuo de dos clases diferentes de metal e incluso por el contacto de otros conductores, diferentes también entre sí, bien líquidos o que contengan algún líquido, al que deben su poder conductor. El principio de estos resultados es la construcción de un aparato que tiene semejanza en cuanto a sus efectos con la botella de Leyden. El aparato a que aludo y que sin duda le sorprenderá, es solamente un conjunto de buenos conductores de diferentes clases ordenados de una cierta manera. Treinta o más discos de cobre o mejor de plata, se ponen cada uno sobre una pieza de estaño o de cinc, que es mucho mejor, y otros tantos estratos de agua salada o de otro líquido conductor o pulpa de papel, piel, etc., bien impregnados con estos líquidos; tales estratos interpuestos entre cada uno de los pares de metales diferentes, siempre dispuestos en el mismo orden, es cuanto se necesita para construir mi nuevo instrumento.

A este aparato, mucho más semejante al organo eléctrico del torpedo o de la anguila eléctrica, etc., que a la botella de Leyden, deseo darle el nombre de «órgano eléctrico artificial»...

Todos los hechos que he relatado en esta larga comunicación, con respecto a la acción que el fluido eléctrico excitado ejerce y cuando es movido por mi aparato ejerce sobre las distintas partes de nuestro cuerpo, cuando la corriente ataca y pasa a su través; una acción que no es instantánea, sino que perdura y se mantiene durante todo el tiempo que esta corriente puede seguir la cadena no interrumpida en sus comunicaciones; en una palabra, una acción cuyos efectos varían de acuerdo con los distintos grados de excitabilidad de las partes

como se ha visto; todos estos hechos, suficientemente numerosos y otros que podrán descubrirse multiplicando y variando los experimentos de este tipo, ofrecen un amplio campo de reflexión y puntos de vista, no sólo curiosos sino particularmente interesantes en Medicina. Habrá mucho quehacer para el anatomista, el fisiólogo y el práctico.

Estos dos descubrimientos de Galvani y Volta realizados en las proximidades del comienzo del siglo XIX, no sólo subrayaron el papel de la electroquímica en la producción de electricidad, sino que demostraron la importancia de los fenómenos electroquímicos en biología.

Este brillante y muy temprano arranque de la electroquímica se realizó a través del descubrimiento por Faraday en 1834 de las leyes que gobiernan la cantidad de una sustancia química que se forma por el paso de una cierta cantidad de electricidad a través de una interfase, tal como la que se puede imaginar entre el platino y la disolución que contiene iones hidrógeno de la figura 1.6. Las leyes de Faraday se cuentan entre las leyes de la ciencia más exactamente verificadas y condujeron a la comprobación por Stoney (1891) de que la electricidad, como la materia, es de naturaleza atómica. Stoney propuso el nombre de *electrón* para el «átomo» o unidad de carga eléctrica.

Un cuarto avance mayor en la electroquímica en esta época tan primitiva consistió en el primer logro de conversión de energía electroquímica realizada por Grove. En 1834 Grove produjo energía eléctrica mediante la unión de hidrógeno y oxígeno en una pila electroquímica (fig. 1.7). El significado de largo alcance del logro de Grove fue apreciado por Ostwald ya en 1894. En la reunión de la Bunsen Gesellschaft de aquel año, Ostwald indicó que la conversión *directa* de energía química en energía eléctrica podía lograrse electroquímicamente con una eficacia de conversión de cerca del 90 %. En contraste con esto, el método térmico (indirecto), a través de una reacción química que produce calor, que expande un gas, el cual empuja un émbolo, que mueve una rueda que a su vez acciona un generador, queda sometido a la restricción de Carnot sobre el rendimiento o eficiencia máxima con que la energía calorífica liberada durante una reacción química puede transformarse en trabajo mecánico. La restricción se basa en un razonamiento termodinámico riguroso y establece un límite teórico

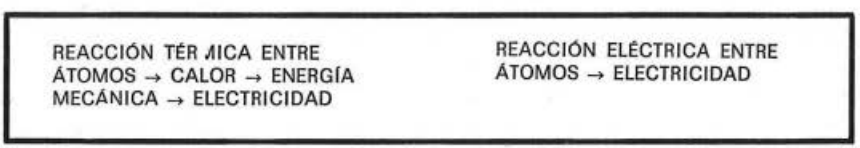

Fig. 1.8. Ostwald indicó que las reacciones químicas realizadas eléctricamente podían convertir en electricidad una fracción mayor de la diferencia de energía entre sus estados inicial y final que la que se podría conseguir mediante reacciones realizadas térmicamente.

práctico del 40 % para el rendimiento de la conversión de energía química en electricidad por acción del calor (fig. 1.8).

Por tanto, el progreso de la electroquímica en aquellos tiempos promete ser excelente. Por ejemplo, parece que fue relativamente mayor que el progreso correspondiente en el campo de la cinética de las reacciones homogéneas y consiguió adelantarse sobre otras ramas como la termoiónica. Además, en los primeros años del siglo actual fueron realizados avances fundamentales por Le Blanc, que hizo aplicación inicial de las ideas de los potenciales no estacionarios a través de las interfases y por Tafel, que en 1905 estableció la que puede considerarse como la ley más utilizada de la electroquímica, que dice que la diferencia de potencial $\Delta\varphi$ a través de una interfase, en la que se está produciendo una reacción electroquímica, varía inicialmente con el logaritmo de la densidad de corriente i, o sea

$$\Delta\varphi = a - b \ln i$$

expresión en que a y b son independientes de $\Delta\varphi$, o sea

$$i = e^{a/b} e^{-\Delta\varphi/b}$$

Esta ley empírica de Tafel constituye un ejemplo de una serie de leyes experimentales en que interviene la velocidad a que tienen lugar los sucesos, tal como la encontrada por Arrhenius para la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de flujo con la temperatura y la de Richardson acerca de la función de trabajo termoiónico del electrodo.

Los descubrimientos de Galvani, Volta, Faraday, Le Blanc y Tafel, indicaron un futuro prometedor para la electroquímica, con un desarrollo rápido de la comprensión de las *velocidades* de las reacciones en las pilas electroquímicas en función de las diferencias de potencial a través de las pilas. Pero esta promesa no se realizó o convirtió en realidad rápidamente. Se ejerció sobre la electroquímica una influencia en cierto modo paralizadora. Esta influencia procedió del gran éxito logrado a finales del siglo pasado por el tratamiento *termodinámico* de las pilas electroquímicas *en equilibrio,* es decir el tratamiento de la situación que se presenta cuando no pasa ninguna *corriente resultante* a través de las interfases de una pila, condiciones en las que no se produce ninguna reacción neta en la pila. Esta interpretación termodinámica, consideraba que la *energía* eléctrica se perdía o ganaba cuando una carga eléctrica, en un experimento imaginario, recorre un circuito formado por una pila electroquímica con sus dos interfases electrodo-disolución. El cambio de energía eléctrica es igual a la suma de las diferencias de potencial existentes en la pila, multiplicadas por la carga transferida en las reacciones que se producen en cada interfase. Tal suma de *energía eléctrica* podía hacerse igual a la variación de *energía libre* que se produce en la reacción *química neta* que tiene lugar en la pila electroquímica.

El brillante análisis termodinámico realizado por Nernst (1891) abrió excelentes caminos para determinar las variaciones de energía libre durante las reacciones químicas, resolviendo el problema de diferenciar entre el cambio de *contenido calorífico* (entalpía) de los reactivos y de los productos y los cambios de *energía libre* entre ellos. Por grandes que fueran estos avances en la historia de la química, ejercieron también consecuencias negativas de gran peso sobre el desarrollo de la electroquímica. Dos de éstas fueron:

1. Hicieron que el punto de vista en el tratamiento de las reacciones electroquímicas a través de interfases se «centrase» en el *potencial* (fuese *potencial*-céntrico) y no en torno a la corriente (o velocidad). † Así, cuando se variaba la intensidad se creía que los cambios (no racionalizados) en el potencial de los electrodos se debían a alguna mala función ilícita ‡ en algún punto de la pila. El cambio fue adscrito algunas veces, particularmente por los polarógrafos, a un retraso en el transporte de los reactivos a través de la disolución dotada de conductividad iónica, hasta las interfases, de modo que en la superficie del electrodo se ve una concentración de iones diferentes de la que existiría si la intensidad de la corriente fuera nula. La idea de que el flujo de los electrones a través de las interfases se producía solamente a *consecuencia* de que la diferencia de potencial a través de las mismas hacía que difiriese de la condición de equilibrio de Nernst fue suprimida. en el celo por mantener una aproximación termodinámica potencial-céntrica, indiferente frente a la velocidad del proceso.

2. Aparte de hacer que considerasen el potencial como dependiente de la intensidad, el extraordinario éxito del tratamiento termodinámico —tal como se aprecia en la atención que se le dedica en todos los textos de físico-química de los 50 años siguientes— parece haber dominado a los electroquímicos desde 1910 en adelante. Con muy pocas excepciones no trataron de desarrollar un tratamiento *cinético* de los procesos de transferencia de cargas a través de las superficies de separación entre las fases. Aún en una época tan tardía como 1947, la mayoría de ellos estaban intentando hacer lo imposible, es decir, tratar las reacciones de los electrodos altamente irreversibles (en sentido termodinámico) mediante una serie de conceptos erróneos y de aproximaciones basadas en la termodinámica reversible. Este error fundamental y la falta de

† La densidad de la corriente a través de una interfase es la *velocidad* del paso de los electrones a través de la misma por unidad de área. Por ello se escribe usualmente un amp cm^{-2}.

‡ La actitud de los electroquímicos post-nernstianos frente a los cambios de potencial que se desviaban de los descritos por las ecuaciones de Nernst, parece teñida algunas veces con un fervor moral derogatorio. La palabra *polarizado,* usada para denotar de una manera vaga que la condición de los electrodos no era de equilibrio, tenía una especie de sabor crítico y poco claro, incluso a finales de la década iniciada en 1940. Sin embargo, veremos más adelante, que la polarización es un factor esencial asociado con las reacciones electroquímicas cuando no se encuentran en equilibrio y sin polarización estas reacciones no podrían verificarse a una velocidad *neta* o resultante.

un conjunto de conceptos *mantuvo en punto muerto la forma eléctrica de producir reacciones químicas* y los procesos de conversión directa de energía química en energía eléctrica durante unos 40 ó 50 años. Este período de la electroquímica podría denominarse «el gran hiato nersntiano» (fig. 1.9).

Ley de Nernst:	$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_i$
Ley de Tafel en su forma potenciocéntrica:	$\Delta\phi = P + Q \ln i$
Ley de Tafel en su forma corriente-céntrica:	$i = A\, e^{B\eta_i}$

Fig. 1.9. El gran hiato nernstiano. En este cuadro $\Delta\phi$ es la diferencia de potencial a través de la interfase; a_i representa las actividades de las especies en la disolución; i es la densidad de corriente ($\Delta\phi^0$, P, Q, A y B son constantes). Influidos por el éxito de las ideas termodinámicas de la teoría de Nernst sobre las pilas galvánicas en equilibrio, los electroquímicos consideraron que la corriente que atravesaba las pilas que no estuvieran en equilibrio era algo que afectaba a las diferencias de potencial en las interfases; durante mucho tiempo no comprendieron que la corriente circulaba por las pilas únicamente porque el potencial difería del valor correspondiente al equilibrio y poseía una *sobre*tensión, η.

Podemos mencionar una consecuencia probable de gran importancia socioeconómica. Veremos en el capítulo 11 que el método eléctrico de producir reacciones puede invertirse, de modo que es posible producir directamente electricidad a partir de reacciones químicas producidas en un sistema electroquímico o pila. El rendimiento de la conversión de energía química en electricidad y el trabajo que un convertidor electroquímico produce, dependen del fenómeno no termodinámico de grandes desviaciones de la diferencia de potencial a través de las pilas electroquímicas del potencial de equilibrio de la pila (al grado de esta desviación se le llama *sobrepotencial* o *sobretensión*). En las primeras pilas de combustión o convertidores electroquímicos fue imposible, desde luego, racionalizar la sobretensión, de modo tal que hasta los años en torno a 1960 no fue posible producir una pila de combustión práctica y aún entonces no se pasó de realizar más que una capaz de producir pocos kilowatts. Es interesante considerar que si el hiato nernstiano no hubiera producido una inhibición en el desarrollo del tema subyacente de la cinética electródica, quizás hubiera sido posible que se hubieran producido convertidores de energía electroquímicos varias décadas antes. Una consecuencia de tal desarrollo, si hubiera sido posible construir pilas de combustión con producción de megawatts, habría sido la ausencia de la polución atmosférica procedente de la producción de energía por las reacciones químicas de combustión de los hidrocarburos con oxígeno

para producir anhídrido carbónico mezclado con otros productos complicados algunos de los cuales son las sustancias causantes de las nieblas contaminantes.

1.3.2. Tratamiento de la transferencia electrónica a través de interfases como proceso cinético: la década de 1950

A partir de 1950, aproximadamente, la mayoría de los electroquímicos de Europa y América empezaron a aceptar la idea de que la causa inmediata de la corriente que fluye a través de la interfase en una pila electroquímica era el hecho de que la fuente de energía externa provocaba la aparición de una diferencia de potencial a través de la doble capa eléctrica existente en las interfases produciendo un cambio o desviación con respecto a los valores que le corresponderían, para determinadas reacciones electroquímicas, a la situación de intensidad nula o de equilibrio, es decir a asumir valores tales que se presente una sobretensión o sobrepotencial.

Tal idea había sido enunciada de una manera implícita por Butler (1924) y enunciada explícitamente por Volmer y Erdey-Gruz en 1930. Sólo en Rusia, † bajo la dirección de Frumkin, se había adoptado esta nueva actitud de forma consistente entre 1930 y 1940. La mayoría del resto de los electroquímicos pensaban, durante las décadas iniciales en 1930 y 1940, que el potencial en la interfase era una magnitud que únicamente proporcionaba la termodinámica. Hubo que esperar hasta la década iniciada en 1950 para que los electroquímicos se desplazaran en el sentido de relacionar las densidades de corriente con las desviaciones de los potenciales electródicos con respecto al valor que poseían cuando la interfase se encontraba en equilibrio, es decir

$$i = Ae^{B\eta}$$

en que la *sobretensión* (es decir, la desviación del potencial con respecto al correspondiente al equilibrio) η era la magnitud que provocaba la corriente y no como

$$\Delta\varphi = a - b \ln i$$

en que la actitud era que el potencial era básicamente el dado por la termodinámica del equilibrio, aunque perturbado *por* el paso de los electrones a través de la interfase.

El cambio de actitud entre los electroquímicos a partir de 1950 fue algo más que un cambio formal, puesto que les obligó a pensar en la región entre las fases de una manera más realista. La electroquímica, con un retraso

† Ciertamente también existieron ejemplos aislados de esta actitud en otros países, por ejemplo en los trabajos de Audubert en Francia y de Bowden en Inglaterra.

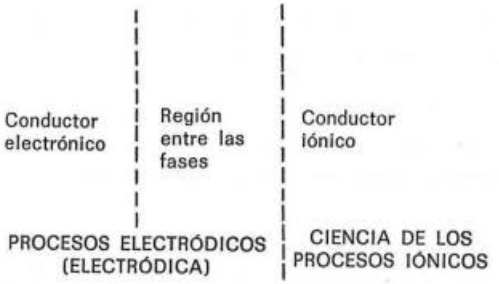

Fig. 1.10. Ciencia de los procesos iónico y electródico.

de 35 a 40 años, empezó a ser de actitud cinético-molecular y estructural. Sus investigadores empezaron a hablar en términos de la estructura molecular en la superficie de separación entre las fases y del efecto del campo existente entre las fases sobre la transferencia de electrones entre el electrodo y las partículas presentes en la capa adyacente de la disolución. La comprensión de la interpretación *cinética* del equilibrio se generalizó, es decir, el equilibrio corresponde a una situación en que los electrones cruzan la interfase a velocidades iguales en los dos sentidos; se desarrollaron métodos mediante los cuales pudieron dilucidarse los diferentes pasos que forman las reacciones electroquímicas. La elec-

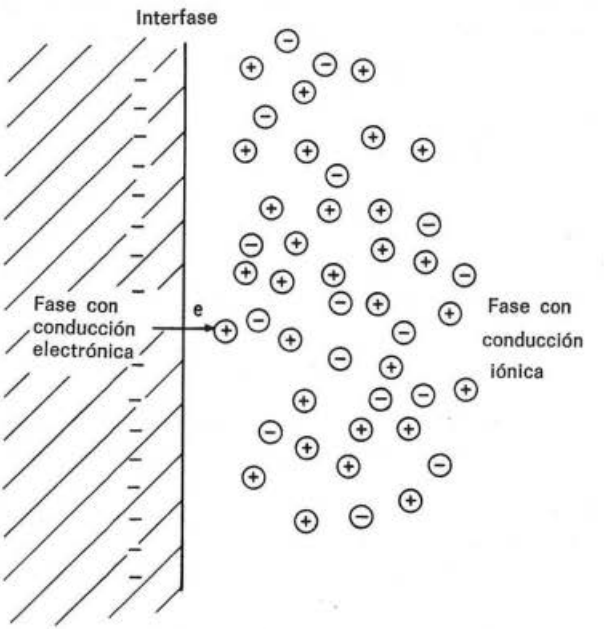

Fig. 1.11. Electroquímica.

trónica pasó a ser un instrumento indispensable para el estudio y el control de las reacciones electroquímicas. Al final de la década se había acumulado suficiente trabajo para que fuera posible escribir el primer texto ‡ general acerca de la cinética de las reacciones electroquímicas (Vetter, 1961), señalando el fin de la primera fase del renacimiento y crecimiento de la electroquímica (figuras 1.10 y 1.11).

1.3.3. Electroquímica cuántica: la década iniciada en 1960

La electroquímica a mediados de 1950 presentaba mucho vigor, que dimanaba de las nuevas actitudes; los electroquímicos estaban volviendo de otras ocupaciones (ver más adelante) para dedicarse a la atractiva tarea de aumentar el conocimiento concerniente a las transferencias de cargas entre las fases. La electroquímica dejó de ser un campo paralizado.

Pero los electroquímicos de mediados de la década iniciada en 1950 no discernían aún suficientemente el *tipo* de transferencia electrónica que consideraban. En la emisión termoiónica a altas temperaturas, los electrones tienen que ascender y pasar por encima de una cresta de energía, lográndose velocidades importantes de transferencia aumentando la temperatura hasta 1000 y 2000 K con frecuencia, de modo que en la expresión de Richardson

$$i = AT^2 e^{-\Phi R/T}$$

(en la que Φ es la función de trabajo termoiónico y A una constante para una determinada sustancia), el término exponencial llega a hacerse suficientemente pequeño.

En las situaciones tratadas por la electroquímica, la transferencia de electrones a través de las interfases, la más común es la de un metal en contacto con una disolución acuosa que contiene iones. En este caso, el valor de la función de trabajo Φ cambia con respecto al valor que tiene en el vacío y que es la que se aplica esencialmente al caso de la emisión termoiónica. Pero entonces, en la década iniciada en 1960, los electroquímicos empezaron a ocuparse de la tarea más detallada de considerar qué *clase* de transferencia de electrones correspondería al intervalo de velocidades de transferencia de carga observadas en las interfases metal-disolución, deduciendo que las emisiones *clásicas* de electrones (es decir de electrones que ascienden para pasar *sobre* barreras electrónicas para entrar o salir de la fase conductora electrónicamente) no sirven. Tales transferencias electrónicas proporcionaron velocidades que son muchos órdenes de magnitud menores que las observadas experimentalmente.

‡ Un breve texto en ruso, debido a la escuela de Frumkin, es de fecha 1952, pero es casi desconocido en Occidente.

¿Cómo se sabe si la mecánica clásica se aplicará efectivamente a un problema? Esta pregunta es bastante fácil de contestar; queda cubierta por el *principio de correspondencia,* según el cual las predicciones de las leyes cuánticas se corresponden más y más con las de las leyes clásicas bajo ciertas condiciones límite. Por ejemplo, en los espectros de emisión de los átomos, la teoría clásica y la teoría cuántica concuerdan si el número cuántico considerado es suficientemente alto. De forma correspondiente, en situaciones en las que intervienen las vibraciones atómicas, la teoría clásica resulta aplicable si la frecuencia de vibración es suficientemente baja. El ejemplo más básico de esta regla es que si los sucesos que se describen conciernen a movimientos mucho mayores que las longitudes de onda de las ondas de de Broglie, el tratamiento se podrá hacer de forma suficientemente aproximada mediante la mecánica clásica.

La energía de una partícula que atraviesa una barrera (túnel), debe ser idéntica a ambos lados de la misma (pues en otro caso se produciría una radiación). Por tanto,

$$\frac{p_1^2}{2m} + U_1 = \frac{p_2^2}{2m} + U_2$$

siendo p_1 y p_2 los momentos de los electrones dentro del metal y del átomo que recibe al electrón respectivamente; U_1 es la energía potencial del electrón dentro del metal y U_2 la del electrón en un átomo situado en la disolución. El cálculo adecuado de U_1 y U_2 es un ejercicio en la teoría de la transferencia de electrones en las interfases (ver capítulo 8). Supongamos que $U_2 = 0$ y $U_1 = \Phi$, la función de trabajo termoiónico. En este caso y de acuerdo con la expresión de la longitud de onda de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$\lambda_{(e)} = \frac{h}{\sqrt{p_1^2 + 2m\Phi}}$$

Pero p_1 es el impulso de los electrones en el nivel de Fermi y $p_1^2/2m_e \approx$ energía cinética $\simeq$ energía de Fermi de un electrón en el metal. Pero la energía de Fermi de un electrón difiere de su función de trabajo únicamente por el potencial de superficie, que es mucho menor que la función de trabajo. Por tanto

$$\frac{p_1^2}{2m} \simeq \Phi \quad \text{o} \quad p_1^2 \sim 2m\Phi$$

Por lo que

$$\lambda_e = \frac{h}{(4m\Phi)^{1/2}}$$

Tomando Φ como aproximada a 5×10^{-12} erg átomo^{-1},

$$\lambda \simeq 10^{-3} \text{ cm}$$

Así, la longitud de onda de de Broglie que nos importa es de varios miles de ångströms. Sin embargo, en una determinada interfase, la distancia a la que un electrón salta durante una reacción electródica es siempre del orden de unos cuantos ångströms. Por lo tanto, la transición con la que está asociado en una transferencia electrónica entre fases es siempre menor que la longitud de onda de la onda de de Broglie que nos importa. Las transiciones deben ser tratadas cuánticamente.

Es interesante subrayar que el primer artículo en que se sometió a tratamiento cuántico la interfase electrodo-disolución fue publicado por Gurney en 1931, pero la cuestión se dejó después sin más avance durante unos 20 años en lugar de explotarla como una de las primeras piezas de química cuántica que fue publicada. La electroquímica básica (y todo lo que implica con respecto a las propiedades de los materiales, la conversión directa de energía química en trabajo mecánico y el funcionamiento de sistemas biológicos) debe elaborarse a través de la mecánica cuántica y no de la mecánica clásica.

1.3.4. Iones en la disolución así como transferencia de electrones a través de las interfases

Por lo que se ha dicho hasta ahora podría pensarse que el campo que abarca la electroquímica solamente concierne a las funciones de transferencia de carga en las interfases. Pero no es ésta la impresión que se obtendría si se considerasen otros libros de electroquímica. En realidad y como la mayoría de éstos fueron publicados sobre 1940 o anteriormente, se obtiene casi la impresión opuesta; la transferencia de electrones a través de las interfases era tratada con mucha concisión en esta época.

Existe una buena razón histórica para que se haya producido este desequilibrio que ha invertido la situación. Cuando el desarrollo de la electroquímica en las interfases a lo largo de las líneas modernas quedó restringido a consecuencia de la actitud excesivamente termodinámica de sus partidarios en los días que precedieron a 1950, se dedicó mucha atención a lo que había parecido previamente en cierta extensión los campos secundarios, es decir la química física de la masa de la disolución adjunta a la doble capa. Esto había conducido a que el interés se concentrase sobre las desviaciones en el comportamiento de las disoluciones, de las leyes que se habían establecido suponiendo que las interacciones entre las partículas que se encontraban en la disolución eran despreciables. Así, la famosa teoría de Debye-Hückel de tales interacciones —sofisticada y acompañada por el éxito— atrajo la atención de los electroquímicos que

Período de los descubrimientos primitivos	Hiato nernstiano	Nacimiento de la «iónica»	La electroquímica empieza a ocuparse preferentemente de las interfases	La electroquímica se convierte en un área interdisciplinaria
Los músculos se mueven cuando pasa la corriente.	La presentación excesivamente termodinámica impide el desarrollo de la cinética de transferencia de cargas en las interfases.	Estudio de los iones en las disoluciones, adjunto a los estudios electroquímicos, que se identifica con la electroquímica misma en Inglaterra y Estados Unidos.	Se formula la cinética de las reacciones eléctricas en las interfases y se realizan algunos progresos básicos en la investigación de sus mecanismos.	La electroquímica desempeña un papel en el dominio del espacio, estabilidad de materiales, funcionamiento de las células biológicas, síntesis del nylon, transporte de vehículos.
1791	1910-1940	1920-1940	1950	1960

Fig. 1.12. Electroquímica: perspectiva histórica.

Fecha	Período que cubre	Acontecimientos más importantes
1791-1830	Período inicial de grandes descubrimientos experimentales.	Se asocian los movimientos musculares con las corrientes eléctricas. Existe una «profunda conexión» de los sucesos biológicos y eléctricos; una cantidad definida de corriente produce un peso definido de material depositado; es posible obtener energía eléctrica directamente a partir de reacciones químicas.
1890-1905	La cinética electródica tiene un comienzo entre titubeos, pero es potenciocéntrica y pronto se desvanece.	Ecuación de Tafel que relaciona la intensidad de la corriente y el potencial en la interfase.
1891-1947	El gran hiato nernstiano.	Primer artículo de Nernst sobre la termodinámica de las pilas galvánicas (1891). La «cinética» electródica orientada termodinámicamente aún predomina en el congreso Faraday de 1947.
1920-1940	La electroquímica queda dominada por el nacimiento (y caída) sustitutivos de la «iónica».	La teoría de Debye-Hückel es la primera teoría mecánico-estadística de las disoluciones con la que se obtienen resultados cuantitativos pero se demuestra que está limitada intrínsecamente a las disoluciones diluidas. Nadie logra atravesar esta barrera.
1940-1950	Se encalma la iónica, y también la electródica.	La «iónica» tropieza con dificultades matemáticas para disoluciones concentradas. La electródica aún no se ha descongelado por completo después del hiato nernstiano, excepto en Rusia donde se desarrolla a través de la década iniciada en 1940.
1924-1941	Publicaciones aisladas dan las bases para el despertar de la década iniciada en 1950.	Butler interpreta cinéticamente los potenciales nernstianos; Volmer da una formulación teórica de la relación intensidad-potencial; Gurney introduce una aproximación mecanocuántica sobre la transferencia de cargas, pero es atacado y olvidado; Frumkin relaciona la intensidad con la estructura de la doble capa; Horiuti formula una mecánica estadística de las relaciones en las interfases; Eyring formula una relación potencial-corriente en función de la teoría de las velocidades de reacción absolutas.

Fig. 1.13. Electroquímica: una perspectiva desde media distancia.

Fecha	Período que cubre	Acontecimientos más importantes
1949-1960	Se despierta la electroquímica; se extiende y cobra intensidad la investigación fundamental. Se orienta fuertemente hacia la cinética de los procesos en las interfases.	Se forma el International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (CITCE), en 1949; la comprensión del concepto de sobretensión y el de la densidad de corriente de intercambio se hace general entre los electroquímicos fundamentales; se establecen los métodos para la investigación de las reacciones electroquímicas. Se fundan dos revistas internacionales sobre electroquímica; la NASA escoge el camino electroquímico para suministrar energía en los estudios del espacio; la pila plata-cinc proporciona una elevada densidad de potencia electroquímica; Vetter escribe un libro de texto general sobre cinética de los electrodos.
1960	La electroquímica se convierte en un área interdisciplinaria y sus aplicaciones se extienden ampliamente.	La mecánica cuántica recibe una atención creciente; se resucita la visión de Gurney. Los vehículos espaciales son alimentados con energía electroquímica; comprobación experimental de la teoría electroquímica de las fracturas por fatiga; del Duca propone una teoría electroquímica de la célula biológica; se inicia la síntesis del nylon por una ruta electroquímica; Ford anuncia su intención de producir automóviles alimentados electroquímicamente.

Fig. 1.13. *(continuación)*

se desvió de los estudios sobre las interfases que estaban bloqueados. De esta forma, desde 1920 a 1950, la mayoría de los investigadores en el campo de la electroquímica se dedicaron, por ejemplo, a la determinación de los coeficientes de actividad en disoluciones acuosas diluidas, la conductividad eléctrica de las sales fundidas o los efectos electrostáticos sobre las constantes de disociación de los ácidos y las bases en disoluciones acuosas, etc. (figs. 1.12 y 1.13).

La situación a partir de la década iniciada en 1950, es que con la apertura de los procesos de velocidad y mecanocuánticos a las reacciones que se producen en las interfases, la mayor parte de la atención en electroquímica pasó a ocuparse de los mecanismos en las interfases. Pero tampoco debemos olvidar investigar los campos que se ocupan de los iones en disolución. Por ejemplo, ve-

remos en el capítulo 3 que aún queda mucho por hacer antes de que podamos disponer de una representación refinada de las disoluciones iónicas a concentraciones que posean importancia práctica. Los sistemas iónicos puros, tales como el cloruro o silicatos sódicos fundidos, requieren un examen más profundo, en particular desde un punto de vista teórico, pues en la actualidad únicamente es posible disponer de un cálculo cuantitativo de las propiedades de transporte si se dispone del conocimiento de un parámetro experimental, el punto de fusión. Aparte del deseo de terminar la labor que fue iniciada de 1930 a 1940, hay un tanto de razón para incluir la «iónica» (procesos entre iones) en el campo de la electroquímica. Si bien la electroquímica es básicamente el estudio de la región electrizada de las interfases entre un conductor electrónico y un conductor iónico y de la transferencia de electrones a través de tal región, no será posible hacer mucho en sentido teórico a menos que se conozca la estructura de las dos fases que existen a ambos lados de la región entre las fases. La estructura de la fase dotada de conductividad electrónica —el metal o semiconductor— se explica bien en la física del estado sólido. ¿Quién ha de estudiar el lado formado por la disolución si no es el electroquímico? Es el que más primariamente necesita conocerla. ¿Será permanente esta actitud de conservar la «iónica» como parte de la electroquímica?

Existen algunas dificultades para ello. Las cuestiones de la transferencia de electrones a través de las interfases y de las interacciones de los iones en disolución difieren considerablemente. Difieren por su origen: la última en la química de las disoluciones y las propiedades de los líquidos, mientras la primera se basa en la química de las interfases y la electrostática. Aun cuando la iónica es un campo de gran amplitud en sus aplicaciones, sus fundamentos no son interdisciplinarios. Conceptualmente constituye una parte directa de las aplicaciones de la mecánica estadística a las interacciones de partículas en los líquidos y sus dificultades son en buena parte de tipo matemático. Podría ser estudiada mejor bajo el epígrafe «química física de las disoluciones».

Finalmente no es fácil definir qué es lo que debe ser considerado como un campo en un determinado período de tiempo. Se va estableciendo por sí solo. Esperemos una década o dos más antes de determinar si es conveniente mantener la iónica y la electródica dentro de la electroquímica. Por el momento, adoptaremos la actitud de que necesitamos conocer las fases fluidas que sean iónicamente conductoras y tratar de las reacciones de transferencia de carga entre las fases. Aproximadamente la mitad de lo que descubriremos aquí como electroquímica se referirá al estudio de los iones en las disoluciones y en los líquidos iónicos puros. Pero debe entenderse que consideramos la «iónica» como un aspecto que sirve de soporte a la electroquímica y deseamos pedir al lector que piense que nuestro objetivo primario es el estudio de las propiedades estructurales y las demás propiedades de la región entre las fases y de la transferencia de cargas a través de las interfases.

1.4. RELACIONES DE LA ELECTROQUÍMICA CON OTRAS CIENCIAS

1.4.1. Algunas presentaciones en forma de diagramas

Consideremos la figura 1.14 para observar algunos de los precursores de la electroquímica *convencional,* tanto en el aspecto de la «iónica» como en el de la «electródica».

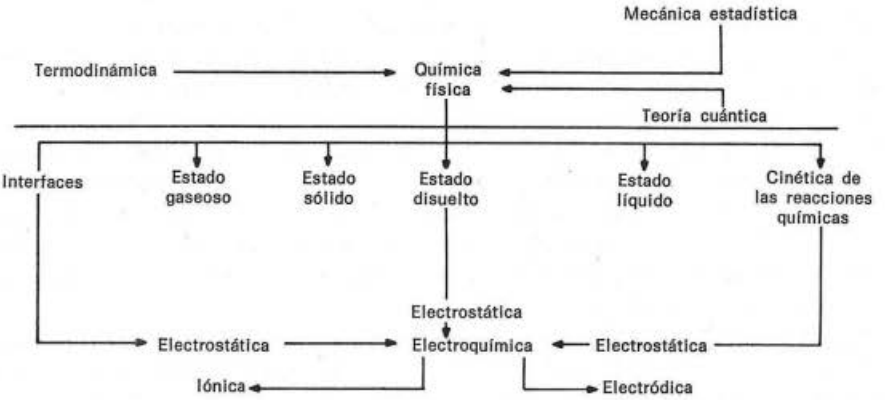

Fig. 1.14. Química física y electroquímica.

También podemos estudiar estas relaciones de una forma diferente y considerar la electroquímica con su énfasis fundamental sobre la transferencia de carga en las interfases contemplando el carácter interdisciplinario de los campos que su estudio implica. Este punto de vista es el que se ha desarrollado en la figura 1.15, donde se mencionan en un recuadro las distintas disciplinas asociadas con el estudio de las interfases electrizadas.

Aparte del gran número de áreas de conocimiento que se necesitan para el desarrollo de la electroquímica moderna, hay muchas áreas para las que contribuye o incluso desempeña el papel fundamental. Como gran parte de la química de las superficies en condiciones reales estudia las interfases electrizadas y las dobles capas, los sistemas para los que la electroquímica es de importancia son casi tan amplios como la misma química de superficies. Esto, conjuntamente con el hecho de que la materia abarca también las interacciones entre corrientes eléctricas y sustancias —es decir entre dos grandes áreas de la física y la química— subraya el carácter amplio de los campos de conocimiento que se relacionan con las consideraciones electroquímicas (fig. 1.15).

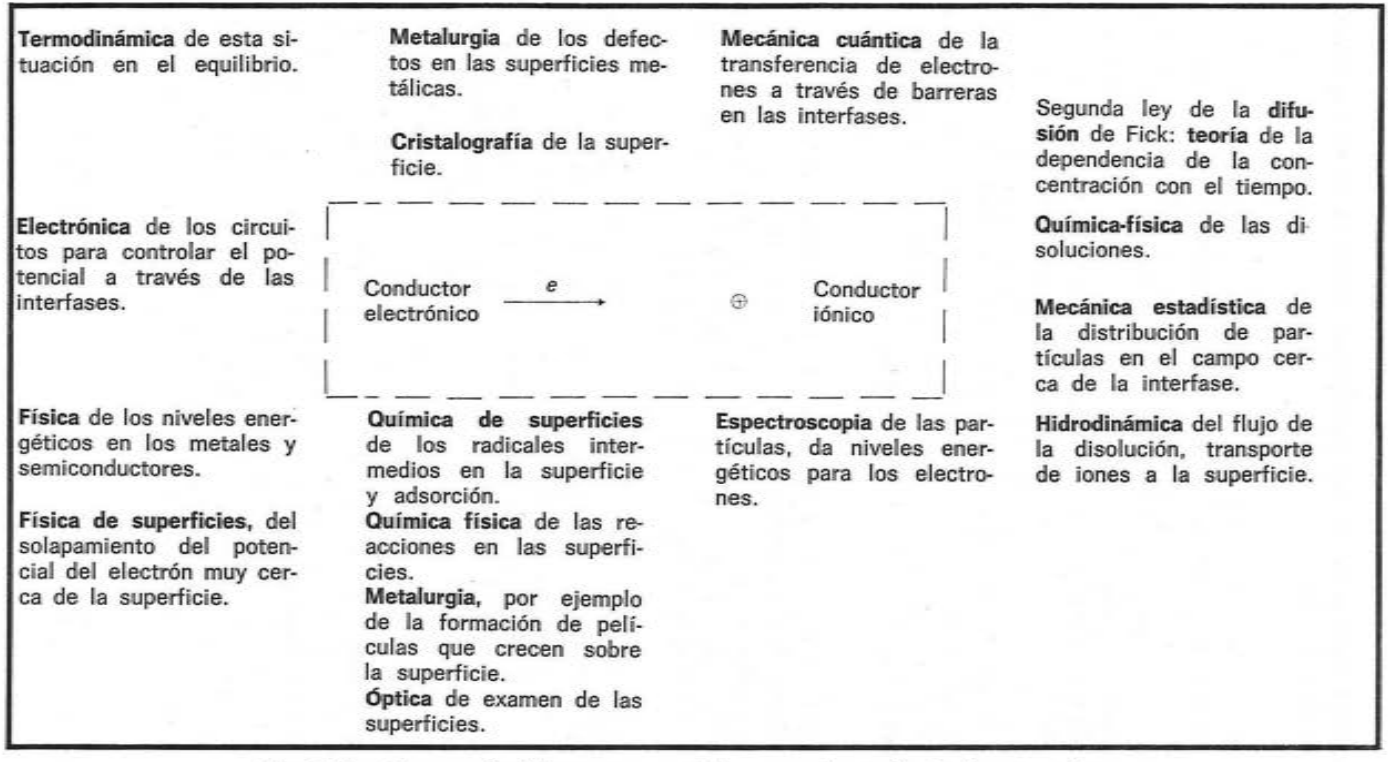

Fig. 1.15. Algunas disciplinas que participan en el estudio de las transferencias de carga en las interfases.

1.4.2. Algunos ejemplos de las relaciones entre la electroquímica y otras ciencias

Química. La química misma contiene mucho material básico que se originó en el campo de la electroquímica. El tercer principio de la termodinámica fue concebido a partir de las variaciones con la temperatura observadas para las variaciones de entalpía y variaciones de energía libre en las reacciones que se producen en las pilas. Los conceptos de pH y de constante de disociación fueron estudiados primeramente como parte de la electroquímica de las disoluciones. La cinética de las reacciones en disolución y la relación de Brønsted-Bjerrum se expresan en función de la teoría electroquímica de Debye-Hückel. La electrólisis, el depósito de metales, las síntesis en los electrodos así como quizá más de la mitad de los modernos métodos de análisis en disolución dependen de la cinética en los electrodos. Toda la coloideoquímica depende esencialmente de la química-física de las interfases electrizadas.

Metalurgia. Ya se ha mencionado un aspecto electroquímico con respecto a las propiedades de los materiales y su estabilidad. La extracción de metales a partir de minerales disueltos en sales fundidas, la separación de metales de mezclas en disolución y la formación de monocristales a partir de metales en disolución se encuentran también entre otros aspectos.

Ingeniería. Abundan los ejemplos, dado el interés de usar fuentes de energía electroquímica para la propulsión de vehículos. Parte de este interés nace de que las fuentes de energía electroquímica evitan la formación de CO_2 en nuestra atmósfera con lo que se evitan los efectos deletéreos de la contaminación (ver sección 11.2). Los convertidores electroquímicos, las pilas de combustión, proporcionaron las fuentes de energía portátiles de los primeros vehículos espaciales, existiendo proyectos generales de desarrollo desde los métodos térmicos a los métodos electroquímicos de realizar las reacciones químicas. Uno de los aspectos más seguros del futuro es el abaratamiento de la energía eléctrica, con una rápida caída de los precios cuando llegue a ser práctica la fusión controlada del hidrógeno. Tales cambios favorecen claramente, desde un punto de vista económico, la adopción creciente de procesos electroquímicos. Los sistemas electroquímicos de ingeniería incluyen los de una gran proporción de las industrias de los metales no ferrosos, en particular la producción de aluminio por electrólisis a partir de una sal fundida en que se disuelve el óxido.

Biología. Los alimentos se convierten en trabajo mecánico por mecanismos bioquímicos que poseen una eficacia mucho mayor que la que corresponde a la

conversión de la energía usando los principios de los motores térmicos. El mecanismo implica la participación de reacciones electroquímicas. De forma correspondiente, el mecanismo de la transmisión de impulsos a través de los nervios, así como el de la estabilidad de la sangre y probablemente muchas de las macromoléculas que participan en procesos biológicos, dependen de aspectos de la electroquímica que se relacionan con el transporte electroquímico de cargas y las interacciones en dobles capas.

Geología. Un ejemplo de aplicación de la electroquímica en geología es el concerniente a ciertos tipos de movimientos de suelos. El movimiento de la tierra bajo presiones depende de la viscosidad de la misma considerada como una pasta, es decir como una mezcla viscosa de sólidos en suspensión en agua, con consistencia de una crema muy espesa. Tales mezclas de materiales presentan la propiedad de tixotropía, que depende de las interacciones de las dobles capas entre las partículas coloidales. Éstas dependen de la concentración de iones que afectan al campo que actúa sobre la doble capa y hace que las estructuras coloidales de las que depende la consistencia de un suelo traten de repelerse entre sí permaneciendo estables. De esta forma la adición de disoluciones iónicas a los suelos puede ser causa de un cambio radical en su capacidad para fluir.

1.4.3. ¿Puede considerarse la electroquímica como un campo interdisciplinario separado de la química?

Todos los campos de la química, por ejemplo el del estado líquido o de la cinética de reacción tienen conexiones con otras partes del tema general; realmente todos los temas tratados en química tienden a ser sujeto, a medida que transcurre el tiempo, de un grado de refinamiento más avanzado logrado bajo el aspecto de la ciencia que llamamos física. Los químicos se atienen a realizar tratamientos aproximados de materias relativamente complicadas que no son suficientemente simples para que los físicos puedan someterlas a un tratamiento de tipo más exacto. Pero la relación, por ejemplo del estudio de los líquidos y de la cinética de reacción en fase gaseosa se refiere más bien a las áreas de origen de la misma química (ver fig. 1.14), por ejemplo la mecánica estadística y cuántica. Sin embargo, para los otros dos ejemplos de los otros campos de la química física que hemos mencionado anteriormente no existe una conexión directa con áreas situadas fuera de la química.

En electroquímica, sin embargo, existe una conexión inmediata, establecida en la definición con la física del flujo de la corriente y los campos eléctricos. Además, es difícil estudiar los procesos que se desarrollan en las interfases sin conocer algunos principios de la metalurgia estructural teórica y de la electrónica,

así como de la hidrodinámica. A la inversa (ver sección 1.4.2.) el alcance de los campos de la ciencia en que los pasos importantes quedan controlados por las propiedades eléctricas de las interfases y el flujo de cargas a su través es amplio y excede del campo para el que otras áreas de lo que es específicamente química física † conserva su importancia. En realidad es tan grande que un investigador que se ocupe, por ejemplo, de la creación de películas pasivas sobre los metales y de su resistencia a los ataques del medio ambiente apenas se encuentra en contacto intelectual, por ejemplo, con el que está interesado en encontrar un modelo para explicar la causa de la coagulación de la sangre o con el que trata de extraer un metal del agua del mar.

Estas amplias relaciones con otras áreas de la ciencia, tanto en lo que se refiere a la familia de disciplinas que componen las consideraciones que intervienen en el pensamiento electroquímico, como a la amplitud de aplicaciones de los aspectos eléctricos de las superficies y de las reacciones en las superficies en todas las ciencias que estudian los materiales, sugieren que la electroquímica debiera ser considerada en el futuro como un área interdisciplinaria más que como una rama de la química física.

De forma concomitante, se observa que actualmente existe una tendencia creciente a quebrar las disciplinas formales admitidas de química física, química inorgánica y química orgánica para establecer nuevas agrupaciones. Por ejemplo, una es la de la ciencia de los materiales —los aspectos del estado sólido

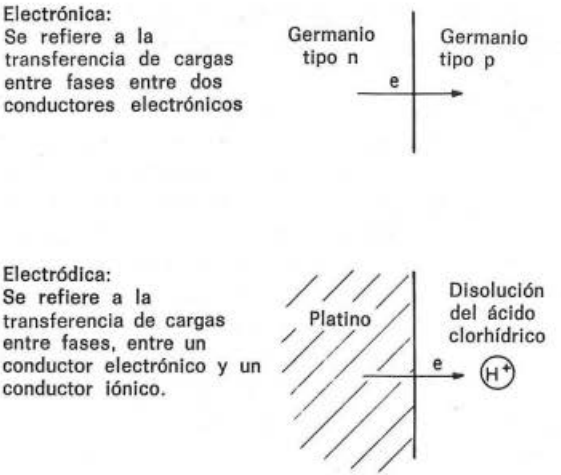

Fig. 1.16. Electrónica y electródica.

† Como aparte de otras áreas de la ciencia básica, por ejemplo la mecánica cuántica, que se originan de forma primaria en la física e invaden toda la química, incluyendo desde luego la electroquímica.

de la metalurgia, la física y la química—. La conversión de la energía —aspectos de producción de energía de la fisión nuclear, electroquímica, pilas fotovoltaicas, emisión termoiónica, magnetohidrodinámica, etc.— es otra. La electroquímica estudiará la parte que desempeñan las interfases cargadas eléctricamente y los procesos de transferencia de cargas entre fases en la química, metalurgia, biología, ingeniería, etc. *Quizás* implique también áreas que se encuentran relacionadas directamente con tal transferencia de cargas, como la química física de las disoluciones iónicas (ver sección 1.3.4).

La materia o contenido preciso que queda cubierta por el término electroquímica se irá desarrollando. Pero las divisiones de la ciencia en física, química, metalurgia, biología, etc., son puramente arbitrarias y se hicieron con una perspectiva basada en ideas del siglo XIX. Es posible que haya llegado el tiempo, para reagruparlas y reconocer la existencia de áreas nuevas, homogeneizadas por un aspecto común que sea de importancia y de una amplitud suficiente para otras ciencias y para la tecnología.

1.5. ELECTRÓDICA Y ELECTRÓNICA

Aristóteles escribió en su *Poetica*: «Lo que importa dominar es la metáfora. Es la marca del genio». La metáfora directa busca cosas que se puedan comparar entre sí. De tales parecidos se puede aprender mucho. Los sistemas electroquímicos son como sistemas electrónicos. ¿Qué son sistemas *electródicos* [*sic*]? Son sistemas con dos fases, en que una de las fases, un conductor electrónico está conectado mediante un campo eléctrico (por el que a veces pasan electrones) a la otra fase, que es un conductor *iónico*. ¿Qué son los sistemas *electrónicos*? Son sistemas bifásicos, con *ambas* fases conductores electrónicos, entre las que pasa un electrón, como se representa en la figura 1.16.

En ambos casos, la transferencia del electrón entre las dos fases, a través de la interfase, es el suceso esencial. En una de ellas, la «electródica», tiene lugar desde una fase en que los electrones son los agentes fundamentales de transporte de la corriente, a otra en que este papel lo desempeñan los iones. En la otra, la «electrónica», la transferencia del electrón conduce a éste a otra fase en que el electrón no queda localizado sobre una partícula sino que es capaz de continuar moviéndose como tal en la otra fase. Desde un punto de vista superficial no hay una gran diferencia entre la teoría inicial de la electrónica y de la electródica. Así puede observarse comparando la ecuación básica en ambos campos. En la electródica es

$$i = Ac_{\text{ion}}e^{-\beta\eta F/RT}$$

en que i es la velocidad de paso de los electrones a través de la interfase, A y β son constantes para el sistema, c_{ion} es la concentración de iones en contacto con

la superficie del conductor electrónico y η la perturbación de la diferencia de potencial a través de la interfase con respecto a la que corresponde al equilibrio de transferencia de electrones. En «electrónica» la ecuación inicial es la del efecto termoiónico

$$i = A' e^{-\Delta\Phi/RT}$$

en que los términos tienen significaciones análogas, siendo $\Delta\Phi$ la diferencia de energía del electrón dentro y fuera del conductor electrónico del que es emitido.

Existe una analogía semejante entre el comportamiento de los electrones y de los huecos en los semiconductores y el comportamiento de los iones H^+ y OH^- en los electrólitos. Es importante establecer comparaciones de este tipo, que deben buscarse puesto que «toda la ciencia es una» y, en sentido remoto, todos los fenómenos tienen lugar de forma consistente con las mismas leyes generales de la física. Por ello es algo que ayuda a la comprensión el tratar de romper las barreras entre campos que se consideraron diferentes en buena medida por poseer nombres diferentes y desgraciadamente distinta terminología. Con frecuencia se comprueba que partes de un problema que se presenta han sido resueltas en otro campo o que otro campo tiene un problema para el que existe una solución o algo parecido en el campo que uno cultiva. Por ello, la electrónica debe considerarse como un campo vecino a la electródica, no sólo a causa de los circuitos electrónicos externos al sistema electródico, que son esenciales para establecer la electródica, sino por la proximidad fundamental que existe en la electródica y en algunos sistemas iónicos, con los que se han estudiado bajo los nombres de electrónica y termoiónica.

1.6. TÉCNICAS TRANSITORIAS

Hasta ahora nos hemos referido a la transferencia de electrones entre dos fases como si fuera siempre un proceso correspondiente a un estado estacionario, es decir, un proceso que se produce a una velocidad invariable con el tiempo. El corolario es, desde luego, que a consecuencia de la ley (ver fig. 1.9)

$$i = Ae^{B\eta}$$

la diferencia de potencial entre las fases, a través de la doble capa, debe ser constante.

Se deduce, por tanto, que si establecemos entre la fuente de corriente y la pila, representadas en la figura 1.17, un dispositivo que nos permita variar η (es decir la parte variable de la diferencia de potencial a través de la interfase), con

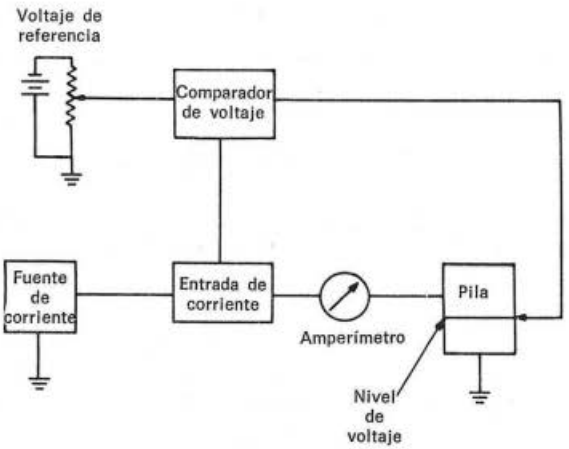

Fig. 1.17. Circuito electrónico que produce un comportamiento transitorio en un circuito electródico.

el tiempo, también variará la velocidad de transferencia de carga. Además, el tiempo de demora entre un cambio de potencial y la corriente resultante es (1) pequeño y (2) característico del tipo de proceso que tiene lugar a través de la interfase. (Por ejemplo, ¿se controla a sí misma la velocidad a que son transferidos los electrones de una forma relativamente simple, por ejemplo varía justamente de acuerdo con las órdenes del potencial, tal como indica la ecuación anterior, o bien queda controlada la reacción de transferencia de carga indirectamente por un proceso diferente, tal como la adsorción de alguna entidad de la disolución que puede bloquear en parte el lugar de transferencia, siendo a su vez el grado de bloqueo una función de potencial, pero una función diferente de la que corresponde a la transferencia de carga?)

En la última sección, se estableció una analogía entre el proceso fundamental que participa en la transferencia de carga en una interfase conductor electrónico-conductor iónico y la correspondiente a una interfase conductor electrónico-conductor electrónico. Pero no hemos indicado, sin embargo, hasta ahora que la electrónica está relacionada con la electroquímica de otra manera, es decir, como un instrumento, cuyo valor es difícil de estimar con exceso. Así, consideremos la cuestión de los transistores. Mediante circuitos electrónicos de diseño apropiado es posible imponer al electrodo metálico pulsos de energía de cualquier forma o tamaño y con duraciones ampliamente variables. Se puede hacer que la corriente entre las fases oscile siguiendo las variaciones que imponga el circuito electrónico. Los intervalos de tiempo en que puede operarse llegan a ser tan pequeños como decenas de nanosegundos.

Tal capacidad para programar circuitos para hacer que las interfases metal-disolución hagan lo que se les ordene y con gran rapidez, tiene gran significado

para los trabajos de investigación sobre la interfase disolución-electrodo. Nos permite modificar las condiciones eléctricas en la interfase a partir de un estado determinado, con tal rapidez que, antes de que las partículas que se encuentran en la superficie (radicales intermedios de alguna reacción, etc.) hayan tenido tiempo de ajustarse a un nuevo orden, han sido alcanzadas por un cambio de potencial que promueve una reacción que, por ejemplo, las quema eléctricamente y las expulsa de la superficie. Después, determinando la intensidad de corriente que ha pasado durante este tiempo e integrándola a lo largo del mismo, se dispone de una medida de la *cantidad* total de electricidad equivalente a los radicales que existan sobre la superficie y por tanto se dispone de una medida del grado de recubrimiento de la superficie por radicales. Tal cantidad es con frecuencia una pieza de conocimiento de vital importancia en la investigación de mecanismos de reacción y eventualmente, por ejemplo, de los convertidores energéticos.

El uso de estas técnicas constituye un buen ejemplo de cuál es el motivo de que el mecanismo de las reacciones eléctricas en la superficie de separación entre las fases tenga más probabilidades de ser comprendido que las reacciones «químicas» heterogéneas. Los electroquímicos han conocido estas técnicas para imponer variaciones transitorias que les permitan obtener la concentración de radicales sobre la superficie de los metales nobles durante unos treinta años, pero la técnica correspondiente, técnica de los impulsos de calor en la cinética térmica, tiene una historia mucho más breve. La fotolisis mediante destello, una técnica de estado transitorio en cinética de gases, fue introducida veinte años después de que fuera establecida la técnica efectiva y más poderosa a que nos referimos para la investigación de radicales y el control de los procesos electroquímicos. La ventaja de las medidas electroquímicas es que basta contar electrones, para lo que se dispone de un gran número de técnicas bastante sofisticadas.

1.7. LOS ELECTRODOS SON CATALIZADORES

También en este caso, lo mismo que con la electródica y la electrónica, se puede establecer una comparación que es informativa. Cuando se producen reacciones químicas en las superficies —llamadas *reacciones heterogéneas*— generalmente se observa que hay una gran dependencia entre la velocidad y la naturaleza de la superficie de que se trate. Sobre algunas superficies la velocidad puede ser tan pequeña que se dice que la reacción no tiene lugar. Sobre otras, frecuentemente de metales, pero también de óxidos, la velocidad es grande; tales superficies se dice que *catalizan* la reacción en cuestión, es decir hacen que tenga lugar más rápidamente de lo que se produciría sin su presencia, sin que la superficie experimente ninguna variación después de la reacción.

Los conductores electrónicos, que son la fuente y el sumidero de los electrones en las reacciones de transferencia de electrones entre las fases, se llaman

TABLA 1.1

Velocidad de las reacciones de desprendimiento de hidrógeno sobre una série de metales en el potencial de equilibrio

Metal	log velocidad A cm^{-2}	Metal	log velocidad A cm^{-2}	Metal	log velocidad A cm^{-2}
Pd	−3,0	Ag	−6,1	Sn	− 8,2
Pt	−3,1	Nb	−6,4	Tl	−10,2
Rh	−3,2	Mo	−6,5	Cd	−10,7
Ir	−3,7	Cu	−6,7	Mn	−10,7
Ni	−5,2	Ta	−7,0	Ga	−11,0
Fe	−5,2	Bi	−8,1	Pb	−11,3
Au	−5,7	Al	−8,0	Hg	−12,0
W	−5,9	Ti	−8,2		

electrodos y unos cuantos hechos experimentales mostrarán rápidamente que los electrodos son catalizadores. Por ejemplo, véase la tabla 1.1. en que se consignan las velocidades (expresadas en forma de la corriente que pasa en ambas direcciones a través de la superficie cuando ésta se mantiene al potencial que corresponde al equilibrio) para la reacción electroquímica de desprendimiento de hidrógeno.

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Así, para esta reacción se presenta una gran dependencia entre la velocidad de reacción y la superficie escogida. † Por lo tanto, los electrodos son catalizadores; pero la ciencia de la electrocatálisis se encuentra aún en su infancia, porque, al igual que sucede con el resto de la electroquímica, el concepto de los electrodos como catalizadores que fue propuesto en 1963 por Grubb no pasó de tal concepto. La velocidad a que se produce una reacción para una determinada desviación del equilibrio del potencial aplicado a través de la interfase, depende de la constante A que aparece en la ecuación $i = Ae^{B\eta}$, y A por tanto, debe ser una especie de constante de velocidad *química* dentro de la reacción electroquímica, sobre la que se superpone la influencia del campo eléctrico entre las fases.

† En realidad la variación es 10^{10} veces mayor que el intervalo de variación observado para una determinada reacción cuando tiene lugar sobre diferentes catalizadores en las reacciones catalizadas térmicamente.

1.8. LA TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA DE LA LUZ Y EL EXAMEN DE LAS SUPERFICIES DE LOS ELECTRODOS

Se recordará que la electroquímica es el estudio de las interfases electrizadas con especial referencia a la transferencia de electrones a través de las mismas. Un capítulo bien fundado de la Física trata de la estructura en bandas de los niveles energéticos en los conductores electrónicos. También se dispone de una buena representación de la parte correspondiente a la disolución para las soluciones diluidas (aunque parte de la teoría de los estados aceptores en las moléculas en disolución tendrá que ser desarrollada por los electroquímicos). Lo que se entiende poco, hasta ahora, es el *estado de la superficie del electrodo* en contacto con una disolución. Desde luego la superficie del mercurio metálico líquido se conoce bastante bien, pero el trabajo sobre las superficies de mercurio en electroquímica ha ido quedando relegado a los químicos que se interesan menos por los avances fundamentales, por ejemplo en la electrocatálisis, y más en el uso de la electroquímica como instrumento, por ejemplo para el estudio del análisis de los compuestos disueltos en la solución. La tendencia moderna es hacia el estudio de las superficies sólidas. Trabajar con ellas sin conocer su estructura es algo como tratar de determinar el mecanismo de la descomposición de un sólido sin conocer previamente la estructura cristalina del compuesto de que se trate.

Ya se ha indicado anteriormente que existen ciertas ventajas en el método electroquímico de estudio de los mecanismos de reacción en comparación con los resultados químicos, dado que en los primeros se puede hacer un estudio del grado en que está recubierta la superficie por los radicales y a veces diferenciar un radical de otro. Sin embargo, esta ventaja podría quedar contrarrestada si no se dispusiera de un método para *observar* las superficies *in situ* (se pueden observar los catalizadores usados *fuera* de las disoluciones, es decir los usados en las reacciones catalíticas heterogéneas clásicas por medio del microscopio electrónico). La necesidad del examen «*in situ*» de las superficies de los electrodos gana aún más significación como consecuencia de que la presencia de capas adsorbidas y de películas de óxidos sobre las superficies es más la regla que la excepción para las reacciones que tienen lugar sobre electrodos catalizadores.

Es interesante que recordemos el motivo por el que las radiaciones de alta energía, por ejemplo los haces de electrones o de rayos X, no pueden usarse para la observación de las superficies de los electrodos *in situ*. Ello es debido a que entran en intensa interacción con la disolución, siendo absorbidos. La energía necesaria para lograr que los electrones pasen a través de aunque sea sólo unos cuantos milímetros de disolución acuosa, de modo que sigan conservando energía para devolver un mensaje después de su reflexión en el electrodo, es demasiado grande para permitir que estos métodos resulten prácticos. Por tanto,

existe la dificultad, no desdeñable, de que los métodos de la óptica electrónica y de rayos X que se usan para el estudio de las superficies en la química del estado sólido, no pueden usarse en el caso de los electrodos catalizadores, que son la localización de las reacciones de transferencia de carga, fundamento de la electroquímica.

Esta dificultad puede compensarse mediante el uso de luz visible, que puede pasar fácilmente a través de la disolución, ser reflejada por el electrodo y emerger de la disolución (fig. 1.18). Si la luz incidente es luz polarizada, el proceso de reflexión es causa de cambios en el estado de la polarización. Estos cambios quedan determinados esencialmente por el estado de la superficie —la existencia y naturaleza de la película sobre el electrodo— y pueden interpretarse por medio de la teoría electromagnética de la luz y en particular las ecuaciones de Fresnel referentes a la reflexión de la luz polarizada.

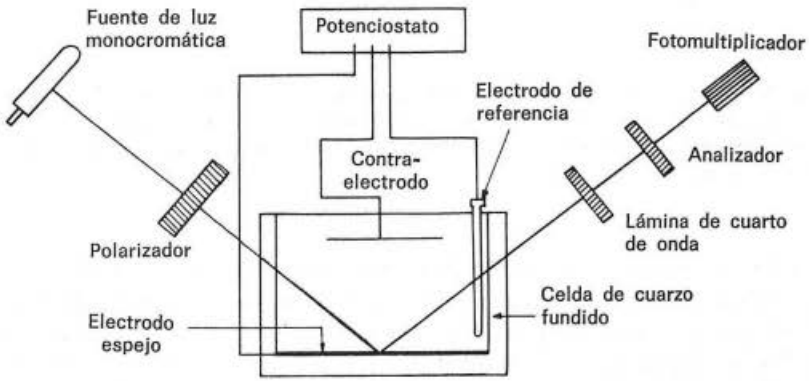

Fig. 1.18. Determinación de ciertas propiedades de las superficies recubiertas de películas en disolución mediante elipsometría.

Esta técnica de la elipsometría fue creada por Tronstad ya en 1937, pero sólo en los últimos años se han desarrollado los nuevos y poderosos métodos que utilizan la elipsometría para el estudio de las superficies de los electrodos. Parece probable que esta técnica se extenderá. Aplicada a la detección y medida de películas adsorbidas, debe proporcionar un método óptico para seguir la concentración de radicales en la superficie, mientras la instrumentación electrónica sigue la velocidad de la transferencia de carga. Además, usando luz de diferentes frecuencias se puede diseñar una especie de espectrometría elipsométrica.

Otros métodos que usan la luz polarizada implican la interferometría con luz polarizada mediante la que se pueden observar irregularidades de algunos cientos de ångströms en la estructura de las superficies. La microscopía de contraste por interferencias, que usa también luz polarizada, permite observar enti-

dades situadas en la superficie que sean de dimensiones aproximadas a la mitad de la longitud de onda de la luz utilizada (fig. 1.19). Estas dos clases de micros-

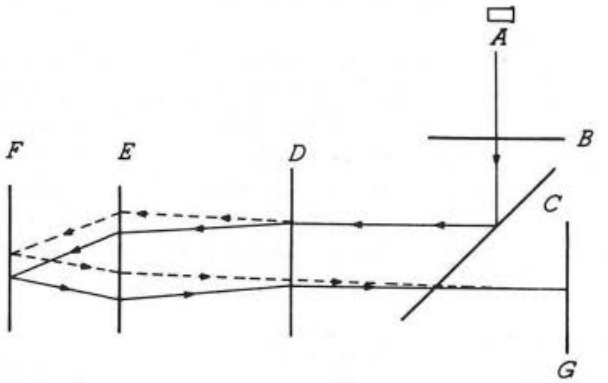

Fig. 1.19. Esquema de una microscopía de luz polarizada sobre una superficie en el seno de una disolución: *A*, fuente luminosa; *B*, polarizador; *C*, espejo semiplateado; *D*, prisma de Wolloston; *E*, lente del microscopio; *F*, objeto; *G*, analizador.

copía usan luz visible y no electrones; por tanto, pueden utilizarse en presencia de disoluciones (pero, por el contrario, no resuelve el cuadro tan bien como los electrones ya que la longitud de onda y por tanto el poder separador de la luz visible se encuentra en la región de los miles de ångströms, mientras que con los electrones el poder separador alcanza a unos cuantos ångströms).

La microscopía electrónica puede ser utilizada, y se utiliza, para determinar el estado del electrodo si éste se saca súbitamente de la disolución cuando aún está pasando la corriente. Se pueden obtener réplicas de la estructura de la superficie que corresponden al momento de la separación. Si se interrumpe el paso de la corriente y se deja el electrodo en la disolución, tendrá una superficie que será difícil de asociar con una condición clara del potencial a través de la interfase a causa del crecimiento que puede seguir produciéndose *después* de la interrupción de la corriente. Como este crecimiento ulterior implica estrictamente mecanismos de transferencia de carga y éstos demandan la presencia de la disolución, la separación del electrodo de la disolución conduce al cese del paso de la corriente y a la prevención del crecimiento ulterior.

El uso de la microscopía electrónica de esta forma (con la superficie del electrodo congelada en un cierto momento y examinada después), difícilmente se puede considerar como un método conveniente para seguir los cambios que se producen en la superficie de los electrodos, por ejemplo, con el potencial.

1.9. CIENCIA, TECNOLOGÍA, ELECTROQUÍMICA Y TIEMPO

1.9.1. ¿Tienen las reacciones de transferencia de carga entre dos fases una significación más amplia de lo que hasta ahora se ha estimado?

En este capítulo resulta informativo el hacer algún intento para encuadrar la electroquímica entre las ciencias con el fin de obtener una medida relativa de su significación. Es difícil hacer esto para un campo cuya fase moderna de desarrollo se ha producido tan sólo en los últimos 10 a 15 años. Lo intentaremos, aunque debe tenerse en cuenta que lo que estamos haciendo es una *especulación* si bien la acompañaremos de algunos razonamientos que harán que al menos por el momento sea *probable.*

Primero podemos plantearnos una cuestión *relativa*: ¿Es la electroquímica de los procesos entre fases un aspecto especial de la cinética de reacción, es decir algo semejante a la fotoquímica? En ésta, podría decirse, se estudia el efecto de paquetes de energía que chocan contra las moléculas mediante radiaciones; y en la electroquímica se estudia el efecto del choque entre las moléculas que se encuentran en la disolución y electrones emitidos por conductores cargados eléctricamente.

O bien, ¿es algo mayor el significado de la electroquímica de los procesos entre fases? Las pruebas en favor de un punto de vista favorables a esta última dirección son las siguientes:

1. La electroquímica de los procesos en las interfases tiene un elevado grado de ubicuidad en comparación con la de otras ramas de conocimiento, aparte de la física. Una forma de apreciar esto es comprobando con cuanta frecuencia nos encontramos con fenómenos electroquímicos fuera del laboratorio. Por ejemplo nos afeitamos, arrancamos el automóvil y oímos su radio utilizando la energía de una pila; las tomas de televisión de la Luna son transmitidas desde los vehículos espaciales a la Tierra mediante la energía de pilas de combustión; el edificio de la oficina puede estar construido en parte con aluminio que se ha obtenido electroquímicamente; el agua que se utiliza para hacer el café, es tal vez agua desionizada, así preparada a partir de aguas duras; se puede conducir un coche que tenga el bloque del motor fabricado con una aleación de magnesio, metal producido a partir del agua de mar por un proceso electroquímico; se utilizan ropas de nylon, obtenido a partir del adiponitrilo, que se sintetiza electroquímicamente; la gasolina contiene plomotetraetilo, obtenido probablemente electroquímicamente. Se ingieren tranquilizantes que ejercen su acción por un mecanismo electroquímico. Se añade un inhibidor al líquido del radiador del automóvil con el fin de reducir la corrosión electroquímica. Finalmente se piensa mediante mecanismos electroquímicos y la sangre permanece en estado

TABLA 1.2

Ejemplos de caminos alternativos, térmicos y electroquímicos en procesos químicos

Fenómeno o proceso	Térmico	Electroquímico
Determinación de los cambios de energía libre y de las constantes de equilibrio durante las reacciones químicas.	Determinar la constante de equilibrio y hacer uso de la expresión $\Delta G^0 = -RT \ln K$	Determinar el potencial termodinámico y usar la expresión $\Delta G_0 = -nFE$
Síntesis, por ejemplo, del agua a partir de hidrógeno y oxígeno.	Se produce heterogéneamente, posiblemente por un proceso de colisión sin transferencia de carga $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	Se produce en las pilas electroquímicas por las reacciones $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$; $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$; $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
Digestión bioquímica.	Series de reacciones químicas catalizadas por enzimas.	Algunas reacciones enzimáticas pueden actuar a través de mecanismos electroquímicos análogos a la teoría de la corrosión por pilas locales
Muchas de las llamadas reacciones químicas, por ejemplo la síntesis química del Ti.	$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$ (aparentemente una reacción de colisión térmica)	$2Mg \rightarrow 2Mg^{++} + 4e$; $Ti^{4+} + 4e \rightarrow Ti$; $4Cl^- \rightarrow 4Cl^-$
Producción de energía eléctrica.	El $H_2 + \frac{1}{2}O_2$ explota, produce calor, expansiona el gas, hace que se desplace el pistón y mueve el generador.	El H_2 y el O_2 se ionizan sobre los electrodos, como se ha indicado antes en esta columna y producen corriente.
Almacenamiento de energía eléctrica.	La electricidad bombea agua hasta una altura y cae, cuando se desea, para mover un generador.	Se permite que cause algún cambio electroquímico, por ejemplo $Cd^{++} + 2e^- \rightarrow Cd$, $Ni^{++} \rightarrow Ni^{4+} + 2e^-$, que se invierte cuando sea conveniente.
Desionización del agua.	Se destila, dejando detrás los iones no volátiles.	Se electrodializa a través de una membrana.
Síntesis de productos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo Al, adiponitrilo.	$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 3CO_2 + 6Al$; Tetrahidrofurano → 1,4-diclorobutano → adiponitrilo.	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$; $H_2C = HC - CN \xrightarrow[\text{catódica}]{\text{copulación}} NC - (CH_2)_4 - CN$

TABLA 1.2 *(continuación)*

Fenómeno o proceso	Térmico	Electroquímico
Propagación de grietas a través de un metal.	La intensidad de la tensión en el vértice de la grieta es tan grande que la grieta se transmite a la masa del metal.	El fondo de la grieta se disuelve anódicamente, obteniéndose una corriente a partir de los pares locales formados con la superficie (que es un dador de electrones, probablemente a O_2 del aire).
Reforzamiento práctico de la estabilidad de un metal.	Se cubre la superficie con una capa; impedir el acceso de aire.	La aplicación de un campo dador de electrones reduce la aceptación de electrones y, por tanto, reduce $M \rightarrow M^{+2} + 2e$.

funcional en tanto el potencial electroquímico en la interfase entre sus corpúsculos y su disolución permanezca suficientemente alto.

2. Esta ubicuidad del papel de las interfases electrizadas a través de muchos de los aspectos de la química, sugiere que la electroquímica no debe ser considerada como una *rama* de la química. Más bien se diría que mientras la mayoría de los químicos se han concentrado sobre las reacciones *térmicamente activadas* y sus mecanismos, aceptando las reacciones electroquímicas como subcaso especial de interés académico, hay un tipo paralelo de química que no se basa en las colisiones de las moléculas y las transferencias de energía que se producen durante las mismas sino en procesos de transferencias electrónicas entre fases. Es esta química de los procesos de transferencia electrónica entre fases la que parece gobernar gran parte de lo que sucede a nuestro alrededor.

Esto puede ilustrarse mediante algunos ejemplos de aproximación térmica y electroquímica a procesos químicos comunes (tabla 1.2).

1.9.2. Relación entre tres grandes avances científicos y el papel de la electroquímica en un mundo en desarrollo

Cuando uno se sitúa a una distancia suficiente de su propia especialización científica y se atiende a lo que sucedió durante el siglo XIX, destacan tres grandes contribuciones por la importancia de su impacto en la ciencia y tecnología. Son:

1. La teoría electromagnética de la luz debida a Maxwell (siglo XIX).

2. La teoría de la mecánica relativista debida a Einstein (siglo XIX a XX). †
3. La teoría de la mecánica cuántica, originada en los trabajos de Planck, Einstein y Bohr y desarrollada por Schrödinger, Heisenberg, Born y Dirac (siglo XX).

Es importante recordar el motivo por qué estas contribuciones a la física y a la química se consideran tan extraordinariamente importantes. La teoría de Maxwell, del siglo XIX, fue la base de una gran parte de la tecnología del siglo XX. Proporcionó la base de la transferencia de energía, de la comunicación a grandes distancias y de la liberación de energía mecánica a voluntad como consecuencia de la aplicación controlada de corrientes eléctricas. La importancia de la mecánica relativista es que su teoría de la equivalencia masa-energía constituye la base de la liberación de energía nuclear, que asociada con dispositivos eléctricos y electrónicos, hará posible que en décadas, más que en siglos, termine el que el hombre tenga que trabajar para poder vivir. La teoría cuántica es la base de los dispositivos basados en los circuitos de estado sólido y la tecnología de los transistores que nos ha proporcionado una revolución tan acentuada de nuestras ideas, por ejemplo el conocimiento de que los sistemas macroscópicos y microscópicos se comportan de formas fundamentalmente diferentes permitiendo alcanzar una visión de muchos problemas a escala molecular (llegando particularmente a comprenderse la permanencia de los genes), que ocupa su lugar entre las mayores contribuciones a nuestros conocimientos.

Porque ¿cómo se estima la magnitud eventual de una contribución en el campo científico? ¿Acaso no es por el grado en que las aplicaciones que surgen de la misma cambian eventualmente nuestra vida diaria? ¿No es la esencia de nuestra civilización presente el desarrollo controlado por nuestras órdenes del ambiente que nos rodea?

Es bajo este prisma como debe estimarse la significación relativa de la teoría de las interfases electrificadas y por tanto de la electroquímica. Es de interés subrayar que las teorías de la transferencia de cargas entre fases se basan en una combinación de las corrientes eléctricas de la teoría de Maxwell y del efecto túnel mecanocuántico de los electrones a través de barreras energéticas.

Ya hemos dado una serie de ejemplos en apoyo de nuestra afirmación de que los mecanismos electroquímicos son importantes en muchos campos de la ciencia. El siglo XIX contribuyó a la física con la teoría del electromagnetismo. El XX con la teoría de la relatividad (de la cual una implicación es la provisión de energía barata en cantidad ilimitada) y la teoría cuántica en que se apoya la electrónica del estado sólido y que ha conducido a promover una revisión fundamental de la forma de pensar en química y en biología. Parece que

† La primera publicación de Einstein fue de 1905, pero el modo de pensar y muchas de las consecuencias se basaron en pensamientos típicos del siglo XIX y en particular la idea del tiempo necesario para la propagación de una radiación.

sea razonable suponer que en el siglo XXI una de las mayores preocupaciones será aceptar y desarrollar los resultados de estos conocimientos hacia una tecnología eléctrica postindustrial de la que haya sido eliminado todo lo que no sea labor creadora.

Se pueden indicar dos tipos generales de avances probables. Uno el que se aprecia en el sentido, por ejemplo, del desarrollo de dispositivos prácticos de conversión de energía mediante procesos fotogalvánicos que lleven a la conversión directa de la luz en electricidad o el desarrollo o sustitución de partes del cuerpo por dispositivos artificiales conectados con el circuito del cuerpo.

El otro tipo serán aquellos desarrollos necesarios como corolarios de la interferencia con la naturaleza durante los últimos 50 años, por ejemplo la construcción de vehículos alimentados por energía eléctrica para evitar que siga aumentando el contenido de CO_2 en la atmósfera y los procesos encaminados a reducir el estado de polución de mucha agua útil y de la atmósfera actual.

La electroquímica es la ciencia básica en que se han de fundar muchos de estos avances orientados eléctricamente durante las próximas décadas. Incluye las síntesis de energía alimentadas eléctricamente, las extracciones (incluyendo la de agua dulce a partir de aguas saladas), mecanización, estabilización de materiales, almacenamiento de energía en forma de electricidad, conversión eficiente en electricidad de los combustibles fósiles remanentes y la base para los desarrollos prácticos en biología molecular.

También merece la pena pensar que el modo de organización de la vida humana es probable que se desarrolle como una función de la electricidad de que se disponga a expensas de fuentes atómicas. De forma correspondiente con este desarrollo básico se producirá una necesidad creciente de la inversión para la recuperación de la polución atmosférica y del agua (incluso del mar) y un creciente agotamiento de los recursos.

En tal situación, las ciudades tenderán a construirse en torno a un reactor. La única forma de energía que se utilizará será la energía eléctrica. La ciudad será en gran parte auto-suficiente. Será escaso el material que salga o entre en la misma. Los procesos por los que funcionará serán todos eléctricos y aquellos que impliquen materiales serán por tanto electroquímicos. Los transportes usarán electricidad almacenada electroquímicamente; la fabricación y mecanización así como la recuperación de materiales usados o degradados será íntegramente electroquímica. Los líquidos que hayan sufrido polución se regenerarán por electrodiálisis. Las aguas residuales se tratarán electroquímicamente. La electrónica médica —la combinación electrónica-electródica en la investigación química— se desarrollará extraordinariamente.

De esta forma, a finales del presente siglo, parece razonable esperar el logro de varias innovaciones basadas en la electroquímica: una gran extensión del uso de dispositivos sin hilos; la provisión de calor barato para calefacción, procedente de acumuladores cargados durante las horas de consumo reducido; el

uso de vehículos y quizá también barcos alimentados a base de energía electroquímica; sistemas fotovoltaicos de conversión de la energía solar que sean viables; producción electroquímica de metales de gran resistencia mecánica; un corazón interno alimentado con una celda de combustión; extracciones electrometalúrgicas en gran escala de materiales de origen lunar. Podríamos mencionar otras muchas áreas de avances probables. Un área grande, que se puede desarrollar inmediatamente, es la de los avances electroquímicos de la biología molecular y el desarrollo de circuitos que enlacen el cerebro y sus mecanismos probablemente electroquímicos a miembros artificiales con sus funciones electroquímicas y quizás incluso a circuitos no conectados al cuerpo.

Por tanto, es probable que se desarrollen una serie de avances en los aspectos eléctricos de la materia y por lo tanto de la electroquímica, al tiempo que se produzca una transición de la atención principal de los científicos de la materia desde las propiedades medias o masivas a las de las superficies. Durante las próximas décadas una parte creciente de lo que nos rodea tendrá un aspecto electroquímico.

Leamos pues este libro teniendo en cuenta que se ha escrito en la aurora de una era en la que experimentarán un gran incremento los aspectos eléctricos de la existencia y que es probable que con frecuencia, en esta época, las posiciones interpretativas detalladas que describiremos en él sean modificadas y mejoradas y que todas las perspectivas que se extiendan ante nosotros en cuanto a las aplicaciones electroquímicas, dependan en gran parte, para su realización, de los trabajos fundamentales mediante los que se logre comprender los mecanismos básicos más relevantes.

Para llegar a realizar esta visión, serán necesarias las contribuciones de científicos procedentes de variados campos de formación. Tendrán que aprender sobre el campo de la electroquímica. Será necesario formar electroquímicos e ingenieros electroquímicos en números mucho mayores que los que actualmente se forman. El estímulo para escribir este libro es la necesidad de proporcionar a estos futuros científicos un material que no presupone más que un conocimiento fundamental de química y física y que, sin embargo, lleve al alumno en la mayoría de las áreas consideradas a una posición desde la que pueda comprender las monografías de los especialistas en el área de la electroquímica.

Capítulo 2

Interacciones ion-disolvente

2.1. INTRODUCCIÓN

Un sistema electroquímico (fig. 2.1) incluye dos interfases, en cada una de las cuales un conductor electrónico se encuentra en contacto con un conductor iónico (o electrólito). † El conductor electrónico es generalmente un metal pero puede ser también un semiconductor. El conductor iónico, como sugiere el término, es un material que contiene iones móviles.

¿Cómo se produce un medio de iones móviles? Uno de los métodos se basa en el hecho de que ciertas sustancias, que en forma pura no contienen ninguna concentración apreciable de iones, son capaces de entrar en interacción para producir iones. De esta forma es cómo las moléculas neutras, es decir no-iónicas de agua y ácido acético, entran en interacción para producir una disolución electrolítica de iones hidrógeno e iones acetato (fig. 2.2. y tabla 2.1). Este método *químico* de producir un conductor iónico será estudiado en el capítulo 5.

Otro método se basa en partir de un *sólido* iónico cristalizado y reducir las fuerzas que mantienen unidos a los iones. Se alcanza una fase en que las fuerzas cohesivas se debilitan de modo que los iones que en el sólido solamente pueden vibrar, adquieren un nuevo grado de libertad —la libertad del movimiento de traslación.

Hay dos modos diferentes por los que pueden vencerse las fuerzas interiónicas en un cristal. Un método se basa simplemente en un efecto de agitación.

† El término *electrólito* se usa en electroquímica para designar no sólo a *un medio dotado de conductividad iónica* a través del que se pasa electricidad, sino también a las sustancias que, cuando se disuelven (o se funden), dan origen a un medio conductor.

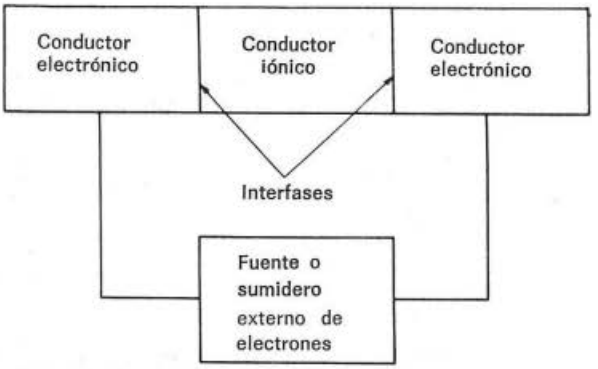

Fig. 2.1. Partes esenciales de un sistema electroquímico.

Se usa energía térmica para hacer crecer la violencia de las vibraciones iónicas en el sólido, hasta que predominen las fuerzas térmicas y se destruya la ordenación de largo alcance en la red cristalina y el cristal iónico se «funde» (ver capítulo 6).

Se produce un *electrólito líquido puro,* un material fundido repleto de iones positivos y negativos, con un espacio libre que es mucho más abundante que en el sólido. Estos iones se encuentran en un incesante estado de agitación térmica al azar y preparados para responder a los campos aplicados conduciendo electricidad. Lo que se ha descrito, constituye el método *térmico* para obtener un electrólito líquido puro.

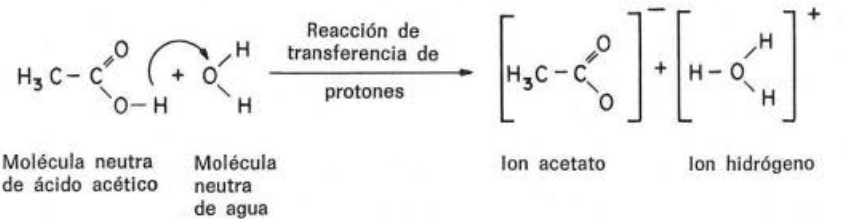

Fig. 2.2. Método químico para producir disoluciones iónicas.

Pero, sin embargo, hay otro método de superar las fuerzas interiónicas en un cristal iónico con producción de iones móviles. Se basa en el uso de un *disolvente.* Por ejemplo, se introduce en agua un cristal de cloruro potásico. Pronto se observa que el cristal ha desaparecido *como entidad.* El disolvente ha arrancado los iones del sólido, de modo que pueden desplazarse en el disolvente