

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 Introduction to an Interdisciplinary Area

Edición original en lengua inglesa publicada por:

Plenum Publishing Corporation

227 West 17th Street, New York, N.Y. 10011

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

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.

Edición en español

© EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 1978

Edición en papel:

ISBN: 978-84-291-7055-9

Edición e-book (PDF):

ISBN: 978-84-291-9163-9

#699

Índice 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 Electrónica 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-electrolito 165
 - 2.6.1 El problema 165
 - 2.6.2 Cambio en la solubilidad de un no-electrolito 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 electrolitos 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: electrolitos fuertes y débiles 185
 - 3.2.4 La naturaleza del electrolito 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 exceso 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: linealización de la ecuación de Boltzmann 197
 - 3.3.6 La ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada 198
 - 3.3.7 Solución de la ecuación linealizada 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 $\int_{r=0}^{r \rightarrow \infty} e^{-(\lambda r)} (\lambda r) d(\lambda r)$ 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 $\langle x^2 \rangle$ 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 teoría 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 electrolitos 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
- 6.2.2a *Base experimental de la construcción de modelos* 547
- 6.2.2b *Necesidad de disponer de espacio vacío en una sal fundida* 549
- 6.2.2c *El modelo de las vacantes: una sal fundida es una red iónica con numerosas vacantes* 550
- 6.2.2d *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
- 6.2.3a *El método de la teoría de las celdas* 553
- 6.2.3b *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
 - 6.4.2a Autodifusión en electrólitos líquidos puros. Se puede revelar introduciendo isótopos 567
 - 6.4.2b 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
 - 6.4.6a Relación de Nernst-Einstein: su grado de aplicabilidad 581
 - 6.4.6b Interpretación a grandes rasgos de las desviaciones de la ecuación de Nernst-Einstein 583
 - 6.4.6c 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
 - 6.4.7a Algunas ideas acerca de los índices de transporte en sales fundidas 590
 - 6.4.7b Medida de los índices de transporte en los electrólitos líquidos 593
 - 6.4.7c Método de los trazadores radiactivos para calcular los números de transporte en las sales fundidas 597
 - 6.4.7d 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 electrolitos 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 electroquímica 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. Ciperis (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. Ruzumney, 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-

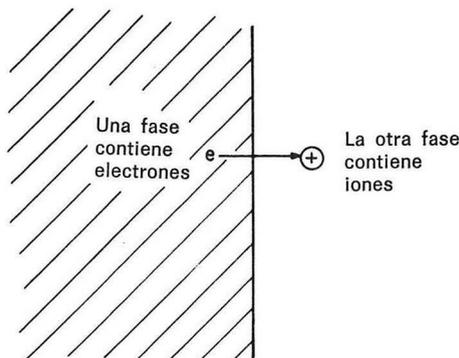


Fig. 1.1. Acto fundamental en electroquímica. (Con frecuencia, la fase que contiene electrones es un metal y la fase que contiene iones es una disolución acuosa. Pero el germanio en contacto con una sal fundida también implica la presencia de sistemas que contienen electrones e iones).

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».

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

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 impredecibles 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 someténdolo 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

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.

CIENCIA DE LAS SUPERFICIES

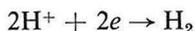
Muchas de las propiedades de los materiales, por ejemplo su estabilidad o inestabilidad en contacto con otros materiales, no pueden explicarse adecuadamente en función de las propiedades medias. Gran parte de los conocimientos necesarios sobre las propiedades de los materiales se encuentran en el campo 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 *neto* 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,



y después en sentido opuesto, así



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.

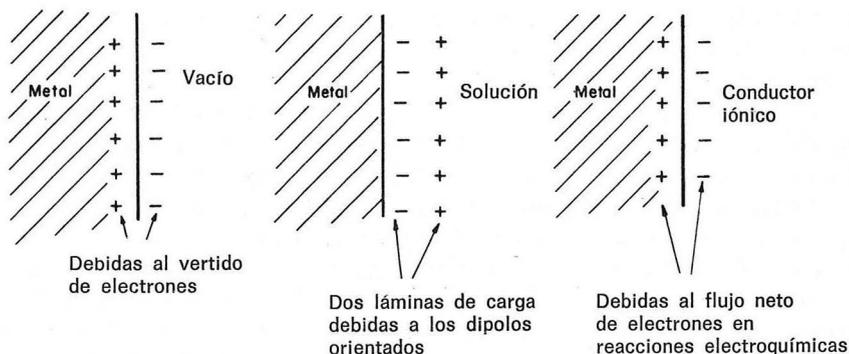


Fig. 1.4. Interfases electrificadas.

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 electrificadas 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 desvíen 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-electrolito 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 *crucan 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



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 $\text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^-$ es una reacción tan electroquímica como pueda serlo la representada por $2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2$.

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*.

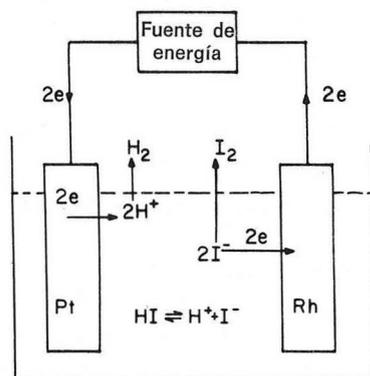


Fig. 1.5. Reactor electroquímico.

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