

Fernando Zinola

**ELECTROQUÍMICA
FUNDAMENTAL
Y APLICACIONES**

**Laboratorio de Electroquímica Fundamental
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA**

Montevideo - Uruguay

A mis familiares y amigos

Zinola, Fernando

Electroquímica fundamental y aplicaciones / Fernando Zinola – 2ª ed. –
Montevideo: DIRAC, 2008.

232 p. : il.

ISBN: 9974-0-0120-X

1. ELECTROQUÍMICA 2. COLOIDES 3. INTERFASES

I. Electroquímica fundamental y aplicaciones

544.6

CDU

Los conceptos vertidos en los libros editados por la Facultad de Ciencias de la Universidad de la República, son de responsabilidad de sus autores. Su edición no implica que dichos conceptos sean compartidos por las mencionadas instituciones.

La publicación de este libro fue realizada con el apoyo de la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) de la Universidad de la República.

Edición y puesta en página: Luis Elbert y Gabriel Santoro.

Diseño de tapa: Alejandro Crosa.

Foto de tapa: celda de combustible de metanol-oxígeno.

Edición DIRAC – Facultad de Ciencias.

Calle Iguá 4225 casi Mataojo – Montevideo 11400 – Uruguay.

Tel.: 525.17.11 – Fax: 525.86.17

e-mail: dirac@fcien.edu.uy

© 1ª edición DIRAC – Facultad de Ciencias 1999

© 2ª edición DIRAC – Facultad de Ciencias 2008

ÍNDICE

CAPÍTULO 1.- Electroquímica, la ciencia de las interfases electrificadas.

1. Introducción.	13
2. Definición.	16
3. Electroquímica: la ciencia de la generación de energía del futuro.	23
4. Descripción de los tres sistemas electroquímicos más comunes.	23
4.1. Generadores de energía (pares galvánicos).	24
4.2. Transformadores de sustancia (sistemas electrolíticos).	26
4.3. Corrosión (sistemas autodestructores).	29

CAPÍTULO 2.- Doble capa electroquímica.

1. Introducción.	33
2. Fuerzas que dan origen a la interfase electrificada.	34
2.1. Fuerzas de Van Der Waals.	34
2.2. Fuerzas de imagen.	36
2.3. Fuerzas químicas.	36
3. Fenómenos de adsorción.	38
4. Electrocapilaridad.	41
5. Estructura de la doble capa electroquímica.	46
Apéndice 1. Ecuación de Gibbs-Duhem.	51
Apéndice 2. Potencial electroquímico.	51

CAPÍTULO 3.- Fenómenos de transporte en sistemas electrolíticos.

1. Introducción.	53
1.1. Definición de flujo y velocidad de transporte.	56
1.2. Campos de fuerza en los fenómenos de transporte.	57
1.2.1. Migración iónica.	57
1.2.2. Difusión pura.	58
1.2.3. Convección natural.	59
1.2.4. Conducción térmica.	59
2. Conducción de la electricidad en electrolitos.	60
2.1. Clasificación de los conductores.	60
2.2. Resistencia, conductancia y conductividad.	62
2.2.1. Definiciones.	62
2.2.2. Variación de la conductividad en función de la composición de la disolución.	64
2.2.3. Variación de la conductividad con la concentración.	65
2.3. Conductancia molar.	66
2.3.1. Definición.	66
2.4. Conductancia equivalente.	67
2.4.1. Definición.	67
2.4.2. Variación de la conductancia molar o equivalente con la concentración.	67
2.4.3. Conductancia molar (o equivalente) a dilución infinita.	68
2.5. Relación entre la conductancia molar y las velocidades iónicas. Conductancia molar iónica. Migración independiente de los iones.	69
2.6. Relación entre la conductancia molar y la conductancia molar a dilución infinita.	72
2.7. Teoría de Arrhenius.	73
2.8. Influencia de las atracciones interiónicas.	74
2.9. Revisión de la teoría de Debye-Hückel de la nube iónica.	74
2.10. Teoría de Debye-Hückel-Onsager.	76
2.10.1. Efecto de relajación.	76
2.10.2. Efecto electroforético.	76
2.10.3. Velocidad neta de desplazamiento.	77
2.10.4. La ecuación de Debye-Hückel-Onsager.	79
2.10.5. Limitaciones de la teoría anterior.	81
3. Transporte de electrolitos por difusión pura.	82
3.1. Segunda Ley de Fick para la difusión pura.	84
4. Transporte de electrolitos por difusión y migración simultáneas.	89
4.1. Potencial de unión líquida.	91
4.2. Números de transporte.	92
4.3. Caída de potencial en una unión líquida.	100
5. Transporte de electrolitos por difusión-convección.	105
Apéndice 1. Reseña introductoria al concepto de la transformada de Laplace.	107
Apéndice 2. Resolución de la Segunda Ley de Fick.	108

CAPÍTULO 4.- Electrónica.

1. Introduccion a la cinética electroquímica.	110
1.1. Velocidad de reacción y densidad de corriente – convención de signos.	110
2. Sobrepotenciales: una consecuencia de la transferencia neta de carga.	111
3. Diferencia de potencial en un sistema electroquímico.	113
3.1. La situación de equilibrio.	113
3.2. Diferencia de potencial fuera del equilibrio.	114
3.2.1. Expresión general de la diferencia de potencial.	114
3.2.2. Diferencia de potencial en un generador de energía.	116
3.2.3. Diferencia de potencial a aplicar en una electrólisis.	117
3.2.4. Diferencia de potencial en corrosión.	118
4. Mecanismos de reacción. Etapa determinante de la velocidad.	118
5. Sobrepotencial de transferencia de carga.	119
5.1. Velocidad de reacción bajo campo eléctrico nulo.	119
5.2. Velocidad de reacción en presencia de un campo eléctrico.	122
5.3. Densidad de corriente en el equilibrio.	124
5.4. Densidad de corriente fuera del equilibrio.	125
5.5. Casos especiales de la ecuación de Butler-Volmer.	127
5.5.1. Altos sobrepotenciales.	127
5.5.2. Bajos sobrepotenciales.	128
5.6. Relación entre la estructura de la interfase y la velocidad de las reacciones de transferencia de carga.	128
5.7. Resistencia de transferencia de carga: interfases polarizables y no polarizables.	129
5.8. Corriente neta cero: Ecuación de Nernst.	131
6. Sobrepotenciales de transferencia de masa.	132
6.1. Difusión pura: Sobrepotencial de difusión.	133
6.1.1. Reacción de la forma: $A_{(ac)} + ne \Leftrightarrow D$ o de la forma: $M^{n+}_{(ac)} + ne \Leftrightarrow M$.	136
6.1.2. Reacción de la forma: $AgCl + e^- \Leftrightarrow Ag + Cl^-$.	139
6.1.3. Reacción: $A_{(ac)} + ne^- \Leftrightarrow D_{(ac)}$.	140
6.2. Transporte de masa por difusión y migración.	140
7. Control mixto: Transferencia de carga y masa.	141
8. Sobrepotencial por reacción química.	142
9. Fenómenos de superficie: Electrocrystalización.	142
9.1. Proceso de depósito y disolución.	142
9.2. Crecimiento cristalino.	144
10. Mecanismos de Reacción: Casos particulares.	145
10.1. Reacciones Paralelas.	145
10.1.1. Reacciones en el mismo sentido.	146
10.1.2. Reacciones en distinto sentido.	146
10.2. Reacciones en múltiples etapas.	147

CAPITULO 5.- Electrodo de disco y de disco-anillo rotantes.

1. Generalidades.	149
2. Métodos de resolución de las ecuaciones de transporte.	150
3. Determinación de parámetros cinéticos.	154
4. Generalidades del electrodo de disco-anillo rotante.	159
4.1. Distinción entre intermediarios producidos en la reacción principal y en reacciones laterales.	162
5. Aplicación al estudio de procesos múltiples.	165
5.1. Electrorreducción de oxígeno molecular.	165
5.1.1. Esquema de Damjanović.	166
5.1.2. Esquema de Wróblowa.	169
Referencias bibliográficas.	173

CAPITULO 6.- Pares galvánicos en circuito abierto.

1. Introducción.	174
1.1. Electrodo y potencial de electrodo.	174
1.2. Potencial electroquímico de una especie. Actividad iónica.	175
1.3. Potencial de electrodo y su dependencia con la concentración.	177
2. Clasificación de electrodos.	179
2.1. Introducción.	179
2.1.1. Electrodos de primera clase.	180
2.1.2. Electrodos de segunda clase.	180
2.1.3. Electrodos de tercera clase.	181
2.1.4. Electrodos de cuarta clase.	182
3. Celdas galvánicas.	185
3.1. Introducción.	185
3.2. Medición del potencial de electrodo.	187
3.3. Medición del potencial de una celda galvánica.	188
4. Termodinámica electroquímica.	190
4.1. Propiedades electroquímicas de las celdas galvánicas bajo condiciones de circuito abierto.	190
4.2. Trabajo eléctrico en celdas galvánicas.	191
4.3. Primer principio de la Termodinámica en celdas galvánicas.	193
4.4. Segundo principio de la Termodinámica en celdas galvánicas.	194
4.4.1. Producción de entropía en un sistema químico.	195
4.4.2. Producción de entropía en un sistema electroquímico productor de energía (celda galvánica).	195
4.5. Relación entre propiedades termodinámicas y eléctricas en sistemas electroquímicos productores de energía.	196
4.6. Intercambio de calor en procesos reversibles e irreversibles.	199
4.7. Reversibilidad, irreversibilidad e invertibilidad de reacciones electroquímicas.	200
4.8. Equilibrio químico y electroquímico.	201

CAPITULO 7.- Química coloidal y fenómenos electrocinéticos.

1. Coloidoquímica.	204
1.1. La naturaleza coloidal.	205
1.2. Soluciones coloidales.	205
1.3. Descripción de las soluciones coloidales.	208
1.4. La estabilidad de las soluciones coloidales.	209
2. Fenómenos electrocinéticos.	215
2.1. Electroforesis y transporte de coloides.	215
2.1.1. Fundamentos de la electroforesis.	215
2.1.2. Aplicaciones de la electroforesis.	217
2.2. Electroósmosis.	220
2.3. Potencial de flujo.	223
2.4. Potencial de sedimentación.	224
2.4.1. Electrodecantación.	224
2.4.1.1. Introducción.	224
2.4.1.2. Aplicaciones.	225
Apéndice.	228
Referencias bibliográficas.	231

PRÓLOGO

EN ESTA SEGUNDA EDICIÓN DEL LIBRO *ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL*, SE incorporan dos aspectos no tratados anteriormente, por lo que adquiere el título *Electroquímica Fundamental y Aplicaciones*. En primer lugar, la “Química coloidal y los fenómenos electrocinéticos”, considerando tanto las soluciones coloidales desde el punto de vista de la Fisicoquímica de las Interfases, como las aplicaciones de su fenomenología hacia las propiedades unitarias en Electroquímica. En segundo lugar, pero no en menor consideración, “Electrodos de disco y de disco-anillo rotantes”, que estudian los fenómenos de transporte de difusión-convección acoplados a las reacciones de transferencia de carga. Estos estudios son los que originan las primeras herramientas de la Electroquímica hacia las aplicaciones tecnológicas: la Electroquímica Industrial.

Si bien la coloidoquímica como ciencia interfacial fue considerada en el capítulo de “Fenómenos de transporte en sistemas electrolíticos”, la descripción de las soluciones coloidales y su estabilidad merecía una conceptualización cuantitativa. De la misma manera se incorporaron las llamadas propiedades unitarias de los Procesos Electroquímicos, potencial de flujo y sedimentación, electroforesis y electroósmosis (diálisis simple y electrodiálisis) con aplicaciones industriales.

La descripción de los fenómenos reales es de interés tanto en las ciencias básicas como en las ingenierías. Los procesos de transferencia de masa fueron revisados en este libro con especial énfasis en la difusión-convección, acoplada a las reacciones electroquímicas con la Ecuación de Levich. El uso del electrodo de disco rotante con los tratamientos de Frumkin-Tedoradse y Koutecký-Levich, se indica para los cálculos de la densidad de corriente de intercambio, el coeficiente de simetría y el orden de reacción. Se explica detalladamente la teoría del electrodo de disco-anillo rotante y su aplicación para la detección de los intermediarios de reacción. Se muestra como ejemplo la reacción más compleja e interesante que es la reducción de oxígeno mediante dos mecanismos: mecanismos de Damjanović y de Wróblowa.

PRÓLOGO

de la primera edición

EN LOS ÚLTIMOS AÑOS LA ELECTROQUÍMICA HA EXPERIMENTADO UNA EVOLUCIÓN tan profunda e interdisciplinaria que ha llegado a transformarse, de una ciencia puramente descriptiva e industrial a una de las racionalizaciones más profundas de la Química, de estrecha relación con la Física. En estos momentos la Electroquímica es considerada una herramienta de estudio más de la Física que de la Química. Esta revolución ha originado un enriquecimiento tal de la Electroquímica analítica y la Ingeniería Industrial para procesos electroquímicos, que a veces es difícil discriminar qué nuevos conocimientos son los principales para impartir en la enseñanza de la materia, y los límites presentes de la Electroquímica a nivel fundamental. Por eso, muchas veces es necesario renunciar al estudio detallado de algunos de sus aspectos fundamentales, en pos de una extensión de la nueva metodología o de los nuevos fundamentos.

A fines del siglo XIX, el electroquímico disponía solamente de la aplicación de una diferencia de potencial o una corriente para lograr sus fines, esto es, transformar sustancias; o armar pares galvánicos para producir energía sin control alguno de las variables eléctricas o químicas involucradas. A raíz de los avances notorios en el campo de la Electrónica y de la teoría física de los procesos de electrodo, el científico ha avanzado en la experimentación de laboratorio e industrial, llevando a que los procesos electroquímicos sean considerados como uno de los más promisorios para la tecnología moderna. La razón principal de ello radica en que el reactivo de estas reacciones es el más puro, limpio, silencioso y de bajo costo: el electrón.

Si bien este Curso de Electroquímica es del tipo fundamental y está dirigido a la Licenciatura en Bioquímica, el mismo puede ser utilizado por estudiantes de Química Farmacéutica e Ingeniería Química, ya que versa sobre los aspectos básicos necesarios para un conocimiento global de la Química Moderna. Las experiencias obtenidas en los últimos años a partir de proyectos de investigación (apoyados por organizaciones como Third World Academy of Science, OEA, CONICET, CSIC, CONICYT, BID, etc. y empresas privadas de plaza y del extranjero) han dado como resultado la publicación de numerosos trabajos de aspecto fundamental; de algunos de ellos se extrae material para este libro. Para Ingeniería Química se adicionará un suplemento que se está preparando como "Curso de Ingeniería Electroquímica", que incluye conocimientos y fundamentos de Distribución de Corriente y Potencial, Reactores Electroquímicos, Transferencia de Masa y Calor en Reactores, Electroodos tridimensionales e Ingeniería de la Corrosión.

Por medio de los cinco capítulos de este libro se pretende que el estudiante pueda acceder a los conocimientos básicos de la Electroquímica y ayudarse en la comprensión de los fenómenos que tienen lugar en la Química Bidimensional, Fisicoquímica de Superficies y Electroquímica. En el primer capítulo, se describen someramente los tres tipos de sistemas electroquímicos de trabajo; esto es, los pares galvánicos (generadores de energía), los sistemas electrolíticos (transformadores de sustancias) y el par de corrosión (autodestructores). En el segundo capítulo se trata a nivel termodinámico clásico el problema de la doble capa electroquímica, generadora de la estructura de la interfase donde ocurren las transformaciones electroquímicas, dándose énfasis en el fenómeno de adsorción sobre electrodos. Los fenómenos de transferencia de materia son estudiados y analizados con relativa profundidad desde el punto de vista fenomenológico en el tercer capítulo; aquí se estudian los fenómenos de transferencia simples (difusión, migración y convección) y los cruzados de interés en Electroquímica (difusión-migración y difusión convectiva). En el capítulo cuatro, la cinética electroquímica (Electródica) y algunos de los mecanismos de los procesos de electrodo, son evaluados desde el punto de vista puramente electroquímico; se estudian los procesos de transferencia de carga puros y los influenciados por transferencia de materia ejemplificándose con reacciones de interés industrial. Al final del capítulo se presenta el caso del crecimiento cristalino de suma importancia en procesos tecnológicos. Finalmente, en el capítulo cinco¹ se estudia la situación límite de un sistema productor de energía: el par galvánico en circuito abierto. El efecto del pasaje de corriente para el proceso espontáneo (pilas en operación) se excluye de este análisis.

El presente trabajo pretende ayudar al estudiante con material didáctico especialmente dirigido para el *Curso de Electroquímica Fundamental*, en forma complementaria a las clases teóricas que se dictan todos los años. Si bien existe un orden preferencial de temas, no siempre se sigue el mismo para el dictado del curso y como ha ocurrido desde 1986, todos los años se trata de mejorarlo, por lo que el orden se ve sometido a cambios constantes.

Al preparar este libro he sido guiado por la idea de que hay un conjunto de conocimientos y herramientas que los Químicos, Bioquímicos o cualquiera que use la Química necesita dominar, y en el caso de la Electroquímica existen grandes falencias. Por consiguiente, un curso de Electroquímica para principiantes debe procurar conducir al estudiante hacia la total comprensión de las ideas básicas y las operaciones matemáticas de la Transferencia de Masa y la Cinética Electroquímica, así como proveer una introducción útil a los Fenómenos Interfaciales (Doble capa eléctrica). Sin embargo, entiendo que dados los avances en esta asignatura resulta totalmente vano el desarrollo de las herramientas de la Termodinámica Electroquímica. Es por eso que el último capítulo² (y por eso el orden) se encuentra poco desarrollado, y solamente los conceptos fundamentales son introducidos en el texto.

Mi sincero agradecimiento a los Profesores E. Yanes y A. Arvia por la formación brindada en Electroquímica y Fisicoquímica en general. A todos aquellos lectores que han tenido la bondad de ofrecerme ayuda, me agradaría expresarles mi sincero agradecimiento. Se agradece la colaboración de la Ing. Quím. S. Martínez en la transcripción del capítulo de Electrónica.

1. Corresponde al Capítulo 6 de esta edición.
2. Penúltimo en esta edición.

ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS

1. INTRODUCCIÓN

EL ORIGEN DE ESTA CIENCIA SE REMONTA A LAS CIVILIZACIONES DE MEDIO Oriente. El apogeo de los grandes imperios se debió en buena medida a importantes avances en Ciencia y Tecnología (sobre todo Astronomía, Geometría y Química). Si bien se dispone de información sobre avances en Electroquímica que datan del 3000 a.C., no existen pruebas de formulaciones abstractas en la misma. En cambio, en la época sumeria y akkadia se tienen evidencias sobre formación de baterías en serie y en paralelo, que denotan el conocimiento de multiplicación del potencial eléctrico y la intensidad de corriente.¹ Casi dos milenios después, la civilización persa mostró también avances en Electroquímica; por ejemplo, en las tumbas de jerarcas se encontraron restos de pilas y baterías formadas por carcasas de hierro y cobre, utilizando vino tinto sin refinar como electrolito.² No existen evidencias circunstanciales sobre avances de la Electroquímica a través de la Edad Media y de la Época Moderna. Hay que llegar hasta

1. Los sumerios se establecieron sobre el Golfo Pérsico (sur del actual Iraq y sudoeste de Irán), llegando a formar hacia el 2900 a.C. importantes ciudades-estado que dominaron a la población semita y seminómada que también vivía en la zona. Entre sus numerosos avances culturales, se les atribuye la invención de la escritura cuneiforme. En 2350 el semita Sargón (Šarru-kennu) conquistó la zona, estableció su capital en Akkad, se expandió hacia el noreste y formó un imperio que gobernaron sus descendientes hasta su debilitamiento y caída en 2130. Poco después los sumerios recuperaron su preponderancia y avanzaron a una brillante civilización que floreció durante más de un siglo, llegando a influenciar fuertemente a sus posteriores conquistadores amorritas y babilonios. Sumerios y akkadios mezclaron positivamente muchos aspectos de sus respectivas culturas.
2. Los reinos de Media y Persia formaron desde 546 a.C. un poderoso estado (en la meseta del actual Irán) que terminó con el imperio asirio-babilónico y llegó a dominar todo el sur de Asia, desde la India al este hasta el mar Egeo al oeste. El imperio persa fracasó en su intento de conquistar Atenas y los demás estados helénicos en 480-479; un siglo y medio después, fue conquistado a su vez por Aleksandros de Macedonia en 330 a.C.

los trabajos del fisiólogo italiano Luigi Galvani sobre la transmisión de la electricidad en ranas, en 1786.³

Galvani encontró un hecho experimental, estimulando con metales sin fuente de electricidad electrostática los nervios de las ranas para producir movimientos musculares; llamó a esto “electricidad animal”, vinculada con los fenómenos bioelectroquímicos que gobiernan el funcionamiento del cuerpo humano. Catorce años después, en una carta fechada el 20 de marzo de 1800 y dirigida al presidente de la Royal Society of London,⁴ el físico italiano Alessandro Volta anuncia a la comunidad científica internacional la invención de su “pila eléctrica”, un dispositivo que podría revolucionar los conceptos de “fuentes de energía”.⁵ Este evento es tomado como el renacimiento de una nueva disciplina: la Electroquímica.⁶ Si bien no se puede decir que fueran estos experimentos de Galvani y de Volta los que marcaron el nacimiento de la Electroquímica, ambos provocaron una revolución inmediata en el ámbito científico. Dos ingleses, el químico William Nicholson y el fisiólogo Anthony Carlisle, crearon una pila de media corona de plata y discos de zinc, siguiendo los procesos de Volta, en 1800.⁷ Estos descubrimientos ayudaron al químico y físico inglés Michael Faraday en sus experimentos.

En 1834 y trabajando en Electrólisis, Faraday llegó a establecer una relación que en estos momentos es una de las leyes fundamentales de la Ciencia;⁸ fue el primero en racionalizar las leyes de la estequiometría electroquímica, reparando los procesos de pérdida y de ganancia de electrones en los polos de la celda de trabajo. La equivalencia encontrada por el científico a principios del siglo XIX establecía una correspondencia entre masa y carga eléctrica, análoga a la que encontró el físico alemán Albert Einstein en el siglo XX entre masa y energía total.⁹ En la primera, se

3. Luigi Galvani (1737-1798) fue profesor de anatomía en la Universidad de Bologna. En homenaje a él, se llama galvanómetro el aparato inventado por el danés Hans Ørsted en 1819.
4. Era sin duda la sociedad científica más prestigiosa del mundo, ubicada en la capital de la potencia con mayor poder económico y militar. Su presidente entre 1778 y 1819 (41 años) fue el botánico Joseph Banks.
5. Volta (1745-1827) reveló tempranamente sus dotes intelectuales (aunque comenzó a hablar recién a los 7 años). Luego de trabajar en Física durante varios años, se dedicó al electromagnetismo en 1769. Desde 1775 trabajó como profesor de Física Experimental en Como, su ciudad natal, donde en 1785 lo nombraron Rector de la Universidad. Inventó el electróforo (1775), el condensador eléctrico, el electroscoPIO, e inspirado por los trabajos de su amigo Galvani, la pila eléctrica. En su homenaje, la unidad de potencial eléctrico se llama voltio.
6. Se considera que Volta inventó su pila eléctrica en los últimos meses de 1799. El 50° congreso anual de la International Society of Electrochemistry se realizó en setiembre de 1999 homenajeando el bicentenario de ese invento.
7. Se les atribuye el descubrimiento de la electrolisis y el inicio de la electroquímica. Nicholson había fundado en 1797 el *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*, conocido como el “Nicholson’s Journal”.
8. Faraday (1791-1867) fue contratado a los 22 años como asistente del prestigioso químico Humphry Davy en la Royal Institution, donde en 1825 fue nombrado director de laboratorio y descubrió el benceno. En 1827 sucedió a Davy en la cátedra de química. En 1834 enunció su famosa ley estableciendo que en la electrolisis, la cantidad de moles de una sustancia en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de moles de electrones transferidos a ese electrodo. Su obra principal es *Investigaciones experimentales sobre electricidad* (1839-1855), con descubrimientos sobre naturaleza de la electricidad, electrolisis, relación entre electricidad y magnetismo. El prestigio de Davy (1778-1829) se debe principalmente a su descubrimiento de que los compuestos químicos podrían descomponerse en sus elementos mediante la electricidad, lo que le permitió encontrar el potasio, sodio, bario, estroncio, calcio y magnesio.
9. Einstein (1879-1955) formuló esta relación en su *Teoría de la relatividad general* (1905).

logra vincular la masa y la carga eléctrica que la acompaña, para cualquier proceso de transformación que involucre cambio de estados de oxidación y/o químicos. A partir de esos descubrimientos se logra una serie de avances en el estudio de la Electrólisis, pero los mismos se detienen debido a limitaciones experimentales. Sin embargo, el estudio de las celdas electroquímicas por parte de Fisicoquímicos hace llegar a fines del siglo XIX al límite de la simplicidad en la descripción de estos procesos, es decir, a los conceptos de *equilibrio químico* y *electroquímico*.¹⁰

Los trabajos del químico y físico alemán Walther Nernst nos llevan al cálculo matemático de la situación ideal que se logra para un sistema de trabajo (pila o par de electrodos) sin cambios químicos o físicos posteriores; es decir, el equilibrio químico de una pila.¹¹ El estudio del equilibrio electroquímico, por otro lado, no resultó tan evidente ya que establecía la posibilidad de procesos en un electrodo solamente, o sea el entendimiento del desarrollo de una diferencia de potencial en un electrodo y no entre dos o más de ellos. En este caso, los estudios no llevaron a convencimientos por parte de los científicos, y el tema se abandonó. Este período se conoce como el hiato nernstiano. Es una etapa oscura y “sin grandes innovaciones” en la Electroquímica ya que se estudian las reacciones al principio y al final del proceso, pero no se conoce de qué manera se da el avance de los mismos. En esta situación se consideró que por medio de la Termodinámica Clásica era posible explicar toda la fenomenología de la Electroquímica y esta última se resumió al último capítulo de los libros de Fisicoquímica Clásica. No obstante, las escuelas rusas y checas, ajenas a este período, siguieron adelante en los estudios y se interiorizaron en las posibilidades de aprendizaje de la cinética electroquímica. En esta etapa el científico desea saber la velocidad que posee un proceso electroquímico, de qué variables depende, si éste requiere de catálisis positiva o no, etc. En este período –principalmente primera mitad del siglo XX– se han aventurado hasta los mecanismos por los cuales se da el avance de la reacción en estudio. En 1903 el sueco Svante Arrhenius había establecido una teoría de la conducción electrolítica y de la disolución iónica.¹² Así, nuevos descubrimientos en cinética electroquímica y en la teoría cuántica de la transferencia del electrón en la interfase hacen que la Electroquímica recobre su identidad. En realidad, varios científicos prominentes y premios Nobel lo permitieron, como los trabajos de Klaus Vetter (cinética electroquímica), B. Levich y V.G. Levich (fenómenos de convección en electroquímica), D. Ilkovič (polarografía) y Jaroslav Heyrovský (polarografía y electroquímica analítica).¹³

-
10. Hasta ese momento la electricidad, el magnetismo y la química formaban una única disciplina. La primera revista científica encarada hacia los fenómenos electroquímicos aparece en 1837: *The Annals of Electricity, Magnetism and Chemistry*, editada en Londres.
 11. Nernst (1864-1941), graduado a los 23 años, se interesó en la electroquímica motivado por la teoría de la disociación de Svante Arrhenius (ambos trabajaban en la Universidad de Leipzig) que destacó la importancia de los iones en una disolución; propuso la tercera ley de termodinámica (1906), investigó el calor específico de los sólidos a bajas temperaturas en relación con la teoría de los cuanta, y propuso una teoría de reacción atómica en cadena en fotoquímica (1918). Obtuvo el premio Nobel de Química en 1920.
 12. Arrhenius (1859-1927) nació y estudió en Suecia, trabajó en Alemania y fue profesor de física en Estocolmo desde 1895. Sus trabajos con electrólisis y la teoría de la disociación le valieron el Premio Nobel de Química en 1903, pasando dos años después a dirigir el Instituto Nobel de Química Física. También investigó sobre ósmosis, toxinas y antitoxinas. Ver también cap. 2.7.
 13. El checo Jaroslav Heyrovský (1890-1967), tempranamente interesado en la electroquímica, inventó en 1922 el método polarográfico y se especializó en él. Obtuvo múltiples honores en todo el mundo, y el premio Nobel de Química en 1959. Su colaborador D. Ilkovič dirigió el departamento de Física de la Academia Eslovaca de Ciencias en Bratislava, desde su fundación en 1955.

Trabajos científicos y patentes de invención pioneras en diversos aspectos de esta ciencia ayudaron a que la Electroquímica volviera a tomar un sitio de preferencia en la Química y el interés de los Físicos experimentales. Recientemente un nuevo premio Nobel en Electroquímica, Rudolph A. Marcus, encuentra la explicación a los fenómenos de transferencia de iones y electrones para especies en disolución.¹⁴ En esta teoría, la forma de reacción entre dos partículas, la variación de sus energías, el intercambio de cargas y las geometrías son perfectamente evaluadas a través de una ley cuadrática de dependencia de los procesos activados con el potencial aplicado. Estos trabajos completan los de Henry Taube en mecanismos de transferencia electrónica en complejos metálicos.¹⁵

La interdisciplinariedad de la Electroquímica se manifiesta finalmente en la *física experimental* y la *física de las superficies*; la *química analítica* se ve beneficiada por la aplicación de técnicas potenciométricas y conductimétricas al principio, y amperométricas y coulombimétricas posteriormente; la *ingeniería química* logra la industrialización de varios procesos tecnológicos como la producción de sustancias inorgánicas y orgánicas, la producción de energía, el estudio de la autodestrucción de sustancias (corrosión), etc.; se estudia la transferencia de los electrones en una reacción aplicando conceptos de la *física cuántica* y de la cinética de los procesos de electrodo por medio de la *termodinámica* y *cinética estadística*.

La Electroquímica contemporánea, por otro lado, ha llegado a límites insospechables en los que la temática de estudio establece la utilización de técnicas electroquímicas de corriente alterna, y técnicas físicas de análisis de superficies, así como de identificación de intermediatos de reacción por medio de técnicas híbridas como la Espectrometría de Masas por modulación de potencial eléctrico, la Espectroscopía infrarroja de interfases, las Microscopías túnel y de fuerza atómica *in-situ* y *ex-situ*, etc.

En estos momentos se está más cerca que nunca de resolver problemas tan finos como la identificación de picogramos de sustancia electroadsorbida o establecer la región de una interfase que permite la transferencia del electrón en una reacción.

2. DEFINICIÓN

A partir de 1949 en que realiza su primer Congreso el *Comité International de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques* (renombrado en 1971 como *International Society of Electrochemistry*) se plantearon diversas problemáticas, entre ellas la propia definición de esta ciencia y de sus campos de aplicación. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada ha definido en el año 1974 a la Electroquímica como la ciencia interdisciplinaria que estudia los procesos que definen a las *interfases electrificadas*.¹⁶

14. Marcus nació en Montréal en 1923, y se doctoró en química en la Universidad McGill en Canadá en 1946. Poco después pasó a trabajar en Estados Unidos, donde desarrolló una teoría que muchos años después fue verificada. Ganó en 1992 el premio Nobel de Química por sus contribuciones a la teoría de reacciones en transferencia de electrones en sistemas químicos.

15. Taube también es canadiense (n. 1915) pero completó su doctorado en California en 1940. El Nobel de Química en 1983 premió sus trabajos sobre los mecanismos de reacciones en transferencia de electrones, especialmente en complejos metálicos.

16. IUPAC "Quantities, units and symbols in Physical Chemistry and Electrochemistry", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **271** (1989) 369.

Como primera observación pareciera que esta ciencia fuera una muy pequeña parte del universo científico; sin embargo, todo sistema en estudio contiene interfaces en su definición, por lo que la Electroquímica está involucrada en todas las ciencias. Para comprender a qué nos estamos refiriendo, definamos lo que es una *interfase*.

Se conoce como *interfase* a la región que queda definida por la reunión de por lo menos dos fases. Una *fase* es un *continuo* que mantiene sus propiedades en toda su extensión, tanto desde su *homogeneidad* como *isotropía*. Se dice que un medio es *homogéneo* cuando mantiene sus propiedades características en todos los puntos del mismo (propiedad escalar) y se dice que un medio es *isótropo* cuando mantiene las características físicas en todas direcciones (propiedad vectorial). Es evidente que una interfase será *heterogénea* y *anisotrópica*, debido a que se constituye por interacción de varias fases distintas entre sí. Las propiedades de la misma surgen de la composición de las fases que la forman, existiendo una situación límite en la que todas las propiedades liberan las resultantes o componentes finales. Así, se establece un elemento de dimensión unidad conocido como *interfaz* (Fig. 1).

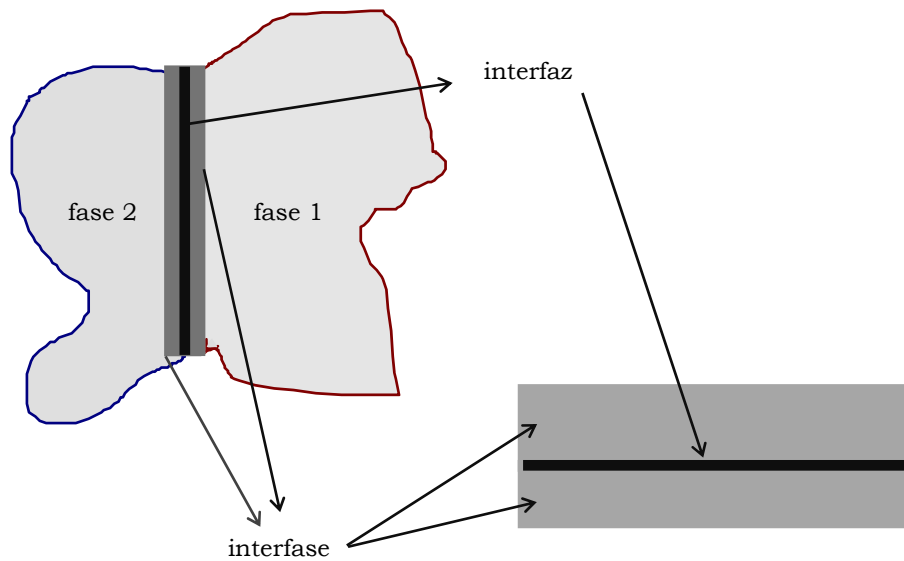


Figura 1. El esquema de la izquierda muestra la representación vertical de la formación física de una interfaz y de una interfase a partir de dos medios, fase 1 y fase 2. El esquema de la derecha lo muestra longitudinalmente sin las fases correspondientes.

El problema consiste entonces, en comprender qué diferencia existe entre *interfase* e *interfase electrificada*. ¿Es lo mismo una u otra?. La respuesta es no. Una interfase fue definida anteriormente, pero la electrificación de la misma es un proceso posterior que puede darse o no dependiendo de la naturaleza de las fases involucradas. Por ejemplo, una interfase formada por la reunión de cobre metálico y agua puede llegar a electrificarse luego de cierto tiempo pues es posible la separación de cargas de ambos lados. En realidad la única estabilidad de la interfase formada tiene lugar debido a esta consecuencia, el cobre metálico hace que los electrones de valencia de sus átomos se acerquen al límite de la fase dejando cargas catiónicas hacia el interior de la misma. De la misma manera, la fase agua se disocia en iones

protón (o hidronios poliméricos, asociados a moléculas de agua) y oxhidrilo (hidratados o no, es decir rodeados de moléculas de agua). Las primeras especies se acercan a la fase cobre debido a la presencia de los electrones (Fig. 2).

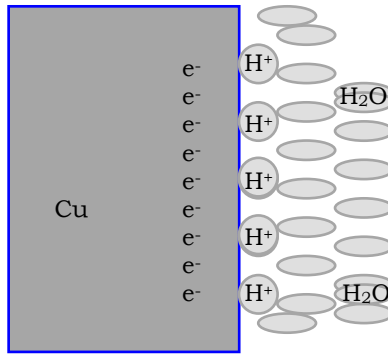


Figura 2. Representación de una interfase cobre metálico, agua ionizada.

A partir de los conocimientos adquiridos de *Electromagnetismo* sabemos que toda separación de cargas eléctricas origina una *diferencia de potencial eléctrica* y la misma establece, debido a la acumulación de cargas, el origen de una *capacidad eléctrica* igual al cociente entre el exceso de cargas en cada lado de la interfase y la diferencia de potencial originada. En ese caso las diferencias de potencial originadas serán del orden de la décima del voltio dependiendo de la pureza de ambas fases.

Tomemos ahora el ejemplo de la interfase generada por la madera en aire seco. En este caso no hay una separación de cargas espontánea (sí puede producirse aplicando externamente un campo eléctrico intenso) por lo que la interfase no será electrificada. Una situación diferente ocurriría en aire húmedo ya que la disolución electrolítica se crearía por la presencia de agua, esta comenzaría a ionizarse debido a los cambios de acidez en la atmósfera e induciría posteriormente una separación de especies (no iónicas) en la madera. Si bien el exceso de carga sería pequeño, las diferencias de potencial originadas serán de centésimas o milésimas del voltio dependiendo del tipo de atmósfera involucrada y la madera utilizada en el estudio.

Comúnmente se nombran como electrodos a todas las conexiones eléctricas a una fuente, carga o resistencia, pero ¿las debemos nombrar como interfases o como *electrodos*?. En realidad los dos términos engloban diferentes conceptos. Una interfase ya fue definida y un electrodo es toda interfase electrificada la cual puede establecer una *reacción electroquímica interconvertible*. Aquí surgen nuevos conceptos que debemos aclarar. Conocemos como *reacción electroquímica* a aquella que permite el intercambio de electrones desde o hacia un conductor sólido. Aquí se establece una diferencia sustancial con el concepto de *reacción redox* ya que la misma establece un intercambio de electrones en disolución para dos especies en el mismo estado agregado. El mecanismo de intercambio puede darse por *esfera interna* o *externa* dependiendo del caso. Así entonces, una reacción electroquímica debe establecer una conversión de especies de diferente estado de oxidación siendo el reactivo; *el electrón*. Con respecto al término *interconvertible* hay varias implicancias que serán aclaradas completamente en el capítulo 6, pero que a continuación debemos introducir. Para ello partamos de un ejemplo: comparemos los supuestos “electrodos”

originados de las siguientes interfases:



La primera pregunta que cabe formular es: \u00bfcu\u00e1l es la reacci\u00f3n electroqu\u00edmica que ocurre espont\u00e1neamente en cada caso? En el caso (I) las posibles reacciones involucradas ser\u00edan las siguientes:



y cualquier otra reacci\u00f3n que involucre a esas especies.

Todas ellas son factibles, por lo que no existir\u00edan procesos determinados *a priori* para la definici\u00f3n de la interfase correspondiente.

Por otro lado, en el caso (II) las \u00fanicas reacciones posibles son:



Si observamos ambas interfases y las comparamos la diferencia entre ellas es evidente. La interfase Cu/Cu²⁺ queda definida por dos reacciones la oxidaci\u00f3n del cobre met\u00e1lico a ion c\u00fabrico y la reducci\u00f3n de este \u00faltimo para formar cobre met\u00e1lico. La interfase tiene su propio sistema con separaciones de carga definidas por la naturaleza y concentraci\u00f3n de las especies involucradas. Por otro lado, la interfase platino/\u00e1cido diluido puede presentar varias reacciones asociadas y no estar\u00eda definida por una en particular, cada situaci\u00f3n experimental ser\u00eda diferente y entonces cada separaci\u00f3n de cargas (y por ende cada potencial caracter\u00edstico ser\u00eda distinto). A la interfase Cu/Cu²⁺ se le otorga la propiedad de *electrodo* y a la platino/\u00e1cido diluido solamente de interfase electrificada. Entonces definiremos como *electrodo* a toda interfase electrificada que tenga asociada una reacci\u00f3n caracter\u00edstica que sea susceptible de ocurrir en ambas direcciones. Si volvemos a observar a la reacci\u00f3n

(14) veremos que la equivalencia entre la especie Cu y la Cu^{2+} se da a través de 2 electrones por medio de una doble flecha \Leftrightarrow . En este caso, se darían simultáneamente dos reacciones con la misma probabilidad:



Si dibujamos la situación que explica las reacciones (15) y (16) como en la representación de la Fig. 1 (pág. 17), podríamos comprender mejor lo que sucede (Fig. 3).

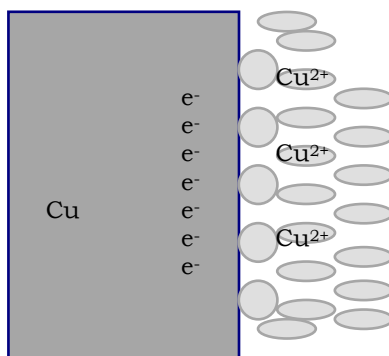


Figura 3. Representación de un electrodo de cobre metálico, iones cúprico.

A nivel de la interfaz del electrodo de Cu/Cu^{2+} tendríamos la posibilidad de observar ambas reacciones, pero evidentemente ninguna de ellas actuaría en favor de la otra. ¿Cómo podríamos favorecer una reacción frente a la otra?. ¿Es posible que podamos aplicar alguna perturbación de forma tal de favorecer una oxidación o una reducción?. La respuesta es que sí se puede. Tenemos varias formas de hacerlo, pero siempre a expensas de un agente externo modificador, ya sea, una fuente de poder, un material en contacto u otra reacción acoplada en la misma superficie. En los tres casos tendríamos la posibilidad de modificar la dirección de la reacción o de inhibirla.

Si se perturba a la interfase por medio de una conexión a una fuente externa estamos en condiciones de producir un *sumidero* o una *fuentes* de electrones, entonces es posible de que en un caso el exceso de electrones (fuente) establezca forzosamente la neutralización de las especies iónicas de cobre produciendo finalmente cobre metálico, es decir, un proceso de *electrorreducción* (*electronación*). Este es el caso de la reacción (15). Por otro lado, si la perturbación por medio de la fuente externa establece que se sustraigan electrones del metal (sumidero) estamos forzando al sistema a que se formen especies positivamente cargadas, es decir, cationes cúpricos. En este caso tendremos la proliferación de reacciones de *electrooxidación* (*deelectronación*). Este es el caso de la reacción (16). La probabilidad de que estas reacciones tengan lugar se establece por la velocidad de entrega o de toma de los electrones, las cuales se encuentran controladas por la potencia de la fuente. Este proceso de perturbación por medio de la incorporación o captura de electrones desde una fuente externa se conoce como *proceso electrolítico* (productor de sustancias nuevas). Las propiedades de estos procesos electrolíticos y las leyes que los rigen se discutirán pormenorizadamente en el capítulo 4.

La otra forma de perturbación es el acoplamiento o conexión eléctrica con otro material de diferentes propiedades electroquímicas (*pares galvánicos*). Aquí entramos a un concepto diferente en esta ciencia y es que todo sistema (sea electrodo o interfase solamente) es susceptible de ser sumidero o fuente de electrones cuando se asocia eléctricamente con otro diferente. Existen diferentes habilidades de los metales, semiconductores o especies iónicas de ser reducidas u oxidadas. Ello depende de la naturaleza de las especies, de su concentración, pureza, y también de las variables de las cuales son dependientes como ser temperatura, presión, etc. Cada interfase o electrodo posee un potencial característico y del contacto de ambos es posible la modificación de su vecino. En el capítulo correspondiente a la Electroquímica de Equilibrio se estudiarán las propiedades intrínsecas de cada sistema usual de trabajo. Para el caso del electrodo de Cu/Cu^{2+} , la posibilidad de hacerlo electrorreducir es altamente probable si se lo conecta a un electrodo de Zn/Zn^{2+} . La susceptibilidad de electrooxidación de esta última tiene mayores posibilidades que la interfase Cu/Cu^{2+} . Si queremos por el contrario que el electrodo de Cu/Cu^{2+} se desplace de su situación de reposo para la dirección de electrooxidación, el mismo debe conectarse a un electrodo con altas posibilidades de electrorreducirse como por ejemplo el de Ag/Ag^+ .

Excepto los metales nobles que se encuentran en el estado metálico naturalmente, la mayoría de los metales se encuentran en la corteza terrestre en forma de minerales, ya sea óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos o nitratos. La formación espontánea de estos minerales se debe al contacto con el aire húmedo o el agua directamente. En el mismo material existen porciones que actúan como sistemas de electrorreducción y las porciones vecinas como de electrooxidación. Esto provoca que la globalidad macroscópica del metal parezca como si se electrooxidara totalmente y en realidad solamente algunas porciones microscópicas lo hacen. Este sistema se conoce como *autodestructivo* o *corrosivo* simplemente. El sumidero de electrones corresponde a la porción microscópica del material en la que el oxígeno del aire se electrorreduce (a agua, peróxido de hidrógeno o superóxidos alcalinos) y la fuente de electrones correspondería a la porción microscópica donde tiene lugar la electrooxidación del material, que en este caso sería la electrooxidación del Cu a Cu^{2+} . Sin embargo, a diferencia de los dos anteriores, este proceso no se encuentra localizado en el espacio ni en el tiempo, ya que es no determinístico y gobernado por las leyes del caos. En su etapa inicial la posibilidad de corrosión está dirigida por la naturaleza de cada sistema aislado como en el caso de los productores de energía, y al transcurrir el tiempo, el proceso ya comenzado está controlado por la transferencia de carga interna entre las diferentes porciones microscópicas de electrorreducción y electrooxidación.

En el caso de este curso existe un cuarto sistema de especial interés que es el *bioelectroquímico*, en el cual se estudian muchas funciones de la célula viva, tejidos y órganos, con procesos electroquímicos. Las principales áreas de aplicación se dan en, por ejemplo:

- * **electrofisiología:** potencial de reposo de membranas biológicas, potencial de acción, transporte de iones y moléculas neutras a través de membranas, membranas de bicapas de lípidos, conducción, excitación e impulsos nerviosos, transmisión simpática, funciones neuromusculares y fenómenos neuroesqueléticos.
- * **metabolismo energético:** transferencia de electrones y conservación de energía, fases, membranas y transferencia de electrones en ellas, fosforilación oxidativa.
- * **química celular:** contribución de grupos químicos funcionales a la carga superficial, reacciones antígeno-anticuerpo.

* **medicina clínica, cirugía y odontología:** trombosis intravascular, osteoporosis y crecimiento óseo, acupuntura, iontoforesis y cáncer.

* **ingeniería biomédica:** inactivación de patógenos, detección microbiana, determinación de gases en sangre, electrodos específicos iónicos, electrodos de enzimas, celdas a combustible bioquímicas y fuentes de energía para marcapasos.

Las membranas celulares están formadas por proteínas especializadas embebidas en una matriz bimolecular de lípidos. Debido a la no permeabilidad de la membrana a algunos iones se origina una diferencia de potencial entre las dos caras que puede valer entre 10 y 100 mV. Los procesos metabólicos en las membranas son procesos electroquímicos e iónicos complejos que incluyen transferencia de protones a través de la membrana por portadores, el cual se puede esquematizar como:

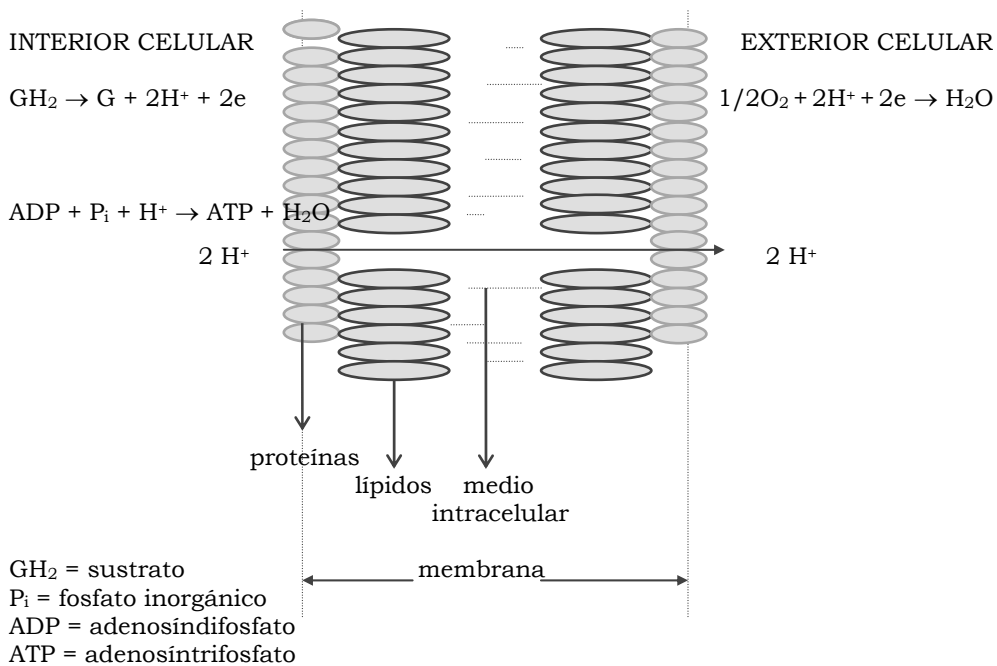


Figura 4. Representación de una interfase bioelectroquímica doble.

Es posible estudiar electroquímicamente, por ejemplo, reacciones antígeno-anticuerpo (inmunológicas). El antígeno se adsorbe electroquímicamente sobre un electrodo metálico y luego se sumerge en una disolución electrolítica que contiene el anticuerpo. El cambio del espesor de la película indica la extensión de la reacción inmunológica. Para su estudio existen sensores electroquímicos basados en principios biológicos que se originan en los siguientes procesos:

* *transporte de iones a través de membranas* mediante sustancias denominadas *ionósfers* o portadores de iones. Este proceso origina una diferencia de potencial a través de la membrana que permite su uso para construir electrodos selectivos al ion transportado, como por ejemplo, Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} .

* *reacciones enzimáticas* que dan lugar a la formación o consumo de productos que son activos para un electrodo o membrana. Se producen comercialmente electrodos para glucosa y otros azúcares, ácido úrico, α -amilasa, L-lisina, L-lactato, D-lactato, alcohol etílico, alcohol metílico, etc.

3. ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LA GENERACIÓN DE ENERGÍA DEL FUTURO

Los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) contienen energía química almacenada, la cual puede ser liberada por oxidación parcial o total en una máquina de combustión interna. Estos combustibles son producidos por acción de la radiación solar, altas temperaturas y presiones en capas internas de la corteza terrestre, en épocas pasadas. A medida que los combustibles fósiles se agotaban, los esfuerzos en generación de energía fueron satisfechos a través de la energía de la fusión atómica. Sin embargo, las legislaciones internacionales con respecto a la utilización de este tipo de energía determinaron que no fuera posible la proyección de su utilización en el futuro debido a la consecuencias ambientales de la misma. De esta manera se comenzó a trabajar en otro tipo de conversores no convencionales de energía como los de energía solar, hídrica, eólica o híbridos, que entre los últimos tenemos el problema de la variabilidad de su eficiencia. Sin embargo, las limitaciones debidas a los efectos climáticos de los cuales dependen, los hicieron quedar algo desplazados en los últimos años. Además, la potencia eléctrica generada debe ser transportada a lo largo de grandes distancias de la fuente al usuario. La energía mecánica en cualquiera de sus formas no puede ser transportada, por lo que lamentablemente la energía eléctrica, al ser enviada a grandes distancias, sufre grandes caídas de potencial debido a la resistencia del cableado. En este sentido entra en acción la *conversión electroquímica de energía*, tanto la proveniente de *pilas* (o *baterías*), la de *celdas de combustible*, la de *celdas fotoelectroquímicas* y las *fotovoltaicas*. El funcionamiento de las dos primeras responde a los dispositivos que son los que aparecen de la unión de dos sistemas de electrodo de posibilidad diferente de electrorreducción, o electrooxidación, es decir los *pares galvánicos*.

En cuanto a las baterías o las células fotoelectroquímicas, el problema de ellas radica en la contaminación ya que las baterías estables y generadoras de altas diferencias de potencial manejan especies que contienen metales pesados. Las celdas a combustible son las que establecen la destrucción completa de un combustible (hidrógeno, sustancias orgánicas simples) por medio de una electrooxidación, la cual ocurre a expensas de una electrorreducción como por ejemplo la del oxígeno del aire originando agua. Estos dispositivos tienen grandes ventajas debido a que la energía eléctrica se produce por conversión directa de energía química en electricidad, sin tener que convertir la energía mediante etapas intermedias, usando dispositivos móviles, ruidosos y contaminantes. El combustible de elección resulta ser el hidrógeno ya que el producto es agua potable.

4. DESCRIPCIÓN DE LOS TRES SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS MÁS COMUNES

A continuación se pasan a describir las características de los tres sistemas electroquímicos que se discutirán en este curso de Electroquímica Fundamental:

- generadores de energía (pares galvánicos)
- transformadores de sustancia (sistemas electrolíticos)
- corrosión (sistemas autodestructores)

4.1. GENERADORES DE ENERGÍA (PARES GALVÁNICOS)

Estos dispositivos se crean como consecuencia de las reacciones electroquímicas espontáneas en una interfase o electrodo. En este caso la naturaleza de las sustancias va cambiando con el avance de la reacción hasta que se llega a una situación en la que no se producen cambios significativos en el proceso. Como todo sistema electroquímico requiere de por lo menos dos interfases o electrodos; en una de ellas tendrá lugar una reacción de electroreducción y en la otra una de electrooxidación. Podemos representar esquemáticamente el sistema como:

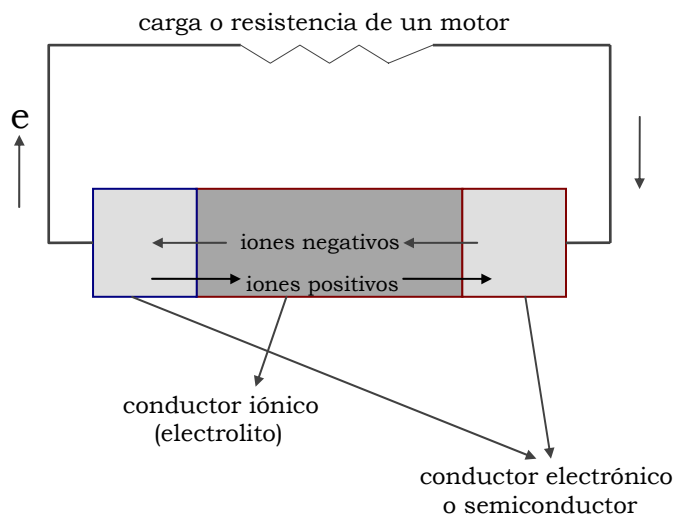


Figura 5. Representación de un sistema generador de energía (par galvánico).

Como podemos observar en la Fig. 5, un conductor electrónico será fuente de electrones y el otro sumidero, por lo que en el primero tendremos una reacción de electroreducción y en el segundo una de electrooxidación. El electrodo en el que tiene lugar una reacción de electroreducción se llama *cátodo* y en el que tiene lugar una reacción de electrooxidación se llama *ánodo*.¹⁷ Como en el primero tenemos un sistema fuente de electrones, los mismos son perdidos constantemente por el electrodo adquiriendo el mismo una polaridad positiva. Por el contrario, el sumidero de electrones al recibir simultáneamente la misma corriente de electrones, va adquiriendo una polaridad negativa. La Fig. 6 (pág. siguiente) muestra entonces la representación simplificada del sistema par galvánico con la reacción que corresponde en cada caso.

En la Fig. 6a se observa el proceso de electrooxidación que tiene lugar espontáneamente cuando el catión A^{+Z} cede electrones al conductor electrónico, cargándolo negativamente, formando una especie $B^{+(Z+1)}$ de mayor número de oxidación. La *reacción* de electrooxidación se conoce como *anódica* ya que tiene lugar en un ánodo. Por otro lado, en la Fig. 6b se observa la situación contraria puesto que la reacción que tiene lugar espontáneamente es la electroreducción de la especie C^{+Z} a $D^{+(Z-1)}$, provocando la aparición de una fuente de electrones (*cátodo*). La *reacción* electroquímica asociada con la aparición de especies de menor número de oxidación se conoce como *catódica*.

17. Faraday creó estas denominaciones por los nombres de sus hijas Catherine y Anne.

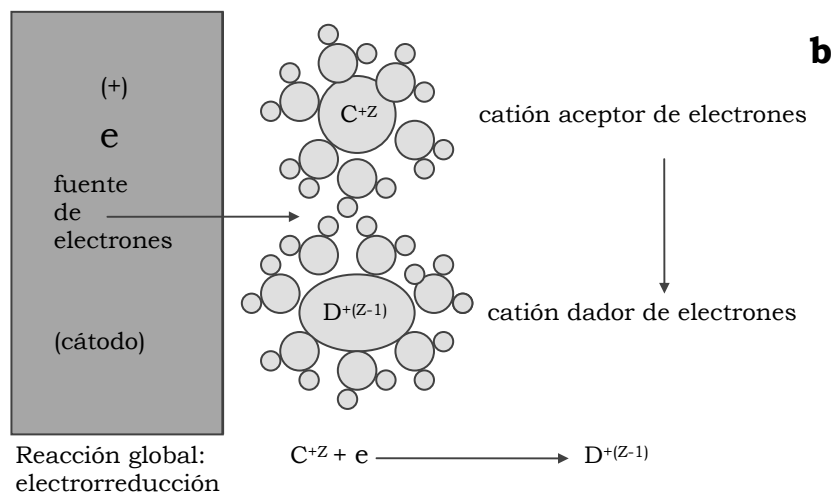
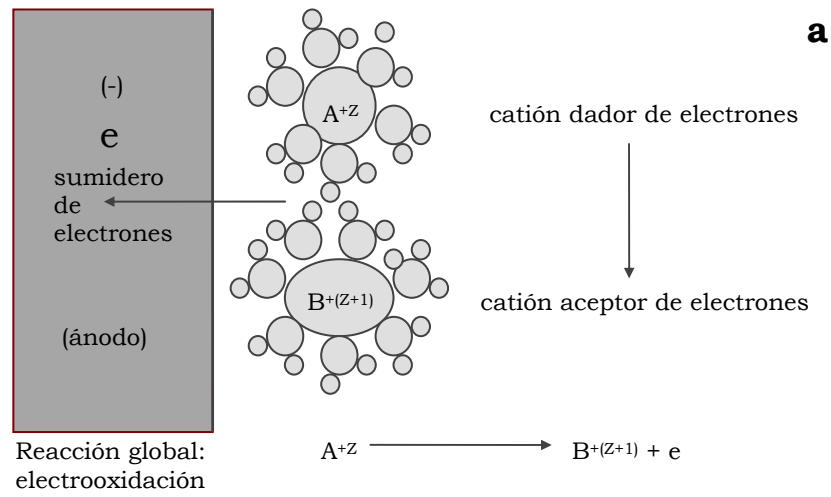


Figura 6. Representación de las reacciones de electrooxidación y electroreducción en el ánodo y cátodo, respectivamente, de un sistema generador de energía (par galvánico).

Es de hacer notar que el transporte de cargas eléctricas en los conductores externos (cables) tiene lugar por medio de electrones y en los conductores internos (electrolito o conductor iónico) es por medio de iones, coloides o dipolos permanentes dependiendo de las condiciones experimentales.

En un sistema tipo par galvánico o productor de energía las transformaciones químicas por medio de las reacciones de electroreducción/oxidación en las interfaces producen un flujo de electrones utilizables para su uso externo. La energía química (cinética molecular e interna constituyente) almacenada en las especies de reacción se convierte directamente en energía eléctrica aprovechable en la resistencia del motor externo. **Ejemplo:** la pila de litio que se compra comúnmente (Fig. 7, pág. siguiente).

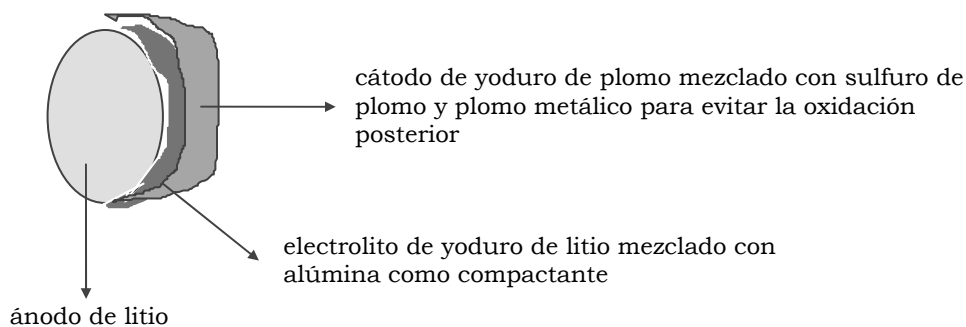


Figura 7. Representación de una pila de litio.

En este caso, las reacciones de electroreducción/oxidación son las siguientes:



La diferencia de potencial lograda para ese caso es de 2.0 V en condiciones de operación inicial.

4.2. TRANSFORMADORES DE SUSTANCIA (SISTEMAS ELECTROLÍTICOS)

Cuando dos electrodos o dos interfases se reúnen mediante un suministro externo de potencia continua (fuente de poder de alimentación continua) es posible que tanto un electrodo como el otro puedan transformarse en otras especies químicas por reacciones de electroreducción o electrooxidación. Para uno u otro caso, la definición del tipo (anódica o catódica) y naturaleza (las especies que reaccionan y los productos formados) de las reacciones quedarán establecidas por el potencial aplicado entre los conectores a los electrodos. Este sistema se conoce como *transformador de sustancia* o *electrolizador* y el proceso se conoce como *electrólisis*. Podemos representar el sistema como:

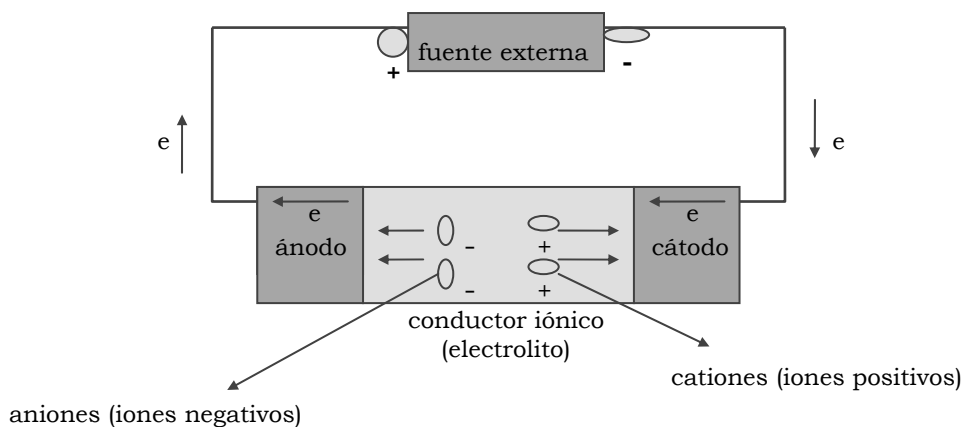


Figura 8. Representación de un sistema transformador de sustancia (electrolizador).

La diferencia sustancial con el sistema electroquímico anterior es que aquí los procesos no transcurren espontáneamente, sino que se provocan por medio de una fuente externa.

Como podemos observar en la Fig. 8 (pág. anterior), un conductor electrónico será fuente de electrones y el otro sumidero. El electrodo en el que tiene lugar una reacción de electrorreducción (*cátodo*) para el caso de un electrolizador deja de ser un polo positivo, ya que la fuente de electrones no es desde el electrolito (conexión interna) sino desde la fuente de poder (conexión externa), y así quedará cargado negativamente. En cambio, en el electrodo donde transcurre la reacción de electrooxidación (*ánodo*) la fuente provoca una pérdida de electrones, por lo que quedará cargado positivamente.

Las siguientes figuras muestran entonces la representación simplificada del sistema electrolizador con las reacciones que corresponden en cada caso. En la Fig. 9a se representa la reacción anódica donde se observa que la pérdida de electrones provocada por la fuente externa establece en el electrodo una reacción de electrooxidación sirviendo de salida de electrones (sumidero). La representación es similar al sistema anterior pero las polaridades serán opuestas.

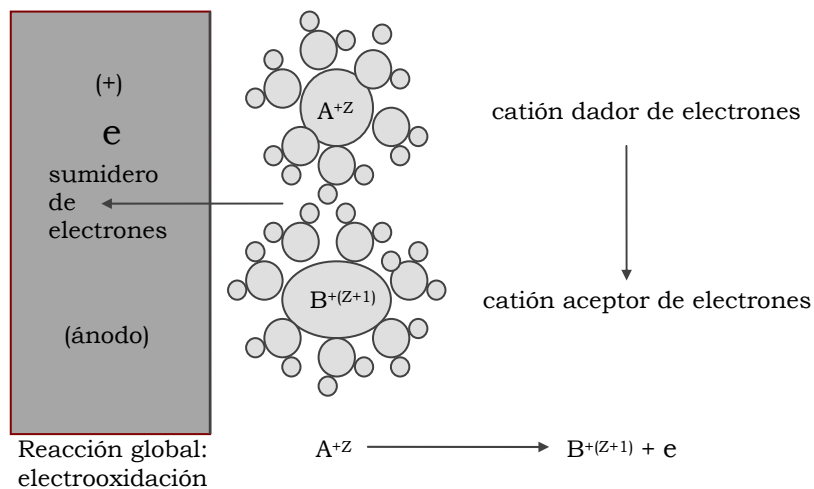


Figura 9a. Representación de las reacciones de electrooxidación en el ánodo de un sistema productor de sustancia (electrolizador).

Por otro lado, en el caso del cátodo, la fuente de poder establece un flujo de electrones hacia el seno del metal provocando en la disolución electrolítica una reacción de electrorreducción. Esto hace que el conductor electrónico quede polarizado negativamente y las especies en el electrolito sufran una transformación química a partir de la reacción de electrorreducción inducida por la fuente. La Fig. 9b (pág. siguiente) muestra lo explicado anteriormente mediante un esquema y la reacción electroquímica global.

Un sistema electrolizador se puede utilizar para producir sustancias nuevas por medio de la fuente de poder. Si se estudia el conjunto de las dos interfaces constituidas por la reunión del conductor electrónico o semiconductor y el conductor iónico (electrolito), el flujo de salida de electrones en un conector iguala al flujo de entrada en el otro. Entonces, en una celda electrolítica se puede llevar a cabo una

reacción que no involucre una transferencia neta total de electrones pero si que se produzcan sustancias nuevas. **Ejemplo:** Celda de producción industrial de cloro e hidróxido de sodio (soda) bajo operación continua.

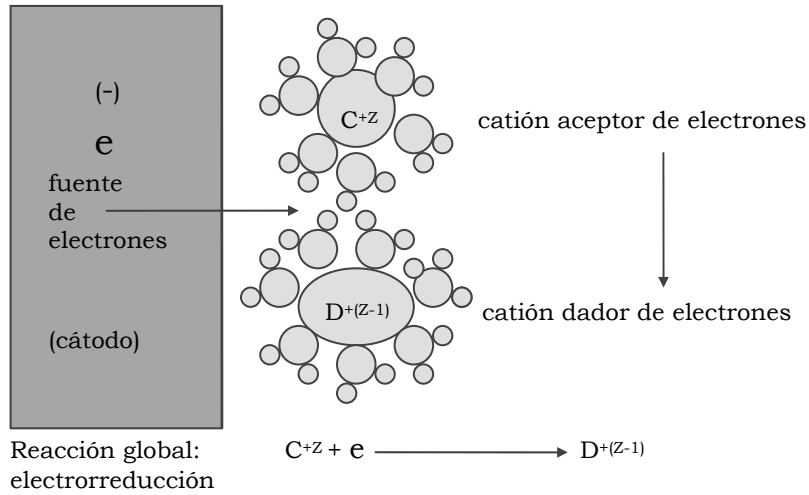


Figura 9b. Representación de las reacciones de electroreducción en el cátodo de un sistema productor de sustancia (electrolizador).

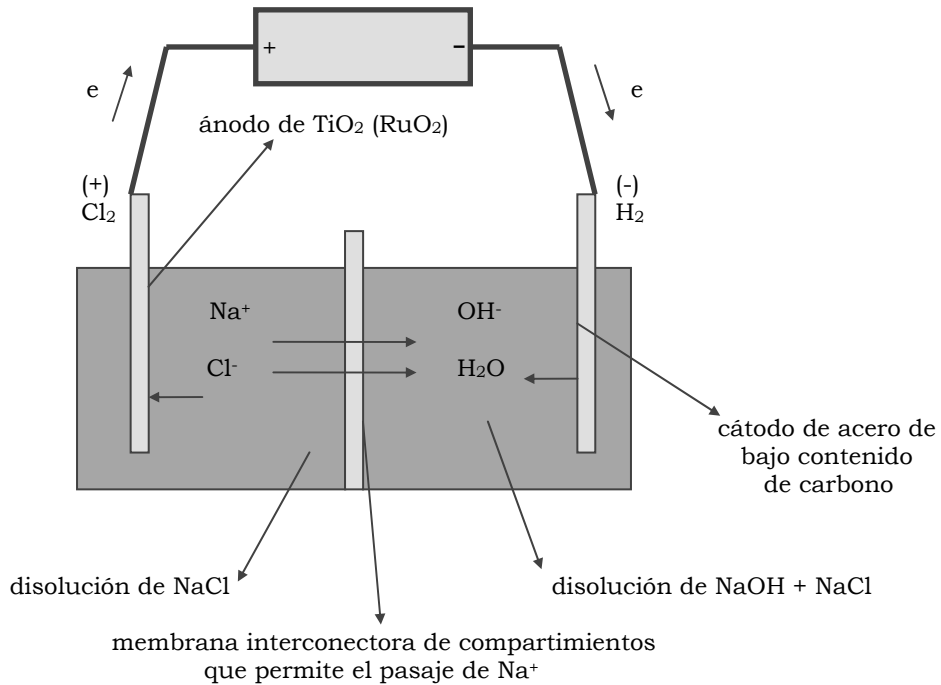


Figura 10. Representación del sistema de producción industrial de cloro (anódico) y soda (catódico).

Las reacciones electroquímicas que representan el productor cloro-soda son:



4.3. CORROSIÓN (SISTEMAS AUTODESTRUCTORES)

Este tipo de sistemas electroquímicos presenta una situación diferente a las anteriores puesto que las interfaces en cuestión ya no son piezas de material inicialmente separadas en el espacio. En este caso, los dos conductores electrónicos son dos áreas de un mismo trozo de metal en contacto con el conductor iónico, en la que simultáneamente se dan una reacción de electroreducción y una de electrooxidación. Sin embargo, no solamente resulta nuevo este tipo de sistemas por tener las dos reacciones transcurriendo sobre el mismo metal sino porque las mismas pueden cambiar de localización en el transcurso de ellas. Así, es que podríamos representar a la sistema de corrosión como:

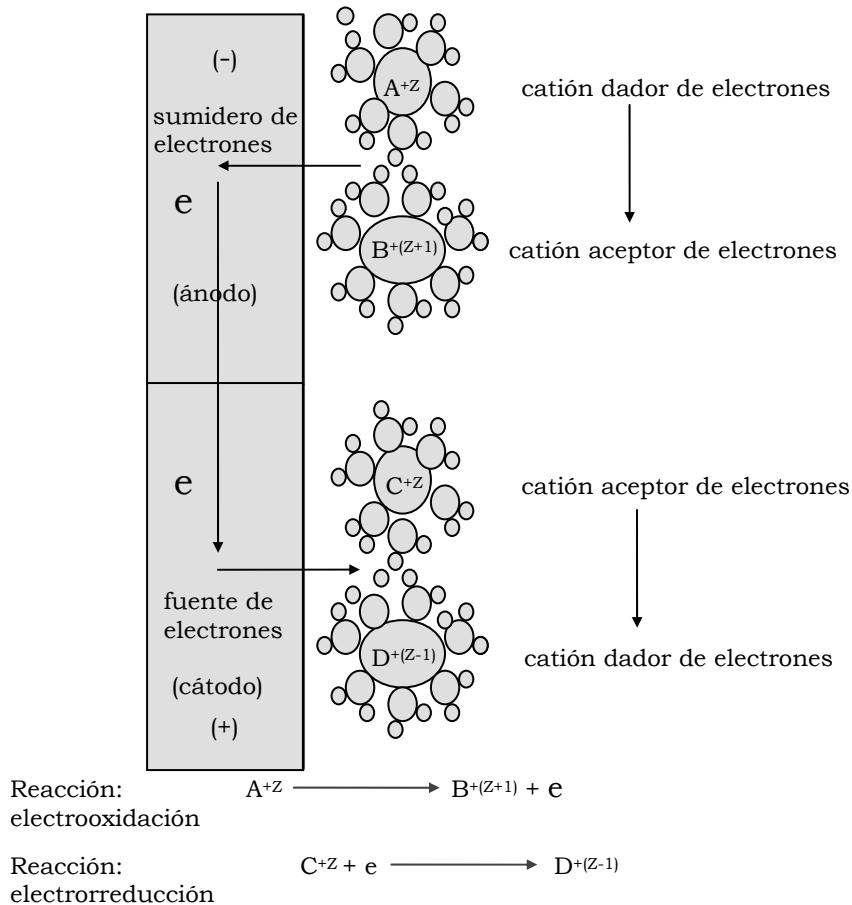
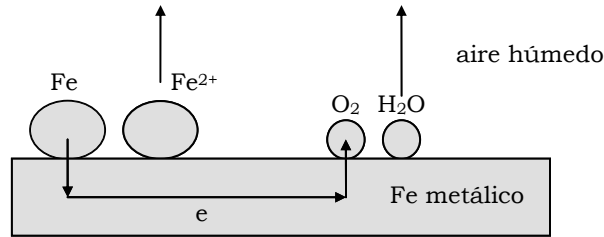


Figura 11. Representación de las reacciones de electrooxidación y electroreducción en un sistema corrosivo (autodestructor).

La especie dadora de electrones (A^{+Z}) establece un suministro continuo de los mismos al material que será corroído produciendo especiesceptoras de electrones ($B^{+(Z+1)}$), reacción de electrooxidación. Esos electrones comienzan a circular por el material alcanzando otra posición en la que una especie nueva aceptora de electrones (C^{+Z}) podrá tomarlos y disminuir su número de oxidación a través de una reacción de electrorreducción para dar una nueva especie $D^{+(Z-1)}$. Para que este sistema pueda comprenderse fácilmente apelaremos a ejemplos.

Ejemplo 1: Supongamos que el material a corroerse es hierro y el mismo se encuentra en una atmósfera húmeda de pH neutro-ácido, caso típico de la corrosión de herramientas en un ambiente industrial (no marino).

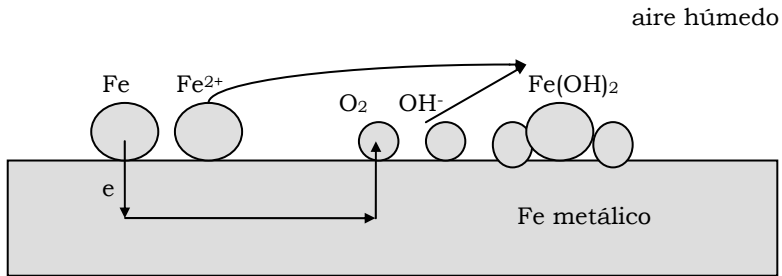


Las reacciones electroquímicas globales que tienen lugar en este caso son:



Notar que en este caso se indica la localización de los electrones en el hierro tanto para la reacción de electrooxidación como para la de electrorreducción.

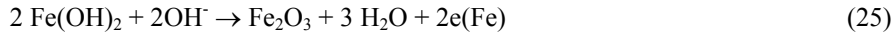
Ejemplo 2: Si en cambio el hierro se encuentra en una atmósfera húmeda de pH neutro-alkalino, caso típico de la corrosión de herramientas y tractores en un ambiente agrícola (no marino).



Las reacciones electroquímicas globales que tienen lugar en este caso son:

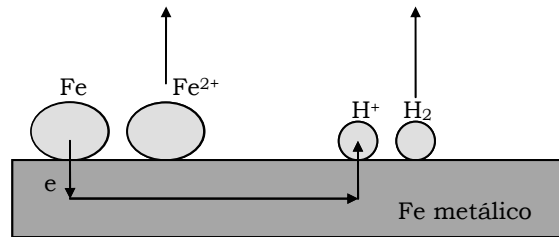


Posteriormente el proceso de electrooxidación avanza a expensas del mismo oxígeno del aire generando especies de mayor número de oxidación.



Como el volumen de estos óxidos es mayor que el del propio metal se produce una rotura de la red metálica y se empiezan a originar grietas por las cuales el oxígeno sigue ejerciendo su acción corrosiva hasta que el material se despedaza.

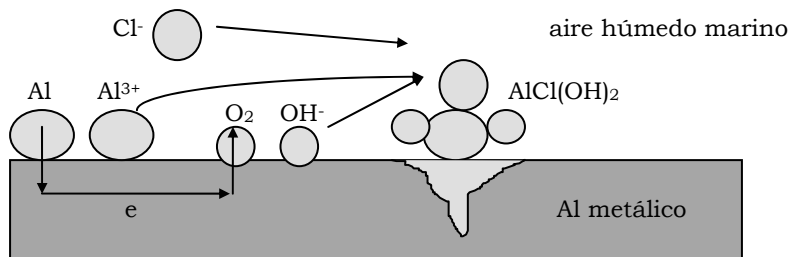
Ejemplo 3: Supongamos que el hierro se encuentra en una atmósfera húmeda de pH ácido, atmósfera industrial interna. En este caso el proceso corrosivo tendrá lugar de la siguiente manera:



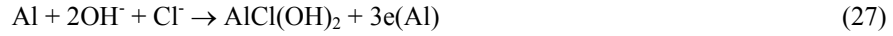
Las reacciones electroquímicas son para este caso:



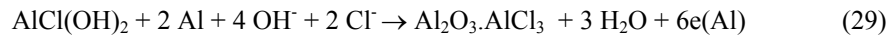
Ejemplo 4: Por el contrario, en una atmósfera marina la corrosión de los materiales se encuentra gobernada por la presencia de iones halógeno los cuales forman especies complejas constituidas por halógenos e iones hidroxilo. Posteriormente debido a la baja difusividad superficial de estas especies el proceso continuará internamente formando huecos y poros que permiten la corrosión en la profundidad del material. En este caso, la corrosión se vuelve localizada y será posible ver los huecos corroídos separados entre sí por el metal sin corroer.



Las reacciones electroquímicas globales que tienen lugar en este caso son:



Posteriormente el proceso de electrooxidación avanza utilizando el mismo oxígeno del aire generando especies de mayor número de oxidación en la misma región provocando el origen del poro.



DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

1. INTRODUCCIÓN

EL ORIGEN DE UNA INTERFASE PARA SU DEFINICIÓN POSTERIOR COMO *ELECTRODO* o *interfase electrificada*, es un problema físico más que químico pues en ello están involucrados mayormente procesos de naturaleza eléctrica. Sin embargo, luego de la ocurrencia de estos últimos, los cambios químicos consecuentes pueden pasar a ser dominantes en la formación de la interfase electrificada. La región de la fase en contacto directo con la interfase mantiene a su vez diferentes propiedades a las del seno de ella misma, en este caso, esa pequeña región tiene también diferentes características dependiendo de la fase original. Si la fase en cuestión es un conductor electrónico (metal), el arreglo espacial de los iones positivos y de sus electrones de valencia queda definido por el grupo o el período al cual pertenece en la *Tabla periódica de los elementos*. Podemos considerar a la Tabla –por simplicidad– como un reticulado periódico tridimensional de iones positivos y un conjunto de electrones móviles, pertenecientes a ese conjunto, los cuales cambian de posición según la masa de estas especies. Por otro lado, es posible también explicar a la distribución de electrones por medio de la *teoría de la nube electrónica fluctuante*, donde las especies atómicas más cercanas a la interfase presentan una separación de cargas originando iones positivos con número de oxidación no entero y electrones por fuera de su corteza con el mismo valor absoluto de carga que la antepone. La distribución espacial de esos iones depende de la naturaleza del metal y de su rugosidad superficial. En la mayoría de los casos la región involucrada desde el conductor electrónico no excede nunca las decenas o centenas del nm. Para la región de la interfase que queda comprendida del lado de la disolución electrolítica (conductor iónico) la situación es más compleja puesto que los iones y el disolvente adquieren estructuras asociadas muy diversas. Las mismas varían según el tipo de disolvente involucrado, la naturaleza del ion del medio electrolítico, el grado de solvatación iónico, la concentración de los mismos, la temperatura, etc. La reunión de la *interfase electrificada* junto con las porciones de las fases adyacentes establece lo que se llama una *doble capa electroquímica* (Fig. 12, pág. siguiente).

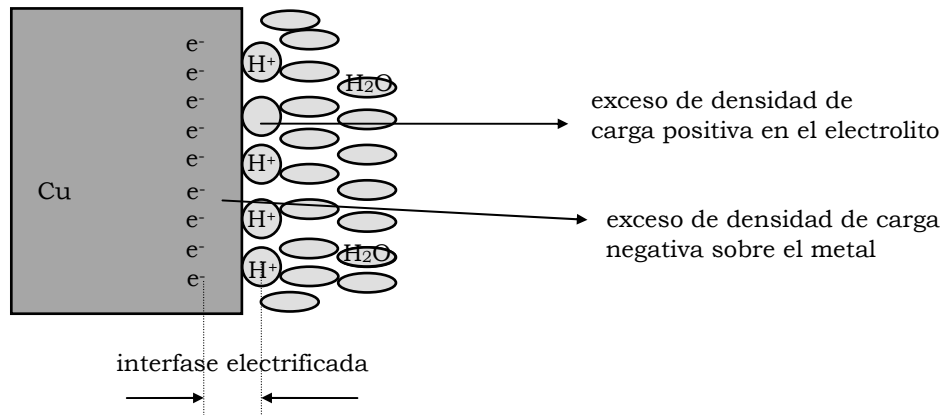


Figura 12. Representación de una interfase electrificada de cobre metálico, agua ionizada.

Esta separación de cargas en la interfase es la que da origen a una diferencia de potencial, siendo las fuerzas eléctricas las que operan principalmente en el metal y las químicas en la disolución electrolítica. Aún cuando esta diferencia de potencial no es grande (*ca.* 100 mV), las dimensiones de la interfase son pequeñas (*ca.* 1 nm), por lo que la intensidad del campo eléctrico es enormemente grande (*ca.* 10^8 V/cm). El estudio de los efectos de este campo intenso sobre las reacciones de electrodo y de superficie, y la distribución espacial de partículas en una interfase es, en cierto sentido, la esencia de la Electroquímica.

2. FUERZAS QUE DAN ORIGEN A LA INTERFASE ELECTRIFICADA

La ordenación de las partículas en un medio depende de las fuerzas que operen sobre ellas. Puesto que cerca de los límites entre fases existen fuerzas nuevas, también se presentará la tendencia a que surjan nuevas estructuras. La ordenación de las partículas en una interfase es un compromiso entre las estructuras que demandan ambas fases. Por ejemplo, un cierto conductor electrónico tratará de que los dipolos, iones y moléculas de disolvente de un electrolito se agrupen de cierta manera con una orientación media en el tiempo. La disolución electrolítica, en cambio, demandará otra distribución de partículas sobre el conductor metálico. Del compromiso de esas fuerzas contradictorias surgen estructuras que son las correspondientes a la interfase. Este tipo de ordenación diferente en la interfase implica una violación a la *condición de electroneutralidad*, dando origen a una *interfase electrificada*.

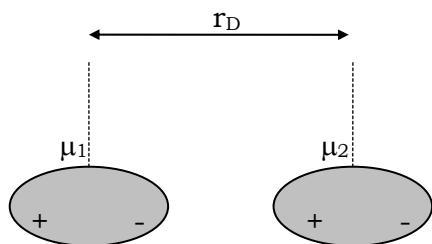
Las *fuerzas* que dominan en la formación de una interfase, así como en la doble capa, son de naturaleza variada. Entre ellas las más importantes son las eléctricas (*fuerzas de imagen*) y químicas, pero las de *van der Waals* también son influyentes.

2.1. FUERZAS DE VAN DER WAALS

Se reúnen con ese nombre a todas las fuerzas de corto alcance que dependen inversamente con la sexta potencia de la distancia de separación entre las partículas.¹

1. Johannes van der Waals (1837-1923), físico teórico de singular importancia, había sido docente de primaria y secundaria antes de establecer la ley de continuidad de los estados

El disolvente más comúnmente utilizado en Electroquímica es el agua. El agua es un dipolo y como tal es capaz de provocar separación de cargas en moléculas con momento dipolar permanente. Así es posible que se originen fuerzas del tipo dipolo permanente–dipolo permanente (*fuerzas de Keeson*), dipolo permanente–dipolo inducido (*fuerzas de Debye*) y dipolo instantáneo–dipolo instantáneo inducido (*fuerzas de dispersión de London*).² La dependencia de ellas con la distancia entre las partículas es diferente y se origina por la naturaleza de cada una de ellas. En las *fuerzas de Keeson*, la energía (E_K) es directamente proporcional al producto de los momentos dipolares e inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre los dipolos.



Así, la ley de Keeson establece una dependencia simple entre los momentos dipolares (μ_i) con una constante (k_K) que depende de la naturaleza del disolvente, la cual es independiente de la temperatura absoluta (T).

$$E_K = k_K \mu_1 \mu_2 / T r_D^6 \quad (1)$$

Las *fuerzas de Debye* son importantes en moléculas grandes polares o mezclas de disolventes polares y no polares. La magnitud de la energía correspondiente (E_D) es directamente proporcional al producto del momento dipolar del dipolo permanente (μ), el factor de polarizabilidad del dipolo inducido (α), e inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre los dipolos.

$$E_D = k_D \mu \alpha / T r_D^6 \quad (2)$$

Todos los átomos y moléculas aún los perfectamente simétricos, poseen momento dipolar instantáneo, o sea que según la variación temporal de la distribución espacial de carga electrónica se obtendrá un momento dipolar finito en un instante dado, pero su promedio en el tiempo será nulo. En el momento que el dipolo instantáneo se acerque a otro dipolo, le inducirá a este último una separación de exceso de carga a su vecino originando una fuerza atractiva conocida como de London. Esta energía de atracción será:

$$E_L = k_L \alpha_1 \alpha_2 / T r_D^6 \quad (3)$$

donde: α_i serán las polarizabilidades de ambas especies dipolares instantáneas, y k_L una constante de proporcionalidad que depende de la naturaleza de las particu-

gaseoso y líquido en su tesis de graduación (1873), y siguió después con logros parecidos. Fue el quinto físico holandés en ganar un premio Nobel (1910).

2. Willem Keeson y Pieter Debye eran también holandeses. Debye (1884-1966) trabajó también en Alemania, Suiza y Estados Unidos; se doctoró en física (1908) y obtuvo el premio Nobel de química (1936). Fritz London (1900-1954) era alemán y en 1933 emigró a Inglaterra y luego a Estados Unidos; hizo aportes decisivos aplicando la teoría de los cuanta a la química; en 1930 su interpretación mecano-cuántica de las fuerzas intramoleculares de van der Waals hizo que se las llamara “fuerzas de London”.

las y el tipo de disolvente. Existen otras fuerzas similares a las de London pero que dependen de la doceava potencia de la distancia de separación de las partículas, por lo que no las tendremos en cuenta en este tratado.

2.2. FUERZAS DE IMAGEN

Cuando una carga se aproxima a una fase induce sobre su superficie una carga igual y opuesta en signo. El cálculo de la distribución de carga superficial es complicado por lo complejo de la descripción de una fase, por lo que generalmente se recurre al artificio del *espejo electrostático*. Por medio de él se considera que la carga inducida será puntual y de igual magnitud, pero de signo opuesto a la que se aproxima a la fase en cuestión. La carga o el dipolo inducidos se encontrarán, entonces, a la misma distancia respecto del límite de la fase de la que se encuentra la carga incidente del otro lado.

El alumno puede tomar como ejercicio el análisis de los efectos del acercamiento de una molécula de agua al metal.

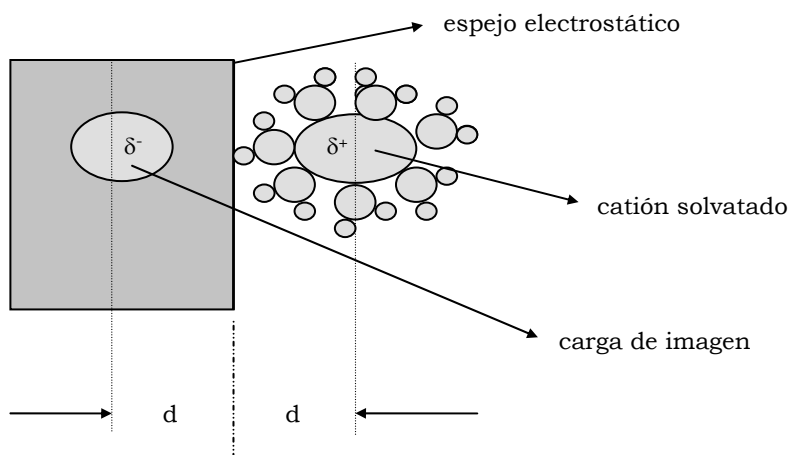


Figura 13. Representación de las fuerzas de imagen a través del efecto del acercamiento de una partícula de la disolución cargada positivamente sobre la superficie metálica.

2.3. FUERZAS QUÍMICAS

Existe otra categoría de fuerzas que induce no sólo a la adsorción de especies sobre la superficie del metal, sino también a la formación de enlaces químicos entre ellas y el conductor electrónico. En este caso, el efecto será dependiente de la naturaleza de las especies en el electrolito, su actividad superficial y la energía libre correspondiente al proceso involucrado.

Debido a la complejidad del arreglo físico del electrolito del lado de la interfase, surgieron una serie de teorías que fueron capaces de racionalizar la formación de una doble capa electroquímica. Entre ellas, la **teoría de la doble capa compacta** de Helmholtz, la **teoría de la doble capa difusa** de Gouy y Chapman, la **teoría de Stern** y la **teoría de Bockris-Devanathan-Müller**.

Este último modelo resume los conceptos de los anteriores haciendo al mismo comprensible y bastante cercano a la realidad.

La Fig. 14 muestra el modelo propuesto por Bockris, Devanathan y Müller a principios de la década del '70 para explicar el arreglo preferencial de partículas en las cercanías de la superficie del electrodo, la adsorción de iones no solvatados y dipolos, por un lado, y la formación de una capa rígida de iones solvatados por el otro, la formación de la doble capa difusa, etc.

Los planos interior y exterior de Helmholtz (*IHP* y *OHP*) representan el lugar geométrico que une los iones adsorbidos por contacto y el de los iones solvatados, respectivamente. Generalmente los primeros son iones negativos ya que su tamaño es bastante grande y no presenta solvatación a excepción del ion fluoruro, el cual puede hidratarse con una o dos moléculas de agua en disoluciones diluidas. Al solvatare los iones, los mismos adquieren propiedades muy diferentes y debido a su tamaño, no puede adsorberse directamente sobre el electrodo sino que debe perder algunas moléculas de disolvente. En la figura se eliminaron, por simplicidad, las representaciones de las segundas capas de solvatación.

Cada uno de estos modelos puede ser racionalizado para explicar el comportamiento de la doble capa en condiciones de equilibrio o de variación de sus propiedades con el tiempo y las variables experimentales. Los mismos no forman parte de las metas de este curso introductorio, por lo que no realizaremos el tratamiento físico-matemático.

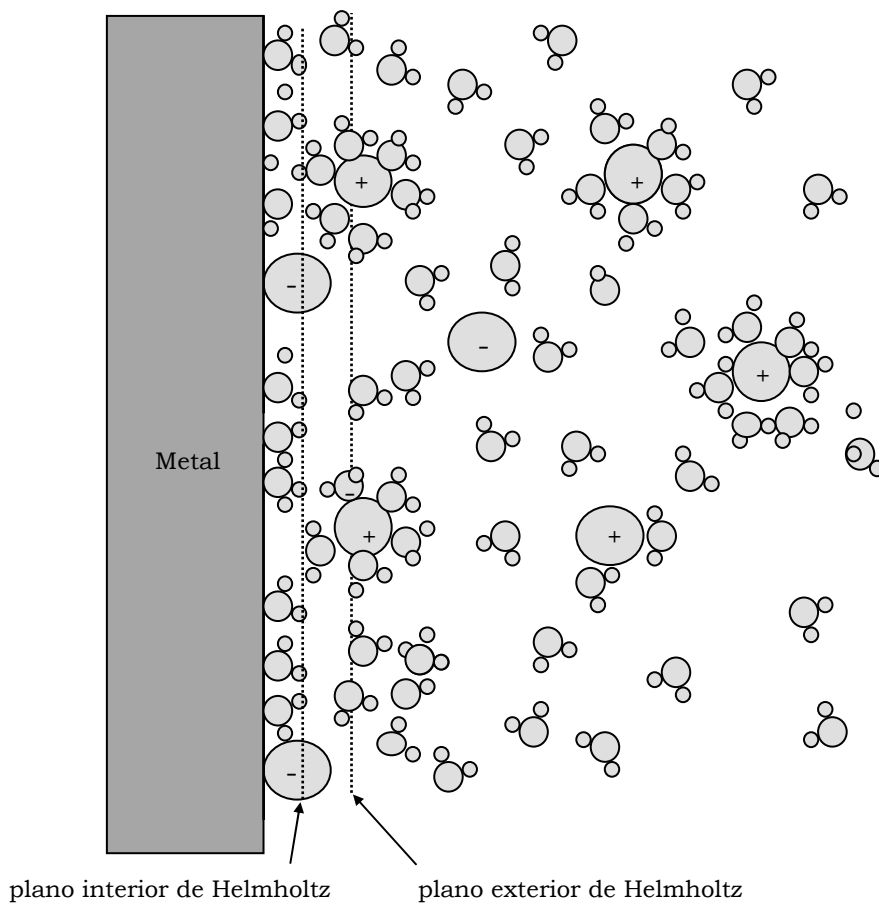


Figura 14. Representación del modelo de la doble capa de Bockris-Devanathan-Müller.

3. FENÓMENOS DE ADSORCIÓN

A consecuencia de las fuerzas químicas en la doble capa eléctrica, surgen fenómenos nuevos a nivel de la misma. La **adsorción** es un proceso en el que la interacción de una especie (**especie adsorbida**) y la superficie (**sustrato** o **adsorbente**) tiene lugar sin cambio de estado físico o químico entero. Por ejemplo, el monóxido de carbono es una sustancia simple que se adsorbe sobre la superficie de un metal noble (platino, paladio, rodio, etc.) sin transferencia de carga neta, solamente se da una donación de electrones σ desde la molécula al metal y una retrodonación de electrones desde los orbitales d del metal a los π^* de la molécula de monóxido de carbono. Sin embargo, este no es el ejemplo más común. Algunas especies, sobre todo iónicas o neutras de momento dipolar importante, experimentan un cambio de estado de oxidación, que por sobre todo es no entero. Este número fraccionario surge del fenómeno de adsorción en sí mismo, ya que no tenemos reacción química o electroquímica en el mismo. Por ejemplo, el anión sulfato se adsorbe con una transferencia parcial de carga de 1/4 de electrón hacia el metal, pero este proceso no se puede considerar una reacción electroquímica. De todas maneras, esto depende fuertemente de la naturaleza del metal, la composición del electrolito, la naturaleza y concentración de las especies adsorbibles, etc. Así, la adsorción del mismo anión (sulfato) sobre otro metal como el rodio es muy diferente, ya que la transferencia de electrones es neta y cercana a la unidad. En este caso, se puede decir que entre el sulfato y el rodio existe un verdadero enlace.

La **Química bidimensional** es muy diferente en algunos casos a la tridimensional puesto que para los primeros estadios del proceso existen limitaciones en los mecanismos de adsorción y de movimiento de las especies a nivel de la superficie. Además, el fenómeno de adsorción en una interfase electroquímica es mucho más complicado que para una interfase sólido/gas o sólido/vacío, puesto que dos variables se suman a la complejidad del sistema: por un lado el campo eléctrico de trabajo y por otro la existencia de una disolución electrolítica. Para cualquiera de estos sistemas debemos usar una forma diferente para medir o calcular o referirnos a la **concentración superficial** de la especie adsorbible. Se define como **exceso superficial** (Γ_i) al número de especies i en exceso por unidad de superficie real efectiva con respecto al seno de la disolución. Esta propiedad nos permite hacer referencia a la concentración de la especie de interés en una superficie. De esta manera, tendremos:

$$\Gamma_i = \int d(n_i/A) \quad (4)$$

Si la superficie de trabajo es constante durante la experiencia (no hay crecimiento de nuevas fases, disolución del electrodo, crecimiento de polímeros, etc.), la ecuación se resume en:

$$\Gamma_i = 1/A \int dn_i \quad (5)$$

Dado que la definición de exceso superficial considera una cantidad por encima de la que tiene la especie en el seno de la disolución, los límites de integración son los correspondientes al número de especies en la superficie (n_i) y en el seno de la disolución (n_i^0).

$$\Gamma_i = (n_i - n_i^0)/A \quad (6)$$

En el caso de que el área no sea constante, se requiere conocer la variación de la misma en el tiempo y su distribución a lo largo de la superficie.

En muchos casos el fenómeno de adsorción se da a nivel exclusivamente bidimensional y en un máximo de monocapa, es decir, como recubrimiento total de la superficie sin agregados de una especie sobre otra. Se define como **recubrimiento superficial** por la especie i en un electrodo (θ_i) a la relación entre el exceso superficial de especies adsorbidas medidas o calculadas en una condición definida con respecto al valor de saturación. Así:

$$\theta_i = \Gamma_i / \Gamma_i^s \quad (7)$$

Es importante hacer notar que el exceso superficial de saturación Γ_i^s no tiene relación alguna con el valor de la concentración de la especie en el seno de la disolución, n_i° .

El **recubrimiento superficial** en un electrodo θ_i es una propiedad dependiente de la naturaleza de las especies adsorbente y adsorbible, temperatura, presión, composición del electrolito (gas o vapor) y el potencial de electrodo. El tratamiento de la fenomenología de la adsorción puede realizarse de diferentes maneras, siendo la más común la derivada de la Termodinámica clásica. El planteo de la termodinámica del equilibrio a nivel de la doble capa permite llegar a expresiones en las que se vinculan las propiedades superficiales (θ_i) con las variables experimentales (T, E, p, etc.). Los procesos que transcurren a temperatura constante (*isotermas*) son de mucha aplicabilidad en Electroquímica, por lo que nos referiremos principalmente a ellos. A pesar de que la dependencia de θ_i con el potencial (E) es compleja, existen por lo menos 4 isotermas que permiten ajustar muchos resultados experimentales. La **isoterma de adsorción** más simple es la de Henry, y en ella tenemos la siguiente dependencia entre el exceso superficial y la concentración (o presión parcial) del adsorbible en el seno del electrolito:

$$\Gamma_i = a_i^\circ \exp(-\Delta \bar{G}_{\text{ads}}^\circ / RT) \quad (8)$$

donde: a_i° es la actividad de la especie adsorbible (o la presión parcial) en el seno del electrolito y $\Delta \bar{G}_{\text{ads}}^\circ$ es el cambio de energía libre de adsorción electroquímica en el estado tipo o normal. Este tipo de isotermas expresa una dependencia lineal entre la actividad y el exceso superficial para el adsorbible, independientemente de la superficie en cuestión o del estado inicial de la misma. En este caso se considera que $\Delta \bar{G}_{\text{ads}}^\circ$ es constante.

Sin embargo, pocas sustancias se ajustan a esta descripción. A principios de siglo el estadounidense Irving Langmuir estableció que la adsorción de una sustancia debería depender de la cantidad de sustancia inicialmente presente; propuso una ley según la cual debería existir un recubrimiento superficial en el que posteriores adsorciones deberían estar condicionadas a la cantidad de especie inicialmente presente.³ En este caso, un comportamiento langmuiriano considera que $\Delta \bar{G}_{\text{ads}}^\circ$ se mantiene constante a lo largo de la adsorción desde su valor inicial hasta la saturación, es decir que:

$$\theta_i / (1 - \theta_i) = a_i^\circ \exp(-\Delta \bar{G}_{\text{ads}}^\circ / RT) \quad (9)$$

3. Langmuir (1881-1957) se doctoró en Göttingen donde estudió con Nernst. Ganó el premio Nobel de Química en 1932 por sus descubrimientos e investigaciones en química de superficies.

Una de las suposiciones principales en la deducción de esta isoterma de adsorción es que las especies adsorbidas no interaccionan entre si o con la superficie, esto permite suponer que $\Delta \bar{G}_{\text{ads}}^{\circ}$ es constante. A pesar de ello son muy pocas las sustancias que cumplen con estos requisitos y en 1929 Frumkin estableció una ley de adsorción reversible para las sustancias que interaccionan entre sí atractiva o repulsivamente:

$$(\theta_i/1 - \theta_i) \exp(-g\theta_i) = a_i^{\circ} \exp(-\Delta \bar{G}_{\text{ads}}^{\circ}/RT) \quad (10)$$

El parámetro g se conoce como coeficiente de interacción lateral y posee valor negativo para especies superficiales que se atraen entre si (monóxido de carbono en platino), mientras que posee valor positivo para una interacción lateral repulsiva (acetileno sobre oro). El primer caso es favorable para la adsorción, mientras que el segundo es desfavorable. Es evidente que la *isoterma de Langmuir* es un proceso límite de la *isoterma de Frumkin* para $g = 0$ o recubrimientos superficiales despreciables ($\theta_i \rightarrow 0$).

Casi simultáneamente a estos estudios, se analizó el caso de la interfase electroquímica como un proceso heterogéneo, ya que microscópicamente hablando no es posible de ignorar que aún las superficies lisas poseen defectos superficiales (bordes, huecos, escalones, etc.). Temkin presentó un estudio equivalente al de Frumkin para superficies de electrodo regulares cristalinas y rugosas de metales nobles, en las que estudió la adsorción de especies simples. En esos trabajos se indicó que la energía superficial a recubrimiento nulo ($-\Delta \bar{G}_{\text{ads}}^{\circ}$) debía ser dependiente del tipo de sitio cristalino en cuestión. Físicamente hablando, no es lo mismo adsorber una sustancia en una *terrazza* (superficie plana y lisa infinita) que en un *escalón* (espacio tridimensional formado por dos terrazas finitas) o en una *esquina* (espacio tridimensional definido por la unión de tres terrazas). La proposición de Temkin involucra la siguiente relación:

$$\Delta \bar{G}_{\text{ads}} = \Delta \bar{G}_{\text{ads}}^{\circ} + r\theta_i \quad (11)$$

Se considera en este caso que la superficie es de naturaleza continua pero heterogénea, y que el tipo de heterogeneidad es equivalente en todo elemento de área diferencial ($d\bar{s}$) de la superficie. Se considera que la energía libre de adsorción electroquímica por cada elemento diferencial aumenta linealmente con el área s , siendo cada uno de ellos homogéneo. En cada uno de ellos se considera que se cumple la *isoterma de Langmuir* y que la integración de todos los $d\bar{s}$ nos llevan a la *isoterma de Temkin*. La integración de cada elemento diferencial de recubrimiento superficial $d\theta_i$ en cada elemento de área $d\bar{s}$, nos lleva a:

$$\theta_i = \int_0^1 \theta_i(s) d\bar{s} = RT/r \ln[1 + \alpha a_i^{\circ}/(1 + \alpha a_i^{\circ} \exp(-r/RT))] \quad (12)$$

donde: $\alpha \equiv \exp(-\Delta \bar{G}_{\text{ads}}^{\circ}/RT)$

Esta expresión puede simplificarse para el caso de recubrimientos medios, esto es, $0.20 < \theta_i < 0.80$, donde: $\alpha a_i^{\circ} \gg 1 \gg \alpha a_i^{\circ} \exp(-r/RT)$:

$$\theta_i = RT/r \ln (\alpha a_i^{\circ}) \quad (13)$$

En la Fig. 15 se muestra el perfil de la isoterma de Frumkin y su caso límite (comportamiento de Langmuir) para la adsorción de una sustancia simple sobre un metal noble a potencial eléctrico nulo.

La energía libre de adsorción tipo es mayormente una función del potencial eléctrico. En el modelo más simple, la adsorción de una especie neutra puede ser concebida como un reemplazamiento de un dieléctrico de constante dieléctrica (ϵ) grande como el disolvente, por uno de menor ϵ , como el adsorbible para un condensador de placas planas correspondiente a la doble capa del electrodo.

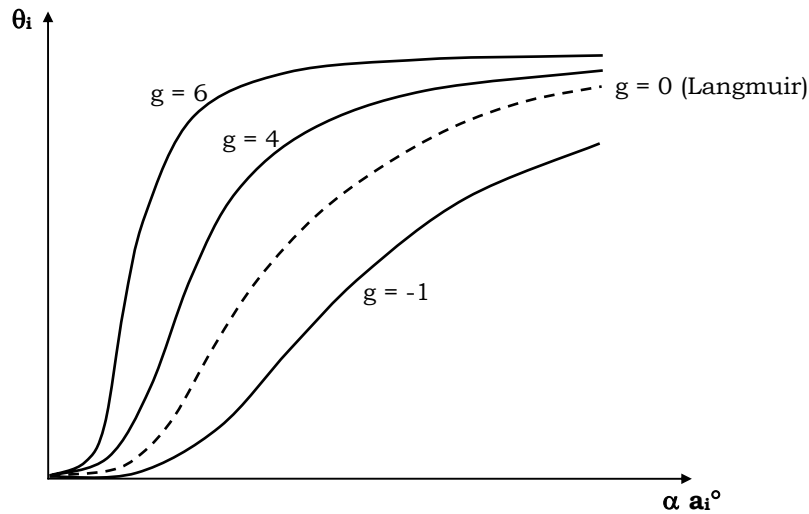


Figura 15. La isoterma de adsorción de Frumkin. Se indica en cada curva el valor del coeficiente de interacción lateral g .

4. ELECTROCAPILARIDAD

La **tensión superficial** en un electrodo (o superficie) es la fuerza que actúa en una unidad de longitud de la superficie en contra del aumento del área del electrodo. A partir de la ley de la tensión superficial de Laplace es posible obtener el coeficiente correspondiente y así evaluar las características interfaciales del electrodo.

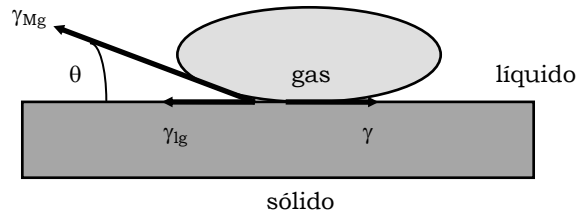


Figura 16. Tensión superficial entre un sólido, líquido o fase gaseosa, γ , γ_{ig} o γ_{Mg} en una superficie lisa. El ángulo de mojado se simboliza como θ .

La región en la interfase donde se produce el fenómeno de tensión superficial es muy pequeña, siendo de 0.1 a 0.3 nm para la interfase líquido-vapor. Bajo un tratamiento termodinámico elemental y considerando tres fases homogéneas en contacto, podemos derivar una expresión conocida como **Ecuación de Dupré** en la que el cambio de energía libre debido a la adsorción de un disolvente por unidad de área del metal (ΔG_{ads}) sobre un electrodo para potencial eléctrico nulo es igual a:

$$\Delta G_{\text{ads}} = (\gamma_{\text{Mg}} + \gamma_{\text{lg}} + \gamma) A \quad (14)$$

donde: γ_{Mg} es la tensión superficial de la interfase metal-gas (o vacío), γ_{lg} es la correspondiente a la interfase electrolito-gas (o vacío), γ es la que involucra a la interfase metal-electrolito y A es el área de la metafase.

Para encontrar una expresión que vincule la tensión superficial y las variables de las cuales depende podemos apelar a diferentes tratamientos, entre ellos la simplificación dada por la Termodinámica clásica vuelve a ser para este curso netamente descriptiva. Supongamos que la interfase electroquímica es considerada como una fase en sí misma de espesor pequeño h . La misma difiere de las otras que la definen en un exceso de trabajo que debe ser ejecutado y que acompaña a su formación; esto es el desarrollo de la tensión superficial. Si la longitud de la interfase es l , la fuerza que actúa sobre el rectángulo que define la superficie del electrodo no es simplemente el producto de la presión que ejerce la interfase sobre el electrodo o el electrolito, phl , sino $phl - \gamma l$ es decir considerando el esfuerzo de la tensión superficial a lo largo de la longitud de la interfase. Si el volumen de la interfase $V(s)$ se aumenta un $dV(s)$ por aumento del espesor de la interfase dh , entonces el área $A = V(s)/h$ aumentará en dA . El trabajo total involucrado en este proceso será:

$$W(s) = -pA dh + (-ph + \gamma) dA = -p dV(s) + \gamma dA \quad (15)$$

Dado que la naturaleza del trabajo mecánico es diferente del de expansión-compresión utilizado comúnmente en Termodinámica, deberemos usar una diferente expresión de la entalpía.

$$H(s) = U(s) + W(s) = U(s) - p V(s) + \gamma A \quad (16)$$

donde $U(s)$ es la energía interna de la interfase. La expresión general de Gibbs será entonces:

$$dG(s) = d[H(s) - TS(s)] \quad (17)$$

es decir que para varias partículas:

$$dG(s) = dU(s) - p dV(s) - V(s) dp + \gamma dA + A d\gamma - TdS(s) - S(s) dT + \sum_i \mu_i dn_i(s) + \sum_i n_i(s) d\mu_i \quad (18)$$

donde $n_i(s)$ es el número de moles de las especies presentes en la fase s ($i = 1 \dots n$) y μ_i son los potenciales químicos de las especies presentes en la interfase.

La expresión (18) es muy general para la descripción de la interfase en el equilibrio, pero debemos recordar que la ecuación de Gibbs-Dühem se encuentra siempre presente en estos tratamientos. En ella la variación total de las magnitudes termodinámicas con propiedades intensivas como presión, temperatura y potenciales químicos es nula (ver **Apéndice 1**).

$$-S(s) dT - V(s) dp + A d\gamma + \sum_i n_i(s) d\mu_i = 0 \quad (19)$$

reordenando:

$$d\gamma = S(s)/A dT + h dp - \sum_i n_i/A d\mu_i \quad (20)$$

Pero recordando la ecuación (6) podemos usar la siguiente expresión más representativa de una interfase para una concentración de especie i en el seno de la disolución nula: $n_i^0 = 0$.

$$d\gamma = S(s)/A dT + h dp - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (21)$$

La expresión (21) se conoce como **isoterma de adsorción de Gibbs**.⁴
Dos casos son interesantes de presentar:

1) Cuando se trabaja a presión y temperatura constantes, la expresión (21) se reduce a:

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (22)$$

es decir:

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d(\ln a_i^0) \quad (23)$$

En electrolitos diluidos, la actividad de la especie i se aproxima a la concentración por lo que:

$$d\gamma = - \sum_i (\Gamma_i/C_i^0) dC_i^0 \quad (24)$$

De la ecuación (24) se puede concluir que cuando el exceso superficial y la concentración en el seno de la disolución coinciden, no existe tensión superficial a presión y temperatura constantes (no hay adsorción).

2) Si las especies adsorbibles son cargadas, los potenciales químicos deberían sustituirse por los electroquímicos. Sin embargo, la ecuación de Gibbs-Dühem no es válida para campos eléctricos internos distintos de cero o potenciales externos variables (ver **Apéndice 2**).⁵

De acuerdo a lo expresado en el Apéndice, si se considera que no hay variación en el tiempo del potencial aplicado o movimiento de iones en todo momento, podemos suponer válida la ecuación de Gibbs-Dühem para Electroquímica. En este caso, se cumplirá que:

$$S dT - V dp + A d\gamma + \sum_i n_i d \bar{\mu}_i = 0 \quad (25)$$

donde $\bar{\mu}_i$ es el potencial electroquímico de la especie i en la interfase.

-
4. El físico matemático estadounidense Willard Gibbs (1839-1903) se formó en París, Berlín y Heidelberg; empezó como profesor en la universidad de Yale en 1871, donde publicó sus trabajos más importantes sobre análisis geométrico de la termodinámica de fluidos y superficies, y permaneció allí hasta su muerte.
 5. El francés Pierre Dühem (1861-1916), físico y filósofo de la ciencia, hizo importantes trabajos en termodinámica.

Trabajando a temperatura y presión constantes tendremos:

$$A d\gamma + \sum_i n_i d\bar{\mu}_i = 0 \quad (26)$$

Entonces (ver **Apéndice 2**):

$$d\gamma = - (q_M/A) d(\Psi + \Phi_i) - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (27)$$

donde q_M es la carga eléctrica en el metal, Ψ el potencial eléctrico externo y Φ_i el potencial eléctrico interno.

Como se considera a la disolución eléctricamente neutra, la densidad de carga en el metal será la suma de la densidad de carga a lo largo de todo el electrolito y se podrán usar indistintamente. La ecuación (27) se conoce como **ecuación de Gibbs-Lippmann**.⁶

La dependencia de la tensión superficial con el potencial se denomina **curva electrocapilar** puesto que muestra como se puede variar la tensión de la interfase al aplicar el potencial externo. Generalmente, la misma posee forma de parábola convexa como la que se muestra en la Fig. 17.

A partir de la curva electrocapilar podemos concluir que el valor de la tensión superficial depende de la naturaleza de los iones. Por ejemplo, para el caso de elec-

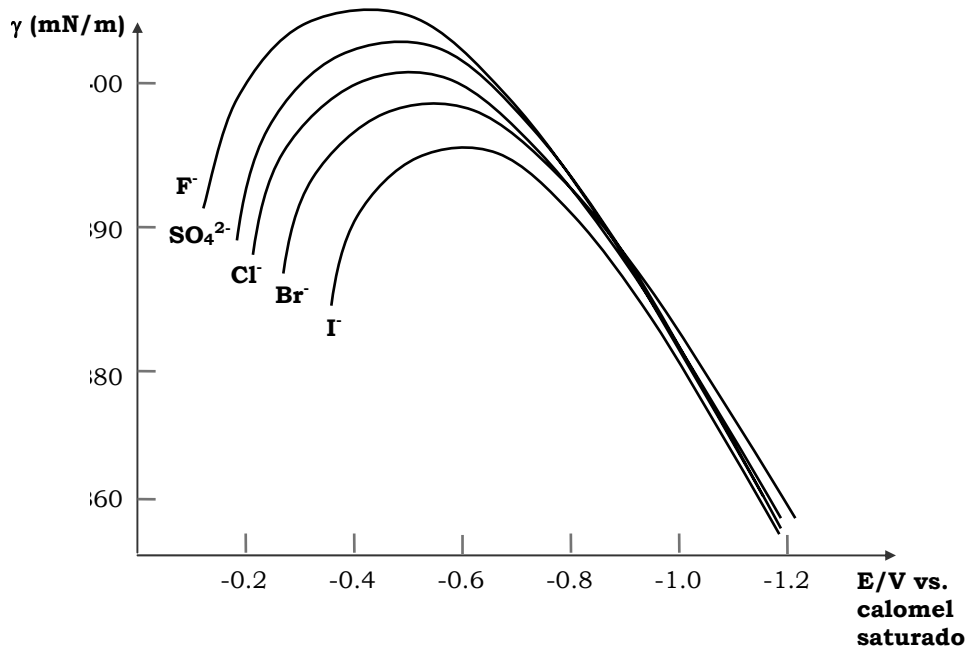


Figura 17. Variación de la tensión superficial con el potencial del electrodo de mercurio en disoluciones acuosas 0.10 M en KF, KCl, KBr, KI y K_2SO_4 a 20°C.

6. Gabriel Lippmann (1845-1921), nacido en Luxemburgo, enseñó matemática y física experimental en la Sorbonne desde 1886. Obtuvo el premio Nobel de Física en 1908 por su método de reproducción fotográfica de colores.

trolitos con diferente anión pero con igual catión (K^+) la rama derecha de la curva (potenciales decrecientes) es común a todas ellas. En este caso, la rama derecha de la curva muestra valores comunes de tensión superficial, lo que nos permite concluir que en esa región la dependencia de los valores se debe exclusivamente a los cationes, y la rama izquierda se encuentra dominada por los aniones. Además, cuando el ion es de mayor tamaño los valores de tensión superficial son menores, lo cual implica una menor presión interfacial para la película adsorbente y por lo tanto un menor mojado.

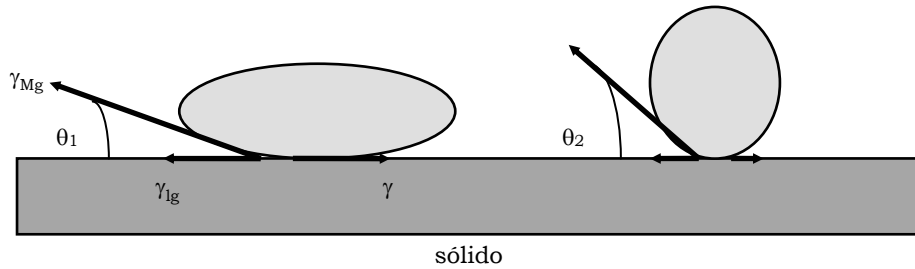


Figura 18. Tensión superficial entre un mismo sólido y diferentes líquidos. A la izquierda se muestra el mojado de la superficie por acción del agua y a la derecha por el mercurio.

Por supuesto que estas propiedades también dependen de la naturaleza del metal, existen metales **hidrófobos** (repelen a la disolución acuosa) y otros **hidrófilos** (pueden ser mojados fácilmente). Además, no es lo mismo la magnitud de la tensión interfacial para cualquier tipo de superficie, la misma depende de la rugosidad del metal y de la orientación cristalina de la superficie.

Por otro lado, la curva electrocapilar muestra un máximo que se desplaza a valores de potencial negativos, cuanto mayor es el tamaño del ion. Evidentemente, este máximo responde a la naturaleza, carga y concentración de las especies adsorbibles.

Supongamos que estamos trabajando a concentración constante de electrolito, la ecuación (27) se resume a:

$$d\gamma = - (q_M/A) d(\Psi + \Phi_i) \quad (28)$$

Simbolizando a la relación carga área como σ (densidad superficial de carga) y al potencial total del electrodo como E , tenemos la **ecuación de Lippmann**:

$$\sigma_M = - (\partial\gamma/\partial E)_{p,T,\mu_i} \quad (29)$$

De aquí vemos que el máximo de la curva electrocapilar responde al valor de potencial en que la densidad de carga en el metal es nula. A este potencial se lo conoce como **potencial de carga cero** (E_{pzc}) y es una propiedad característica de la interfase. El mismo depende de la naturaleza del metal (orientación cristalina, etc.), y del electrolito (disolvente, soluto, etc.), concentración del electrolito, temperatura y presión. La Tabla de la página siguiente muestra los valores de E_{pzc} para diferentes interfases. De aquí podemos concluir que cuanto más noble sea el metal, el potencial de carga cero se hace más positivo, y la superficie metálica adsorbe más fácilmente aniones (se adsorben a potenciales mayores que los de carga cero). El potencial de carga cero se define como aquél en el que la carga eléctrica en el metal es cero.

TABLA 1					
Potenciales de carga cero para diferentes interfases vs. calomel saturado					
METAL	ELECTROLITO	E_{pzc}/V	METAL	ELECTROLITO	E_{pzc}/V
Au(110)	NaF 5 mM	- 0.05	Pt(H)	H ₂ SO ₄ 0.025 mM	- 0.12
PbO ₂	H ₂ SO ₄ 5 mM	1.60	C(act)	H ₂ SO ₄ 5 mM + Na ₂ SO ₄ 0.5 M	- 0.17
Cu	NaOH 0.10 M	- 0.19	Fe	H ₂ SO ₄ 5 mM	- 0.61
Sb	KClO ₄ 2 mM	- 0.39	Sn	K ₂ SO ₄ 1 mM	- 0.62
Hg	NaF 0.1-100 mM	- 0.435	Bi(111)	KF 10 mM	- 0.66
Au(111)	NaF 5 mM	0.20	Pb	NaF 1 mM	- 0.80
Ag(111)	NaF 5 mM	- 0.70	Ga	NaClO ₄ 1M + HClO ₄ 0.1M	- 0.82
Ag(100)	NaF 5 mM	- 0.85	In	NaF 3 mM	- 0.89
Ag(110)	NaF 5 mM	- 1.01	Tl	NaF 1 mM	- 0.95
			Cd	NaF 1 mM	- 0.99

La segunda diferencial de la tensión superficial, es decir:

$$-(\partial^2\gamma/\partial E^2)_{p,T,\mu_i} = (\partial\sigma_M/\partial E)_{p,T,\mu_i} = C \quad (30)$$

es la **capacidad diferencial de la interfase** (C) y es una cantidad dependiente del potencial eléctrico. Esta capacidad es una magnitud muy útil para poder discernir la rugosidad de una superficie, la presencia de películas resistentes de polímeros o simplemente la adsorción de especies en forma irreversible como es el caso de las sustancias orgánicas. Un valor común de capacidad es 10 a 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$ y pueden aumentar hasta 100 veces ese valor en presencia de sustancias orgánicas precursoras de polímeros o en el caso de óxidos poco conductores. La medida de la capacidad de una interfase y su dependencia con el potencial se realiza a través de puentes de impedancia y representan los **espectros electroquímicos** de la interfase. Dado que la capacidad puede originar efectos no faradaicos importantes, muchas veces los diagramas de **impedancia** en función de la frecuencia de la perturbación caracterizan mejor a la interfase que experiencias convencionales. Una interfase responde a cambios de frecuencia entre 0.1 mHz y 10 MHz, y estas respuestas son originadas por fenómenos de transferencia de carga rápidos, de adsorción lentos o de transferencia de masa muy lentos. Sin embargo, más que la capacidad de la interfase lo recomendable es estudiar la dependencia de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia (**espectroscopía de impedancia electroquímica**).

5. ESTRUCTURA DE LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

Dada la complejidad de la fenomenología de la doble capa es imposible hasta el momento establecer con los conocimientos que poseemos una buena descripción de la estructura de la misma. De acuerdo con la Teoría de Helmholtz,⁷ para poder

7. Helmholtz H, *Wied. Ann.* **7** (1879) 337; Horowitz K, *Z. Physik.* **15** (1923) 369. El alemán Hermann von Helmholtz (1821-1894) se distinguió en fisiología, matemática y física experimental (termodinámica y electrodinámica); inventó el oftalmoscopio (1851), y encontró una fundamental ley de la conservación de la energía (1847). Fue profesor de física en importantes universidades alemanas, culminando en 1871 con su cátedra en Berlín.

desarrollar una diferencia de potencial entre dos fases diferentes se debe originar una densidad de carga positiva en una región de la primera fase y una densidad de carga igual y de signo opuesto en la segunda fase. En el límite de las fases se crea la interfase, la cual conjuntamente con las regiones de ambas fases inmediatas a la misma definen la doble capa. Es así que ésta fue representada inicialmente como dos condensadores rígidos de placas planas y paralelas conectados en serie, uno de los cuales contenía un exceso de carga positiva y el otro negativa. El concepto de Helmholtz fue extendido por A. Gouy para el caso de la disolución electrolítica,⁸ puesto que la estructura rígida de la misma sería inentendible por el movimiento térmico y eléctrico de los iones. La presión osmótica que ejercen dichos iones a nivel de la doble capa sería la fuerza motriz destructora de la estructura rígida de la doble capa del lado del electrolito. En este sentido, se propuso una estructura de capa difusa para la misma. De acuerdo con los estudios de Chapman⁹ debe existir un equilibrio entre la fuerza osmótica y la eléctrica de los iones para lograr la estabilidad de la doble capa. Si el electrolito posee una densidad de carga ρ ($C\ m^{-3}$) bajo un potencial eléctrico interno ϕ , podemos considerar que la relación entre la diferencia de potencial $\Delta\phi$ entre la doble capa y el seno del electrolito con ρ viene dada por la distribución estadística iónica de Maxwell-Boltzmann:

$$\rho = F \sum_i Z_i C_i^0 \exp(-Z_i F \Delta\phi / RT) \quad (31)$$

donde C_i^0 es la concentración iónica en el seno de la disolución con estados de oxidación Z_i .¹⁰

Considerando que para un dieléctrico se cumple la ecuación de Poisson en un espacio de coordenadas x, y, z , tendremos:

$$\nabla^2 \phi = -4\pi \rho / \epsilon \quad (32)$$

es decir, desarrollando el operador de Laplace, por ejemplo para las tres coordenadas cartesianas:¹¹

$$\partial^2 \phi / \partial x^2 + \partial^2 \phi / \partial y^2 + \partial^2 \phi / \partial z^2 = -4\pi \rho / \epsilon \quad (33)$$

Sustituyendo (31) en (33) obtenemos:

$$\partial^2 \phi / \partial x^2 + \partial^2 \phi / \partial y^2 + \partial^2 \phi / \partial z^2 = -4\pi F / \epsilon \sum_i Z_i C_i^0 \exp(-Z_i F \Delta\phi / RT) \quad (34)$$

Una ecuación similar fue utilizada por los científicos Pieter Debye y Erich Hückel para determinar la distribución de cargas en una nube iónica para calcular los coeficientes de actividad de los iones en un electrolito.¹²

8. Gouy A, *J. Phys.* **4** (1910) 337.

9. Chapman DL, *Phil. Mag.* **6** (1913) 475.

10. Tanto el escocés James Clerk Maxwell (1831-1879) como el austriaco Ludwig Boltzmann (1844-1906) hicieron fundamentales contribuciones a la teoría cinética de los gases, y otros temas de importancia mayor en la física de la segunda mitad del siglo XIX.

11. Los franceses Pierre-Simon de Laplace (1741-1827) y su discípulo Siméon-Denis Poisson (1781-1840) fueron dos de los mayores matemáticos de su tiempo. El sistema de ejes cartesianos se atribuye, desde luego, al matemático y filósofo francés René Descartes (1596-1650), creador de la geometría analítica.

12. Debye P & Hückel E, *Z. Phys.* **24** (1923) 185.

La ecuación (34) puede ser simplificada para potenciales eléctricos pequeños (menores que 1 V), por lo que si $-Z_i F \Delta \phi / RT \ll 1$:

$$\partial^2 \phi / \partial x^2 + \partial^2 \phi / \partial y^2 + \partial^2 \phi / \partial z^2 = -4\pi F / \epsilon (\Sigma_i Z_i C_i^0 - \Sigma_i Z_i^2 C_i^0 F \Delta \phi / RT) \quad (35)$$

Pero como se debe cumplir en todo momento la condición de electroneutralidad: $\Sigma_i Z_i C_i^0 = 0$, podemos escribir:

$$\partial^2 \phi / \partial x^2 + \partial^2 \phi / \partial y^2 + \partial^2 \phi / \partial z^2 = (4\pi F^2 / \epsilon RT) \Sigma_i Z_i^2 C_i^0 \Delta \phi \quad (36)$$

Si analizamos la expresión (36) veremos que representa a la derivada segunda del potencial eléctrico, la cual se iguala a un producto de magnitudes con el mismo potencial. Dicho de otra manera la derivada primera del campo eléctrico en la doble capa debería ser dimensionalmente equivalente al segundo miembro de la (36), por lo que el producto $(4\pi F^2 / \epsilon RT) \Sigma_i Z_i^2 C_i^0$ debe tener unidades del recíproco de la distancia. Se define entonces, como **longitud recíproca de Debye** (χ) para la doble capa a:

$$\chi \equiv [(4\pi F^2 / \epsilon RT) \Sigma_i Z_i^2 C_i^0]^{1/2} \quad (37)$$

Esta ecuación es capaz de calcular para campos eléctricos bajos el valor del recíproco del espesor de la doble capa eléctrica. La misma es perfectamente válida para disoluciones diluidas ($C_i < 0.001$ M).

Sin embargo, podemos simplificar un poco más la complejidad de las ecuaciones anteriores, esto es, para el caso de electrodos planos y paralelos las componentes en **y** y **z** poseerán derivadas segundas en el potencial nulas, ya que las líneas del campo eléctrico serán perpendiculares a la superficie del electrodo:

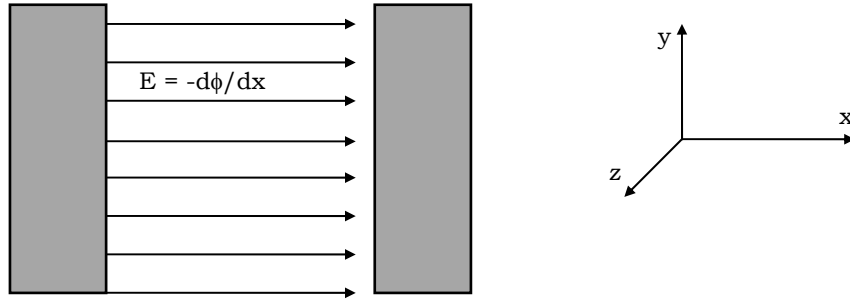


Figura 19. Líneas de campo eléctrico para dos electrodos planos y paralelos. Por simplicidad no se muestra la estructura de la doble capa en cada uno de ellos. La única componente no nula es la correspondiente al eje x.

Si ese es nuestro caso, se cumplirá que $\partial^2 \phi / \partial y^2 = \partial^2 \phi / \partial z^2 = 0$ y la expresión (36) se reducirá a:

$$\partial^2 \phi / \partial x^2 = \chi^2 \Delta \phi \quad (38)$$

Resolviendo la ecuación diferencial (38) llegamos a:

$$\Delta \phi = \zeta \exp(-\chi x) \quad (39)$$

donde ζ es una constante de integración con unidades de potencial eléctrico. Se define a ζ como el potencial de la capa difusa de la doble capa para la superficie del electrodo ($x = 0$) y se conoce como **potencial zeta**. Este potencial es característico de la doble capa difusa y tiene relación con la mínima distancia de acercamiento de los iones solvatados a la superficie del electrodo.¹³

Resulta de interés, como en el caso de las curvas electrocapilares, calcular la capacidad diferencial de la capa difusa.

$$C = (\partial\sigma/\partial\zeta)_{p,T,\mu_i} \quad (40)$$

Primero debemos determinar el valor de σ por integración de la densidad de carga en todo el espacio de la doble capa difusa, es decir, desde χ^{-1} hasta el infinito (seno de la disolución).

$$\sigma = -\epsilon \chi \zeta / 4\pi A \quad (41)$$

De esta ecuación se desprende que la densidad de carga en la capa difusa es directamente proporcional al potencial zeta y al recíproco del espesor de la misma.

Sustituyendo en la ecuación (40) tenemos:

$$C = \epsilon \chi / 4\pi A \quad (42)$$

o como es lo mismo:

$$C = [(\epsilon F^2 \sum_i Z_i^2 C_i^0 / 4\pi A RT)]^{1/2} \quad (43)$$

De esta expresión se ve que la capacidad de la capa difusa de la doble capa es fuertemente dependiente de la concentración de electrolito.

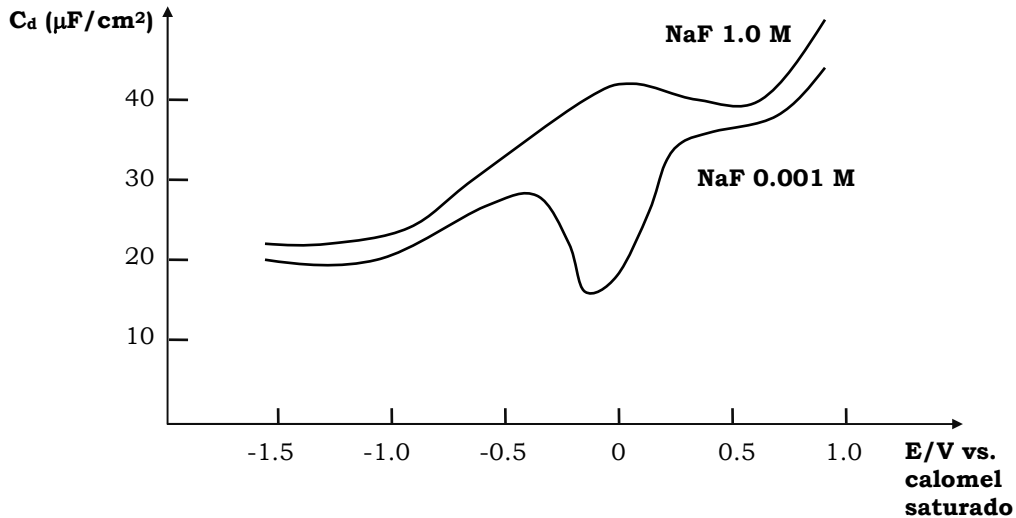


Figura 20. Variación de la capacidad diferencial de una interfase mercurio iones fluoruro en función del potencial a 20°C.

13. Verwey JW & Overbeck JTG (1948): *Theory of the stability of lyophobic colloids* p.24, Amsterdam Press.

Grahame propuso tomar a la doble capa como una conjunción de una doble capa compacta de Helmholtz de capacidad C_c y una doble capa difusa de capacidad C_d una a continuación de otra.¹⁴ En este modelo se propone entonces, la conexión en serie de ambos condensadores, por lo que se cumplirá que:

$$1/C = 1/C_c + 1/C_d \quad (44)$$

La derivación de la resolución matemática del modelo de Grahame lleva perfiles de capacidad como el mostrado en la Fig. 20 (pág. anterior), en el que se diferencia claramente el sistema electroquímico con y sin adsorción. El máximo electrocapilar se aprecia solamente para concentraciones altas de iones fluoruro debido a la poca adsorción de los mismos. $E_{\max} = 0.192$ V.

Por otro lado, Stern resolvió el cálculo de la capacidad C en la ecuación (40) combinando de la misma manera que Grahame los conceptos de Helmholtz de la doble capa compacta y de Gouy-Chapman de la doble capa difusa.¹⁵ De esta manera se llegó a un modelo que con el avance del tiempo arriba a la propuesta de Bockris, Devanathan y Müller¹⁶ y a la estructura compleja de la misma representada en la Fig. 14 (pág. 37). La separación de las dos dobles capas a través del modelo de Stern motivó el avance en el estudio de la estructura de la doble capa encontrándose en las décadas del '70 al '90 numerosos trabajos que permiten entender algo más el complejo comportamiento de la misma.¹⁷

-
14. Grahame DC, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2975.
 15. Stern O, *Z. Elektrochem.* **30** (1924) 508. Otto Stern (1888-1969) nació y trabajó en Alemania, realizando en los años '20 sus trabajos más importantes (por los que ganó en 1943 el premio Nobel de Física). En 1933 debió emigrar a Estados Unidos.
 16. En Bockris JO'M & Kahn SUM eds. (1993): *Surface electrochemistry: a molecular level approach*. John O'Mara Bockris es Profesor Distinguido en el departamento de química de la Texas A&M University; Sriram Devanathan enseña en la Universidad de Indiana.
 17. Lipkowski J & Ross PN eds. (1992): *Adsorption of molecules at metal electrodes*, VCH Publishers, 220 East 23rd. Street, Suite 909, New York, N.Y. 10010; Hoffmann R ed. (1988): *Solids and surfaces: a chemist's view of bonding in extended structures*, idem; Bard AJ & Faulkner LR eds. (1980): *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New York; Christiansen PA & Hammett A eds. (1994): *Techniques and mechanisms in electrochemistry*, Blackie Academic and Professional, an Imprint of Chapman & Hall, London-Glasgow-NY; Abruña HD ed. (1991): *Electrochemical interfaces. modern techniques for in-situ interface characterization*; VCH Publishers, 220 East 23rd. Street Suite 909, New York, N.Y. 10010; Schmickler W ed. (1996): *Interfacial electrochemistry*, Oxford University Press, 198 Madison Ave. New York, N.Y. 10016; Soriaga M ed. (1988): *Electrochemical surface science. Molecular phenomena at electrode surfaces*, ACS Symposium Series 378, American Chemical Society, Washington DC; Bockris JO'M & Reddy AKN eds. (1970): *Modern electrochemistry: volumes 1 and 2*, Plenum Press, New York-London.

APÉNDICE 1: ECUACIÓN DE GIBBS-DÜHEM

La manera usual de derivar la ecuación de Gibbs-Dühem es la comparación de la ley integral básica de la energía interna, U , con la forma diferencial de la primera. Así, la expresión integral de U sería:

$$U = T S - V p + \sum_i n_i \mu_i \quad (A1)$$

Para considerar la influencia de todas las variables experimentales en la ecuación (A1) se realiza la diferenciación total de la misma.

$$dU = S dT + T dS - V dp - p dV + \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (A2)$$

Análogamente, un sistema químico (o electroquímico) en equilibrio puede ser descrito termodinámicamente por medio del trabajo de expansión-compresión del proceso reversible y la variación de calor de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica. De esta manera, para las variaciones experimentales en la ecuación (A2) obtenemos solamente:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (A3)$$

Si se compara la expresión completa de la diferenciación de la energía interna (A2) con la anterior (A3), obtenemos:

$$S dT - V dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (A4)$$

es decir, la **ecuación de Gibbs-Dühem**.

APÉNDICE 2: POTENCIAL ELECTROQUÍMICO

Por definición de potencial electroquímico ($\bar{\mu}_i$):

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + q_i (\Psi + \Phi_i) \quad (B1)$$

donde: μ_i es el potencial químico de la especie i en la interfase, q_i es la carga de la especie i considerada, Ψ es el potencial eléctrico externo aplicado y Φ_i es el potencial interior creado por la especie cargada i .

Para entender el problema de la validez de la Ecuación de Gibbs-Dühem en Electroquímica, es conveniente estudiar la derivada total de la expresión (B1).

$$d \bar{\mu}_i = d\mu_i + q_i d\Psi + q_i d\Phi_i \quad (B2)$$

Los valores de $d\Psi$ y $d\Phi_i$ poseen diferentes orígenes y por lo tanto sus derivadas se comportan diferente, a pesar de ello, hay algunas consideraciones que pueden ser realizadas para simplificar el análisis. Si consideramos a la interfase como una fase continua y de dimensiones aceptables, los tratamientos termodinámicos pueden ser aplicados sin problema.

La expresión para Φ_i es algo compleja y se origina de la resolución de la ecuación de Poisson. Sin embargo, podemos fácilmente entrar al significado físico de es-

ta magnitud y su diferencial $d\Phi_i$. Por definición este potencial es el originado por la existencia y el movimiento de especies cargadas en el electrolito, por lo tanto los cambios originados en Φ_i se deben a q_i , y viceversa. En este caso, no tenemos una independencia de variaciones en Φ_i y q_i . Aceptando esta limitación, podemos considerar que las variaciones de energía eléctrica a lo largo del electrolito causadas por las cargas iónicas y los potenciales interiores asociados a ellas son equivalentes, esto es:

$$\sum_k \Phi_k \nabla q_k = \sum_k q_k \nabla \Phi_k \quad (B3)$$

Tomemos la expresión de Gibbs-Dühem dada en (A4), pero con los potenciales electroquímicos:

$$S dT - V dp + \sum_i n_i d \bar{\mu}_i = 0 \quad (B4)$$

Considerando (B2) y (B3) en (B4) tenemos:

$$S dT - V dp + \sum_i n_i d(\mu_i + q_i d\Psi + q_i d\Phi_i) = 0 \quad (B5)$$

es decir:

$$S dT - V dp + \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i n_i q_i d\Psi + \sum_i n_i q_i d\Phi_i = 0 \quad (B6)$$

En esta nueva expresión cada uno de los términos debe ser nulo, ya que las variaciones en ellos son totalmente arbitrarias. Si la ecuación (B6) es nula la ecuación de Gibbs-Dühem puede ser generalizada para los sistemas electroquímicos.

Analicemos entonces esta aseveración. Por un lado, en disoluciones de especies cargadas (electrolitos) la aplicación de un potencial constante al sistema hace que $d\Psi = 0$. Sin embargo, este no es el caso de todas las experiencias en Electroquímica, es más bien la situación límite, por lo tanto no siempre es cierto que la variación en el potencial aplicado (externo) sea cero. Por otro lado, si se realizan experiencias en las que se aplica un potencial variable u oscilante, $d\Psi \neq 0$ ya que resulta del movimiento de cargas desde la fuente exterior a la celda. Por otro lado, $d\Phi_i \neq 0$ ya que es el resultado del movimiento de los iones o dipolos dentro de la fase electrolítica a consecuencia de la aplicación del campo eléctrico externo. Es decir que además ambos potenciales no son independientes. A pesar de ello, la mayoría de estas cargas iónicas se acumulan en la interfase y si la doble capa es angosta (electrolitos concentrados) el término $d\Phi_i$ en algunos sitios de la interfase puede ser nulo.

En conclusión, la única forma de que la expresión (B6) sea válida es que se den simultáneamente dos situaciones experimentales; no considerar una entrada variable de cargas (potencial externo constante) y que los iones se muevan muy poco cancelándose entre sí los procesos de transporte, o que se acumulen en las fronteras del electrolito o la doble capa. Esto significa que si el electrolito es concentrado, la expresión (B6) será válida en el seno de la fase pero no a nivel de la doble capa. Si el electrolito está diluido, aun cuando no se tenga una entrada de cargas variable en el tiempo, la doble capa podrá extenderse hacia la disolución, no existiendo nunca un límite claro de fases.

Esto muestra claramente las limitaciones de la Termodinámica clásica para su aplicación a situaciones reales, sobretodo en el caso de sistemas electroquímicos. No es posible realizar una abstracción *a priori* de cada sistema de trabajo puesto que el término doble capa eléctrica no existe para la Termodinámica clásica y porque la variación de las magnitudes en el tiempo y su consecuente efecto en los procesos no pueden ser tampoco estudiados.

FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN SISTEMAS ELECTROLÍTICOS

1. INTRODUCCIÓN

EN UN MEDIO HOMOGÉNEO DE UNA DISOLUCIÓN ELECTROLÍTICA (LÍQUIDO iónico o electrolito sólido) las fuerzas mecánicas y eléctricas de corto alcance actúan individualmente sobre las partículas cancelando el efecto a lo largo del tiempo.

La acción de dichas fuerzas se refleja en los valores de actividad de los componentes individuales del sistema y en particular en los coeficientes de actividad. Si las fuerzas sobre las partículas del medio no se cancelan en el promedio temporal, resulta el **fenómeno de transporte**, esto es, *un movimiento espacial dependiente del tiempo de ciertos componentes del sistema*. Sin embargo, también es posible lograr transporte de partículas en un medio homogéneo bajo sucesivas situaciones de equilibrio.

Las fuerzas que dan origen al transporte de materia en el sistema tienen que ver con la transferencia de impulsos durante las colisiones entre las partículas, ya sea por efecto de fuerzas mecánicas externas y gravitacionales o por efecto de las fuerzas eléctricas de un campo electrostático.

Las fuerzas mecánicas y eléctricas no compensadas, generalmente se expresan en términos de **fuerzas de transporte fenomenológicas** y la consiguiente respuesta del sistema a estas fuerzas puede ser descrita en términos de **flujo** de las correspondientes cantidades termodinámicas.

Definiremos **flujo** (J_i) de una partícula como la cantidad de sustancia (o carga) que atraviesa una unidad de área de electrolito en una unidad de tiempo (ver su relación con la velocidad de transporte más adelante).

Para el caso de la acción de una fuerza de transporte originada por un campo vectorial \mathbf{X} (vector del campo X) se cumplirá que:

$$\mathbf{J}_i = L_i \mathbf{X} \quad (1)$$

siempre que el sistema se encuentre en las proximidades del equilibrio y que los flujos sean independientes. Además, la suma vectorial de los flujos \mathbf{J}_i para todas las partículas será entonces:

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i \quad (2)$$

Cuando se producen acoplamientos entre partículas, el flujo de la especie no será proporcional al **campo motriz propio** o **campo conjugado** \mathbf{X}_i , sino que además contribuirán los efectos de los campos que producen el desplazamiento de todas las demás partículas. En conclusión, el flujo de la especie considerada no sólo depende del campo que actúa sobre ella, sino que es función del resto de los componentes del sistema. De esta forma en la siguiente ecuación (3) se señalan las contribuciones al flujo de una especie dada, por los campos actuantes sobre el resto (iones, dipolos, moléculas, etc.) de las partículas.

$$\mathbf{J}_i = \sum_k^n L_{ik} \mathbf{X}_k \quad (3)$$

L_{ik} es el **coeficiente fenomenológico** del proceso de transporte accionado por el campo \mathbf{X}_k de la partícula k . La misma es una cantidad escalar correspondiente a una **conductancia generalizada** o recíproco de una **resistencia generalizada**.

En caso de que existan interacciones entre partículas, los coeficientes fenomenológicos que involucran los campos que actúan sobre el resto de las partículas tendrán incidencia sobre el flujo de la partícula i . Así, Onsager a principios del siglo XX incluyó n cantidades termodinámicas que responden a esos n diferentes tipos de campos.¹

Si el sistema en estudio posee n partículas en las condiciones anteriormente señaladas, se cumplirá para cada una:

$$\mathbf{J}_1 = \sum_k^n L_{1k} \mathbf{X}_k \quad (4i)$$

$$\mathbf{J}_2 = \sum_k^n L_{2k} \mathbf{X}_k \quad (4ii)$$

$$\mathbf{J}_3 = \sum_k^n L_{3k} \mathbf{X}_k \quad (4iii)$$

$$\mathbf{J}_4 = \sum_k^n L_{4k} \mathbf{X}_k \quad (4iv)$$

$$\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} \quad \mathbf{J}_i = \sum_k^n L_{ik} \mathbf{X}_k \quad (4v)$$

$$\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} \quad \mathbf{J}_n = \sum_k^n L_{nk} \mathbf{X}_k \quad (4vi)$$

o en forma matricial:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L}\mathbf{X} \quad (5)$$

donde \mathbf{J} es el vector columna de flujos de las n partículas, \mathbf{X} es el vector columna del campo de perturbación sobre las diferentes partículas y \mathbf{L} es la matriz de los coeficientes fenomenológicos de Onsager. Esta matriz es simétrica ($L_{ik} = L_{ki}$) puesto

1. Onsager L, *Phys. Rev.* **31** (1931) 2265. El químico noruego Lars Onsager (1903-1976) fue a Estados Unidos a los 25 años, donde trabajó sobre todo en la universidad de Yale. En 1968 obtuvo el premio Nobel de Química, principalmente por sus trabajos de 1931 sobre el descubrimiento de relaciones recíprocas fundamentales para la termodinámica de procesos irreversibles.

que la perturbación que ejerce un campo \mathbb{X} sobre una partícula j es idéntica a la que ejerce el mismo campo sobre la partícula k , ya que la disolución es homogénea.

Estas ecuaciones que muestran el efecto de interacción se conocen como **ecuaciones fenomenológicas de Onsager**.

Nuestro **sistema** de trabajo será la disolución electrolítica conjuntamente con la superficie del electrodo, mientras que el resto de la celda y las fuentes de potencia, conectores, etc., constituirán el **ambiente**. En Electroquímica tenemos básicamente cuatro fenómenos de transporte que pueden originarse en una disolución electrolítica:

1) Difusión.

Se define como el transporte de materia que surge como resultado del cambio de potencial químico de un componente dado en varios lugares del electrolito o en el ambiente. Esto significa que se origina una alta probabilidad de transporte de partículas desde el punto del electrolito donde hay mayor actividad, al de menor actividad.

2) Conducción por calor.

Se define como el transporte de masa originado por la energía calorífica resultante de un gradiente de temperaturas, ya sea entre diferentes puntos del electrolito o entre el sistema electrolítico y el ambiente.

3) Convección.

Se define como el proceso de transporte de masa o energía resultante de la acción mecánica producida por una fuerza interior o exterior. Dichas fuerzas incluyen las fuerzas mecánicas (**convección forzada**), fuerzas gravitacionales y fuerzas originadas por gradientes de densidad (**convección natural o libre**).

4) Migración.

Se conoce como el transporte de masa y carga en un electrolito debido a la acción de un campo eléctrico. En el caso de iones se conoce como **migración iónica** y en los coloides como **migración electroforética**.

Las reacciones electroquímicas y químicas asociadas afectan a los procesos de transporte, ya que resultan en la formación y desaparición de los componentes de una reacción y en el aumento o consumo de energía eléctrica y química.

Ejemplo:

Consideremos como nuestro sistema a un electrolito mono-monovalente (como el KCl) disuelto en agua. En este caso, tenemos tres tipos de especies; cationes, aniones y agua sin disociar.

Tomando las ecuaciones (3) y (4), los flujos bajo una notación simplificada serán:

$$\mathbf{J}_+ = L_{++} \mathbf{X}_+ + L_{+-} \mathbf{X}_- + L_{+0} \mathbf{X}_0 \quad (6i)$$

$$\mathbf{J}_- = L_{-+} \mathbf{X}_+ + L_{--} \mathbf{X}_- + L_{-0} \mathbf{X}_0 \quad (6ii)$$

$$\mathbf{J}_0 = L_{0+} \mathbf{X}_+ + L_{0-} \mathbf{X}_- + L_{00} \mathbf{X}_0 \quad (6iii)$$

Los coeficientes fenomenológicos para subíndices iguales corresponden a **flujos no acoplados** (independientes), es decir, que $L_{++} \mathbf{X}_+$, $L_{--} \mathbf{X}_-$ y $L_{00} \mathbf{X}_0$ son los flujos independientes.

Los términos restantes representan, por ejemplo para $L_{+-} \mathbf{X}_-$ la contribución al flujo de cationes por parte del campo que actúa sobre los aniones (flujos dependientes).

De acuerdo a lo que vimos anteriormente, el campo X_k puede ser eléctrico, magnético, mecánico, gravitacional, etc., por lo que tendremos en el caso que corresponda una contribución de cada uno de ellos.

En las interfases del tipo sólido-fluido, la transferencia de masa por convección no es capaz de acceder a la misma y solamente la difusión o la migración pueden transportar iones a la superficie del electrodo. Entonces, en interfases como las formadas por las paredes de tuberías donde circulan fluidos, superficies que soportan líquidos agitados, paredes de recipientes que contienen líquidos en movimiento, superficies que separan una película de fluido inmóvil o en movimiento a igual velocidad que el sólido, las consideraciones de transferencia de materia deben tomarse con cuidado.

1.1. DEFINICIÓN DE FLUJO Y VELOCIDAD DE TRANSPORTE

Sea un sistema de n partículas en disolución de un conductor de naturaleza y geometría homogénea. Se define **flujo** (J_i) de una partícula a un vector que tiene por dirección y sentido el del movimiento de las partículas y módulo igual a la cantidad de sustancia o carga que puede atravesar perpendicularmente una superficie de área unidad en una unidad de tiempo.

Según los diferentes campos de fuerza en los mecanismos de transporte acoplados a las reacciones electródicas, tendremos diferentes vectores de flujo. Así, consideraremos que el flujo total para el componentes i del sistema electrolítico, será la contribución de los procesos de migración, difusión, convección y conducción térmica.

$$J_i = J_{i,mig} + J_{i,dif} + J_{i,con} + J_{i,term} \quad (7)$$

Muchas veces debe adicionarse el término de flujo por energía química correspondiente a cualquier reacción química acoplada al proceso de electrodo (como ser precipitaciones, formación de iones complejos, etc.). Sin embargo, esta es una cantidad escalar y debe considerarse aparte del tratamiento de Onsager.

El flujo del electrolito hacia la superficie de un electrodo al ser una magnitud vectorial, será la suma vectorial de los flujos de todas las partículas del sistema.

$$J = \sum_i^n J_i = J_1 + J_2 + \dots + J_i + \dots + J_n \quad (8)$$

La **velocidad de transporte** (v_i) de una partícula i en el sistema electrolítico de n componentes en un conductor homogéneo, se define como un vector cuyo módulo es la trayectoria que recorre la partícula por unidad de tiempo, en una porción de conductor de área unidad y de longitud numéricamente igual a la velocidad, y que tiene por dirección y sentido el del movimiento de las partículas. No debemos confundir en esta definición el término anterior con la velocidad de una reacción electroquímica. En esta última solamente se considera el transporte del electrón en la reacción, aunque indirectamente el transporte del reactivo a la superficie pueda estar controlado por la velocidad del transporte de masas.

De las definiciones de **flujo** y **velocidad de transporte** podemos extraer la siguiente relación:

$$J_i = C_i v_i \quad (9)$$

Dicha relación es independiente del campo de fuerzas que origina el movimiento.

1.2. CAMPOS DE FUERZA EN LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE

1.2.1. MIGRACIÓN IÓNICA

El caso más simple de un flujo y un campo de fuerza se muestra en la **conducción de la corriente eléctrica**, y lo trataremos en forma introductoria para el caso de los iones.

En el caso de tener un conductor electrónico o iónico, en el que la conducción eléctrica se encuentra gobernada por la Ley de Ohm,² el módulo del **densidad de corriente de migración** para el componente i-simo del sistema en 1-dimensión será:

$$|\mathbf{j}_{i,\text{mig}}| = - C_i Z_i F u_i (\partial\phi/\partial x) \quad (10)$$

donde u_i es la **movilidad** o **velocidad absoluta** que representa la velocidad de transporte por migración bajo campo eléctrico unidad, la cual se expresa en $\text{V}^{-1} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, Z_i es el estado de oxidación del ion y C_i es la concentración expresada en unidades coherentes. La derivada parcial representa el gradiente unidimensional del potencial eléctrico.

Si buscamos la forma del campo eléctrico ($\mathbf{X}_{\text{mig}} = \mathbf{E}$) por definición será:

$$|\mathbf{E}| = - (\partial\phi/\partial x) \quad (11i)$$

o en forma generalizada:

$$\mathbf{E} = - \nabla\phi \quad (11ii)$$

El correspondiente coeficiente fenomenológico de migración será en este caso;

$$(L_{ik})_{\text{mig}} = C_i u_i \quad (12)$$

Según la Ley de Faraday es posible vincular el flujo de transporte con la densidad de corriente (\mathbf{j}_i) según:

$$\mathbf{j}_i = Z_i F \mathbf{J}_i \quad (13)$$

por lo tanto, la densidad de corriente total por aporte de cada componente i-simo será:

$$\mathbf{j} = \sum_i^n \mathbf{j}_i = F \sum_i^n Z_i \mathbf{J}_i \quad (14)$$

Para el caso del flujo por migración, la densidad de corriente aportada por el componente i-simo será:

$$\mathbf{j}_i = - Z_i F u_i C_i (\partial\phi/\partial x) \quad (15)$$

2. En general se puede decir que la Ley de Ohm es válida para cualquier conductor en el que el campo eléctrico aplicado es uniforme y no muy intenso ($100 < E < 10^7 \text{ V m}^{-1}$). Se considera que el conductor en cuestión posee los portadores de carga uniformemente distribuidos y que el mismo no se encuentra sometido a gradientes de temperatura entre sus terminales. El físico bávaro Georg Simon Ohm (1787-1854) publicó su ley en 1827, pero pasaron algunos años antes de que se admitiera su validez; en su homenaje, se llama ohmio a la unidad de resistencia eléctrica.

la cual representa la ecuación que vincula la densidad de corriente por transporte de iones \mathbf{j}_i cuando se aplica un campo eléctrico de intensidad $-Z_i F (\partial\phi/\partial x)$ en un electrolito conteniendo iones de concentración C_i de movilidad u_i .

Se suele llamar **movilidad electrolítica**, U_i , al producto:

$$U_i = |Z_i| F u_i \quad (16)$$

por lo que sustituyendo la expresión para la densidad de corriente de migración del ion i con la nueva nomenclatura tenemos:

$$\mathbf{j}_i = - U_i C_i (\partial\phi/\partial x) \quad (17i)$$

y entonces para la densidad total de migración:

$$\mathbf{j}_{i,mig} = - \sum_i U_i C_i (\partial\phi/\partial x) \quad (17ii)$$

Es importante hacer notar que el producto $U_i C_i$ posee unidades de conductividad, χ [$S m^{-1}$], por lo tanto se cumplirá:

$$\mathbf{j}_{i,mig} = - \chi (\partial\phi/\partial x) \quad (18)$$

Esta ley es análoga a una Ley de Ohm para disoluciones electrolíticas, donde en lugar de tener la corriente eléctrica estudiamos a la densidad de corriente $\mathbf{j}_{i,mig}$ (evaluada por unidad de área de electrolito), en lugar de la resistencia eléctrica a la conductividad de la disolución χ , y en lugar de la diferencia de potencial aplicada a la intensidad del campo eléctrico interno $-(\partial\phi/\partial x)$.

1.2.2. DIFUSIÓN PURA

En el proceso de difusión, tenemos un transporte de partículas por efecto de un gradiente de potencial químico, por lo que se cumple que:

$$\mathbf{j}_{dif} \propto - (\partial\mu/\partial x) \quad (19i)$$

o en coordenadas generalizadas:

$$\mathbf{j}_{dif} \propto - \nabla\mu \quad (19ii)$$

El signo negativo indica que el proceso de transporte se dirige oponiéndose al gradiente de potencial químico. Para disoluciones diluidas, el coeficiente fenomenológico de difusión vale:

$$(L_{ik})_{dif} = C_i u_i \quad (20)$$

así la magnitud del flujo difusional de la especie i será:

$$\mathbf{j}_{i,dif} = - C_i u_i (\partial\mu_i/\partial x) \quad (21)$$

Por otro lado, el alemán Adolf Eugen Fick (1829-1901) estableció en 1885 la siguiente ley empírica, conocida como **Primera Ley de Fick**, que para una dimensión y en el estado estacionario establece:

$$\mathbf{J}_{i,dif} = - D_i (\partial C_i / \partial x) \quad (22)$$

donde D_i es el **coeficiente de difusión** para la componente i -sima del sistema electroquímico o **difusividad**, expresada en $m^2 s^{-1}$.

Más adelante veremos de que manera podemos vincular los coeficientes empíricos con los fenomenológicos y obtener las relaciones difusionales útiles en Electroquímica.

1.2.3. CONVECCIÓN NATURAL

El transporte por convección sigue la siguiente expresión general:

$$(\mathbf{J}_i)_{conv} = C_i \mathbf{v}_i \quad (23)$$

donde \mathbf{v}_i es el vector velocidad de transporte fluidodinámico del sistema (no confundir con velocidad de reacción).

Dicha relación se mantiene en una dimensión según se indica:

$$(\mathbf{J}_{i,x})_{conv} = C_i v_{i,x} \quad (24)$$

El término $(\mathbf{J}_{i,x})_{conv}$ es la velocidad de transporte por convección natural de la masa de concentración C_i que contiene al ion i contenido en un elemento de volumen de altura $v_{i,x}$ al atravesar una sección de área unidad.

En el caso de una **convección forzada** las ecuaciones son particulares de cada mecanismo que se disponga para producirla (rotación, vórtices, etc.), de la simetría del electrodo (cilíndrica, plana, esférica, etc.), de la geometría de la celda (cónica, prismática, etc.) y del tipo de fluido en cuestión (newtoniano o no newtoniano).

En Electroquímica es común que el mecanismo de transporte sea difusional-convectivo por lo que en secciones posteriores trataremos casi exclusivamente ese mecanismo de transporte.

1.2.4. CONDUCCIÓN TÉRMICA

En el caso de tener en el medio un gradiente de temperaturas se observará un proceso de transporte por conducción térmica.

El matemático francés Joseph Fourier (1768-1839) estableció la siguiente ecuación que expresa la dependencia entre el flujo de energía térmica, $(\mathbf{J}_i)_{term}$, y el campo perturbacional, es decir, el gradiente de temperaturas:

$$(\mathbf{J})_{term} = - \lambda \nabla T \quad (25)$$

donde λ es el **coeficiente de conducción térmica** o **conductividad térmica** del electrolito.

Para una dimensión y para el mismo componente i del electrolito:

$$(\mathbf{J}_i)_{term} = - \lambda_i (\partial T / \partial x) \quad (26)$$

donde λ_i es la **conductividad térmica** del componente i del electrolito.

Este tipo de procesos no es de interés en Electroquímica, pues los parámetros de transporte iónico se ven poco influenciados por los cambios de temperatura, así como las reacciones electroquímicas.

Finalmente, el otro proceso de transporte de interés que puede estar asociado a una reacción electroquímica es el flujo escalar de iones, originado por una reacción química acoplada.

$$(J_i)_{\text{quim}} = d\xi/dt = - (L_{ik})_{\text{quim}} \Delta G \quad (27)$$

donde: ξ es el grado de avance de la reacción química (anterior, posterior o simultánea a la reacción electroquímica), $(L_{ik})_{\text{quim}}$ es el coeficiente fenomenológico que vincula el flujo de energía química y ΔG la energía libre de la reacción la cual puede considerarse como la “fuerza” de transporte para el flujo de energía química.

En contraste a los procesos de transporte anteriores, el flujo de energía química es una cantidad escalar, por lo tanto no puede ser acoplado a los vectores de flujo correspondientes a los otros fenómenos de transporte. Esto es consecuencia de que las reacciones químicas acopladas a procesos electroquímicos tienen lugar en medios homogéneos.³

2. CONDUCCIÓN DE LA ELECTRICIDAD EN ELECTROLITOS

2.1. CLASIFICACIÓN DE LOS CONDUCTORES

De acuerdo a la nomenclatura de Faraday, los conductores eléctricos se pueden clasificar en **conductores de primera y segunda clase**. En los primeros la corriente eléctrica es transportada por electrones y en los segundos por iones (**portadores de carga**). Las propiedades de los conductores electrónicos siguen la teoría de las bandas de la física del estado sólido. Los niveles de energía de los átomos aislados poseen valores definidos y los electrones llenan esos niveles de acuerdo a las leyes de la mecánica cuántica. A pesar de ello, cuando los átomos se aproximan unos a otros, las capas electrónicas interaccionan y la posición individual en los niveles de energía cambia. Cuando un conjunto de átomos que forman parte de un cristal es sometido a un campo eléctrico, los niveles atómicos de energía se mezclan formando bandas, cada una de ellas corresponde a un nivel energético de un átomo aislado. Cada uno de esos niveles energéticos de la banda puede tener a lo sumo dos electrones y cada uno de ellos un número cuántico de spin contrario. Cuando algunos de esos niveles de energía a una temperatura dada se encuentran completamente ocupados por electrones, y las bandas superiores de energía se encuentran vacías, pueden darse dos situaciones: i) que las mismas sean fácilmente alcanzables y en ese caso tenemos un **conductor** común o **metálico** (ejemplo: cobre, estaño, platino, etc.), o ii) difícilmente alcanzables y tenemos un **aislante** (polietileno, madera, vidrio, etc.). Pero usualmente en un conductor metálico la situación actuante surge de la existencia de una **banda de conductividad** correspondiente al más alto nivel de energía parcialmente ocupado del átomo en el estado fundamental. Los niveles de energía poseen un suficiente número de electrones como para que al cero absoluto de temperatura se produzca una conductividad alta. Estos electrones se dice que forman el llamado **gas de electrones**, el cual se mueve al azar según la distribución estadística de los mismos. Al aplicar un campo eléctrico, ese movimiento pasa a ser

3. Ibl N (1983): *Fundamentals of transport phenomena in electrolytic systems*, CTE vol. 6, cap. 1.

dirigido por la dirección y sentido del campo y la velocidad de transporte de los electrones será directamente proporcional a la intensidad del campo.

En los semimetales (grafito, Sb, Sn) hay una ligera superposición en las bandas de energía. El número de portadores de carga por centímetro cúbico es menor que en los metales, aproximadamente 6×10^8 para el grafito y 10^{20} para el Sb.

En el caso de los **semiconductores** (sulfuro de cadmio, óxido de titanio, etc.) la situación es diferente. Estos conductores electrónicos conducen la electricidad solamente si se aplica un campo lo suficientemente intenso como para que los electrones de valencia puedan pasar de la **banda de valencia** a la **banda de conducción**. La primera es una banda llena y la segunda sería algo como la banda de conductividad de sitios vacantes, a la cual solamente se puede acceder por medio de la irradiación de luz, calor o electricidad. La diferencia de energía entre el menor nivel de energía de la banda de conductividad y el máximo nivel de energía de la banda de valencia se conoce como ancho de banda, E_g . Esta propiedad es característica de cada semiconductor y de la cristalinidad del mismo.

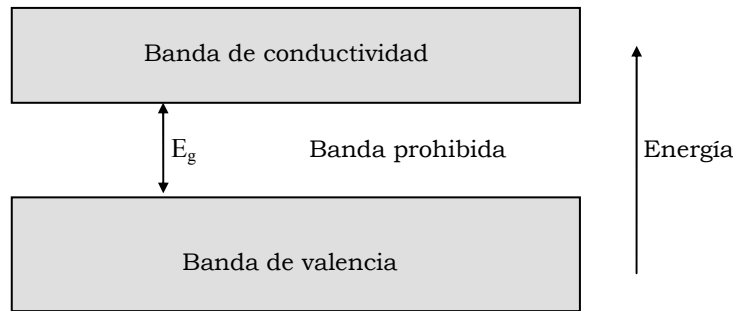


Figura 21. Estructura de bandas simplificada para un semiconductor. E_g denota el ancho de banda (ancho de la banda prohibida).

Para el caso de los semiconductores, la electricidad es conducida por medio de **electrones** (portadores negativos) o **huecos** (portadores positivos). Los últimos son los que permanecen en el lugar de los electrones excitados, que estaban originalmente en la banda de valencia. Estos huecos poseen carga efectiva positiva, es decir, que si un electrón de un átomo vecino salta sobre un sitio libre (hueco) de la banda de valencia, el proceso es equivalente al movimiento del hueco en dirección opuesta.

Por otro lado, los semiconductores se clasifican también en **semiconductores intrínsecos**, en los cuales los electrones son térmicamente excitados a la banda de conducción, y **semiconductores "dopados"** con impurezas, en los cuales se agregan microcantidades de especies metálicas o no metálicas que permiten cambiar E_g del semiconductor. En el caso de dopar al semiconductor con especies donantes de electrones (por ejemplo elementos del Grupo V como Si, Ge, As y Sb), se forma un nuevo nivel de energía que hace disminuir el E_g . De esta forma la conducción es más sencilla puesto que los electrones pasan de esta banda donante a la banda de conducción del compuesto original produciendo la conducción de la electricidad. Como los portadores de carga son los electrones, tenemos un **semiconductor tipo-n**. Por el contrario, cuando la impureza es aceptora de electrones (elementos del Grupo III, como ser B, Al, Ga, In, Tl), la nueva banda del aceptor caerá por encima de la banda de valencia del semiconductor original. Esto hace que los electrones pasen fácilmente de la vieja banda de valencia a la nueva dejando a los huecos por detrás. Estos huecos serán los portadores de carga principales originando el llamado **semiconductor tipo-p**. Comparados con los metales, los semiconductores poseen una

menor conductividad, ya que para lograr la conducción de electricidad se requiere de una energía de activación suplementaria umbral. Por ejemplo, para el Ge, la conductividad es casi la misma que para el agua bidestilada, esto es, $5.5 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C . El número de portadores por cm^3 es 10^{13} cm^{-3} , mientras que en los electrónicos puros es 10^{22} cm^{-3} .

En el caso de los **conductores electrolíticos**, los portadores de carga son los iones positivos (**catiónes**) y negativos (**aniones**), es decir que se produce con transporte de materia. Pero no solamente la conducción iónica tiene lugar en las disoluciones, sino también en electrolitos sólidos (como las sales congeladas), fundidos (electrolitos en estado líquido exentos de disolvente), gases ionizados (es decir, plasma), etc. Nosotros trataremos casi exclusivamente el caso de las disoluciones electrolíticas, en las que la conducción eléctrica es directamente proporcional a la concentración de la misma, la constante dieléctrica del disolvente y la temperatura.

A su vez los conductores iónicos se pueden clasificar en **verdaderos** y **potenciales**.

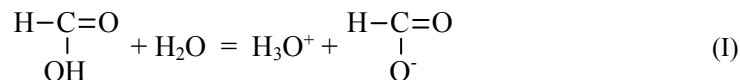
Los **electrolitos verdaderos** contienen iones independientemente de su estado de agregación; esto es, fundido, vapor, sólido. Casi todas las sales pertenecen a este grupo, por ejemplo: KNO_3 , NaCl , K_2SO_4 . Estos cristales iónicos por acción física del disolvente o del calor (gradientes térmicos) dan lugar a un **conductor iónico**.

La estructura cristalina de la sal se rompe por la acción del disolvente, donde se obtiene una disolución iónica. Los iones se mantienen en disolución mediante la solvatación de los mismos. Esta disolución puede ser acuosa o no acuosa.

Una característica que identifica a los cristales iónicos es que son aisladores eléctricos a bajas temperaturas, pero buenos conductores cuando están fundidos.

Por acción del calor también se obtienen **líquidos iónicos** o **fundidos**, y en este caso la estructura cristalina se deforma hasta su destrucción mediante el debilitamiento paulatino de las fuerzas coulómbicas entre los iones de signo opuesto que constituyen el ordenamiento reticular (cristal). En el estado líquido, sin embargo, la distribución de los iones es más desordenada y de menor densidad, lo cual facilita considerablemente sus movimientos bajo la influencia de un campo eléctrico.

Los **electrolitos potenciales** son sustancias que, al estado puro, no contienen iones, pero por reacción química con las moléculas del disolvente forman iones solvatados que dan lugar a la disolución iónica. Pertenecen a este grupo los ácidos orgánicos y la mayoría de las bases. Por ejemplo, el ácido fórmico HCOOH disuelto en agua, experimenta la siguiente reacción:⁴



2.2. RESISTENCIA, CONDUCTANCIA Y CONDUCTIVIDAD

2.2.1. DEFINICIONES

En ausencia de campo eléctrico, los iones que constituyen un conductor iónico se encuentran en un constante movimiento al azar. La distancia media recorrida por los iones en conjunto es nula, ya que, mientras unos se desplazan en un sentido, otros, en igual número lo hacen en sentido opuesto. Por lo tanto, desde el punto de vista fenomenológico se puede ignorar este movimiento de iones, ya que no da

4. Koryta J & Dvorak J (1987): *Principles of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Chichester-London, cap. 5;

Kittel C (1976): *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York.

lugar a ningún transporte neto de materia o de carga. El resultado es el mismo que si los iones se encontraran en reposo.

Bajo la influencia de un campo eléctrico y en condiciones de estado estacionario, un conductor electrolítico en un circuito eléctrico se puede representar por un resistor.

Se esquematiza un tramo de un conductor electrolítico cilíndrico en la Fig. 22:

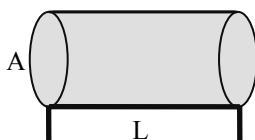


Figura 22. Sección de un conductor cilíndrico de área A y longitud L.

Si se cumple la Ley de Ohm, podremos definir fácilmente las propiedades eléctricas del conductor iónico.

$$R = V / I \quad (28)$$

donde **R** es la resistencia eléctrica del conductor cuya unidad en el sistema internacional es Ω (**ohmio**), **V** es la diferencia de potencial entre los extremos del conductor electrolítico cuya unidad es **V (voltio)** e **I** es la intensidad de corriente eléctrica, cuya unidad es **A (amperio)**.⁵

La **resistencia eléctrica** longitudinal de un conductor homogéneo, de sección transversal uniforme, **A**, a una cierta temperatura, viene dada por la expresión:

$$R = \rho L / A \quad (29)$$

donde ρ es la resistencia específica o resistividad ($\Omega \text{ m}^{-1}$) del conductor, **L** es la longitud de conductor (m) y **A** es el área de la sección transversal del conductor (m^2).

La unidad del SI para longitud es el metro, pero dadas las dimensiones de los sistemas usados en Electroquímica de laboratorio, se usan submúltiplos, como el centímetro.

La magnitud recíproca de la resistencia eléctrica es la **conductancia eléctrica**:

$$G \equiv 1 / R \quad (30)$$

La unidad del SI para la conductancia eléctrica es el Siemens (S) u Ω^{-1} .

Sustituyendo la (29) en la (30), se obtiene

$$G = (1/\rho) (A/L) = \chi (A/L) \quad (31)$$

donde χ se define como **conductividad o conductancia específica** (S m^{-1} o S cm^{-1}) que es el recíproco de la resistividad. La conductividad es numéricamente igual a la conductancia de un conductor uniforme de área unidad y longitud unidad.

Esta normalización de las magnitudes geométricas da como resultado un valor de conductancia independiente de la geometría del sistema, es decir, el valor de ρ .

5. Este último nombre homenajea al físico y matemático francés André-Marie Ampère (1775-1836), quien profundizó las investigaciones de Ørsted sobre relaciones entre electricidad y magnetismo.

2.2.2. VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA SOLUCIÓN

De las ecuaciones (28), (30) y (31) se puede obtener la relación entre la intensidad de corriente y la diferencia de potencial aplicada:

$$I = \chi (A/L) V \quad (32)$$

La densidad de corriente, por definición es la carga eléctrica que atraviesa la unidad de área en la unidad de tiempo. En una unidad de tiempo circulan por una sección determinada las cargas contenidas en una porción del conductor de longitud numéricamente igual a la velocidad a la que se mueven las mismas, por lo que la densidad de corriente será:

$$j = I/A = \chi (V/L) \quad (33)$$

donde la relación (V/L) se define como el gradiente de potencial o intensidad de campo eléctrico \mathbf{E} , cuya unidad es $V\ m^{-1}$ o $V\ cm^{-1}$.

La ecuación anterior es en realidad una ecuación vectorial, ya que la densidad de corriente también es un vector:

$$\mathbf{j} = \chi \mathbf{E} \quad (34)$$

Cuando se impone un campo eléctrico a un conductor iónico, se produce un flujo de iones positivos en un sentido y negativos en el opuesto. El movimiento de los iones positivos da lugar a una densidad de corriente \mathbf{j}_+ y el de iones negativos a una densidad de corriente \mathbf{j}_- . Por convención, el sentido de la corriente eléctrica es el sentido del movimiento de las cargas positivas o, lo que es lo mismo, el sentido opuesto al del movimiento de las cargas negativas. El movimiento de los iones positivos da lugar a un vector densidad de corriente \mathbf{j}_+ , cuyo sentido es el mismo del movimiento de cargas y del campo eléctrico. El movimiento de iones negativos da lugar a un vector densidad de corriente \mathbf{j}_- , con sentido opuesto a su movimiento, es decir, con igual sentido que \mathbf{j}_+ .

La densidad de corriente total es igual a la suma de las contribuciones que corresponden a la migración de cada uno de los iones; entonces:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_+ + \mathbf{j}_- \quad (35)$$

Como los tres vectores tienen igual dirección y sentido al campo eléctrico, la expresión se puede escribir en forma escalar:

$$j = j_+ + j_- \quad (36)$$

Si se denomina como \mathbf{j}_i al aporte de la densidad de corriente total correspondiente a la especie i , la densidad de corriente total se puede escribir como la contribución de las densidades de todas las especies i desde 1 a n :

$$\mathbf{j} = \sum_i \mathbf{j}_i \quad (37)$$

La definición de densidad de corriente nos lleva a considerarla como el producto de la concentración de cargas en el volumen así definido, que es numéricamente igual a la longitud y a la velocidad de movimiento de las cargas.

Para una especie i , la concentración de carga es el producto:

$$C_i = n_i |Z_i| e / F \quad (38)$$

donde n_i es el número de iones de la especie i por unidad de volumen de electrolito, Z_i es el estado de oxidación de la especie i y e es la carga elemental del electrón, es decir $1,6021 \times 10^{-19}$ C.

Si la velocidad de los iones de la especie i es v_i , la densidad de corriente que corresponde a esta especie vale:

$$j_i = n_i Z_i^2 v_i e \quad (39)$$

y la densidad de corriente total es:

$$j = \sum_i n_i Z_i^2 v_i e \quad (40)$$

Por otro lado, la velocidad de los iones es proporcional a la intensidad del campo eléctrico aplicado, según vimos en la ecuación (15):

$$v_i = u_i E = u_i (V/L) \quad (41)$$

donde u_i se define como la velocidad absoluta bajo gradiente de potencial unidad, o **movilidad iónica** de la especie i , expresada en $m^2 s^{-1} V^{-1}$.

Sustituyendo en la ecuación anterior, e igualando a la ecuación (33), se obtiene la conductividad relacionada a la velocidad absoluta y al número de cargas de la especie i por unidad de volumen.

$$\chi = \sum_i n_i Z_i^2 u_i e \quad (42)$$

La conductividad de una disolución depende por lo tanto, de la concentración iónica, de la carga del ion y de la velocidad absoluta de todos los iones libres para la conducción eléctrica.⁶

2.2.3. VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD CON LA CONCENTRACIÓN

Si se representa gráficamente la conductividad para disoluciones de distintos solutos en función de la concentración de los mismos, a temperatura constante, se obtienen curvas como las de la Fig. 23 (pág. siguiente).

En todos los casos se observa el mismo comportamiento. A medida que aumenta la concentración, la conductividad crece, al comienzo en forma aproximadamente lineal, luego con concavidad negativa hasta alcanzar un máximo, a partir del cual la conductividad disminuye con diferente perfil según la naturaleza del soluto. El aumento es perfectamente coherente con las explicaciones que se dieron anteriormente. Para algunos electrolitos la baja solubilidad del soluto no permite alcanzar el máximo de conductividad, como en el caso del KCl, MgCl₂, NaCl, etc.

El origen de este comportamiento es diferente según el tipo de electrolito involucrado. En un disolvente dado, y a una temperatura determinada, la conductividad de un electrolito verdadero depende de la concentración iónica y de la velocidad de

6. Levich VG (1962): *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs.

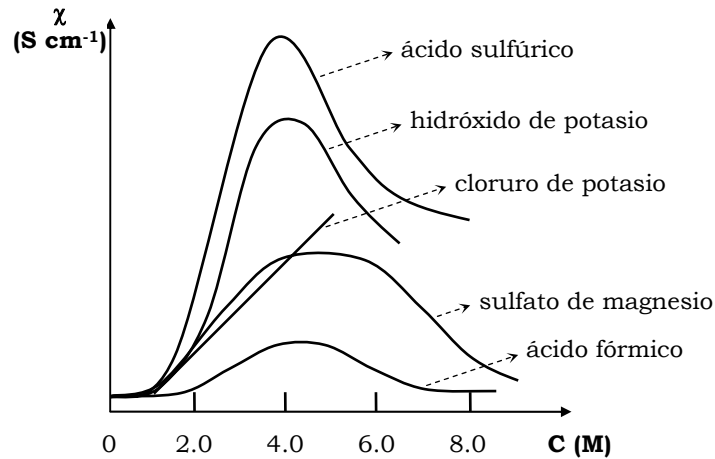


Figura 23. Variación de la conductividad iónica de diferentes disoluciones acuosas con la concentración del soluto a temperatura ambiente.

los mismos. En el caso de electrolitos potenciales, la concentración de cada uno de sus iones es proporcional al **grado de disociación** y a la concentración total del compuesto. Cuando aumenta la concentración total, el grado de disociación disminuye, por lo que los dos efectos se oponen. A concentraciones bajas, el grado de disociación varía poco, y al aumentar la concentración aumenta el número de iones libres y en consecuencia la conductividad aumenta. Para concentraciones mayores, la disminución en el grado de disociación es importante, y por tanto, la conductividad aumenta más lentamente y luego disminuye.

Para un electrolito verdadero el número de iones siempre aumenta con la concentración. Pero este aumento produce un incremento en las interacciones ion-ion (**asociación iónica**), produciéndose una disminución de la velocidad en el movimiento iónico y en la conductividad.

2.3. CONDUCTANCIA MOLAR

2.3.1. DEFINICIÓN

La conductividad de los conductores iónicos depende de la concentración de iones libres en la disolución. Para que los conductores puedan compararse es necesario normalizar, además de la geometría, la cantidad de soluto. La normalización de la cantidad de materia conduce a definir la **conductancia molar** Λ (o Λ_m). La misma se define como:

$$\Lambda \equiv \chi / C \quad (43)$$

donde: Λ es la conductancia molar expresada en $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ y C es la concentración de soluto en moles por unidad de volumen.

La ecuación (43) es general, y debe usarse con unidades coherentes. En la bibliografía se pueden encontrar otras expresiones que son dimensionadas acorde a cada caso, pero su aplicación requiere especial atención.

Por ejemplo:

$$\Lambda = 1000 (\chi / M) \quad (44)$$

donde χ se expresa en $S\text{ cm}^{-1}$, Λ en $S\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ y M en mol dm^{-3} .

Por otro lado, si se encuentra la expresión:

$$\Lambda = \chi / (1000 M) \quad (45)$$

las unidades coherentes serán: χ en $S\text{ m}^{-1}$, Λ en $S\text{ m}^2\text{ mol}^{-1}$ y M en mol dm^{-3} .

Cuando se escribe la conductancia molar se debe especificar la fórmula del compuesto cuya concentración es C . Por ejemplo: $\Lambda(\text{KCl})$, $\Lambda(\text{MgCl}_2)$, $\Lambda(1/2\text{MgCl}_2)$, $\Lambda(\text{AlCl}_3)$, $\Lambda(1/3\text{AlCl}_3)$; según se desee expresar por unidad de concentración del anión, o del catión. Esto es especialmente importante en el caso de electrolitos Z - Z valentes con $Z \neq 1$.

2.4. CONDUCTANCIA EQUIVALENTE

2.4.1. DEFINICIÓN

La **conductancia equivalente** es la conductancia de un electrolito a una temperatura dada, medida entre electrodos separados 1.0 m y de área tal que encierre un volumen de electrolito que contenga un equivalente de soluto. El símbolo Λ (o Λ_{eq}) se ha usado clásicamente para la conductancia equivalente, es decir la conductividad normalizada para un equivalente de soluto. Esta magnitud es la que se encuentra en la mayoría de los textos, sin embargo, la *IUPAC* recomienda que el término conductancia equivalente deje de ser usado, ya que la unidad del *SI* para la cantidad de materia es el **mol**. Debe prestarse atención a la definición de las magnitudes que se encuentren en la bibliografía, y también a la fórmula del compuesto al que se refiere la **conductancia molar**.

2.4.2. VARIACIÓN DE LA CONDUCTANCIA MOLAR O EQUIVALENTE CON LA CONCENTRACIÓN

Se encontró experimentalmente que la conductancia molar de los electrolitos aumenta a medida que la concentración de la disolución disminuye, aproximándose a un valor límite para disoluciones muy diluidas. Este comportamiento es más claro si se grafica Λ en función de C^{-1} , donde C es la concentración del electrolito.

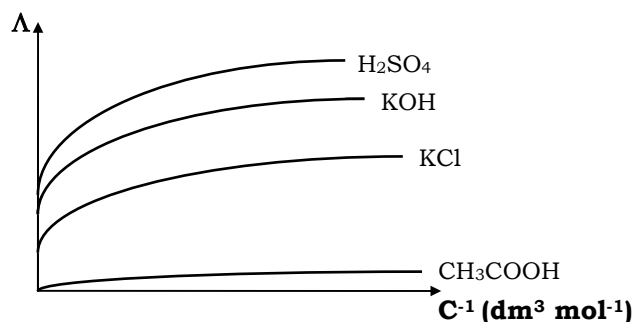


Figura 24. Variación de la conductancia molar (o equivalente) de diferentes disoluciones acuosas con el recíproco de la concentración de soluto a temperatura ambiente.

En la Fig. 24 (pág. anterior) se ve que Λ obedece a una proporcionalidad directa con C^{-1} pero hasta un valor asintótico el cual depende claramente de la naturaleza del soluto y disolvente para una temperatura dada. Para analizar este hecho es que se introduce el término **conductancia molar o equivalente a dilución infinita**.

2.4.3. CONDUCTANCIA MOLAR (O EQUIVALENTE) A DILUCIÓN INFINITA

Cuando la concentración de soluto tiende a cero la conductancia molar tiende hacia un valor límite, este valor se denomina **conductancia molar (o equivalente) límite** o **conductancia molar a dilución infinita**, y se simboliza como Λ_0 (o $\Lambda_{eq,0}$).

La relación entre la conductancia molar y la concentración de la disolución, se expresa en una forma más conveniente representando Λ en función de $C^{1/2}$.

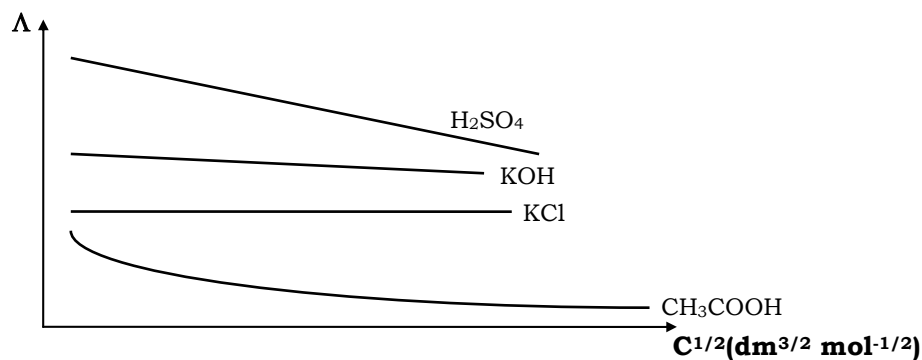


Figura 25. Variación de la conductancia molar (o equivalente) de diferentes disoluciones acuosas con el recíproco de la raíz cuadrada de la concentración de soluto a temperatura ambiente.

A partir del gráfico de la Fig. 25 se pueden diferenciar claramente dos comportamientos:

- 1.- Electrolitos para los cuales la representación de Λ en función de $C^{1/2}$ es aproximadamente recta. En este grupo se encuentran los electrolitos verdaderos, y, además, parte de los electrolitos potenciales, como el ácido sulfúrico en agua.
- 2.- Electrolitos para los cuales la representación de Λ en función de $C^{1/2}$ no es recta. En este grupo se encuentran los electrolitos potenciales en disolventes adecuados, como el ácido acético, para los cuales no se obtienen rectas ni siquiera a bajas concentraciones.

Clásicamente Kohlrausch denominó **electrolitos fuertes** a los del primer grupo y **electrolitos débiles** a los del segundo.⁷

Los electrolitos potenciales pertenecen a uno u otro grupo según el disolvente en el que se disuelvan. La relación empírica que se cumple para el primer grupo es:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A (C)^{1/2} \quad (46)$$

7. El físico alemán Friedrich-Wilhelm Kohlrausch (1840-1910) enseñó en importantes universidades de su país, culminando a los 55 años con su cátedra en Berlín. Su trabajo más importante fue investigar propiedades de los electrolitos y determinar las velocidades de transferencia de iones en disolución.

donde: Λ es la conductancia molar (o equivalente) expresada en $S\ m^2\ mol^{-1}$ (o en $S\ m^2\ eq^{-1}$), Λ_0 es la conductancia molar (o equivalente) límite, A es una constante que depende de la naturaleza del soluto y disolvente y C es la concentración del soluto en moles (o equivalentes) por unidad de volumen.

A la ecuación (46) se la denomina **Ley de Kohlrausch o de la raíz cuadrada**, y se cumple para disoluciones diluidas ($C < 0.001\ M$).

Si se dispone de suficientes datos experimentales para disoluciones diluidas se puede obtener un valor satisfactorio de Λ_0 representando los valores experimentales de Λ en función de $C^{1/2}$ y extrapolando linealmente a concentración cero.

Para los electrolitos débiles ninguna extrapolación es satisfactoria puesto que siguen una hipérbola equilátera. En este caso Λ_0 se calcula haciendo uso de la **ley de la migración independiente de los iones**, que se tratará a continuación.

Cabe preguntarse cuál es el significado de la conductancia molar a dilución infinita. En primer lugar, una extrapolación a concentración cero no significa ausencia de iones: es un valor límite que se alcanza cuando teóricamente los únicos dos iones (uno positivo y uno negativo) están tan separados que las fuerzas de interacción son despreciables. La dilución infinita es un estado de referencia en el que no hay interacciones ion-ion, y es una propiedad del electrolito en un disolvente y a una temperatura dada.

2.5. RELACIÓN ENTRE LA CONDUCTANCIA MOLAR Y LAS VELOCIDADES IÓNICAS. CONDUCTANCIA MOLAR IÓNICA. MIGRACIÓN INDEPENDIENTE DE LOS IONES.

La conductancia molar de un electrolito depende de las movilidades de los iones que lo componen, ya que:

$$\Lambda = \chi / C = (\sum_i n_i |Z_i| u_i e) / C \quad (47)$$

Para cada una de las especies que constituyen el soluto, se cumple:

$$n_i = v_i \alpha C_i N_A \quad (48)$$

donde v_i es el coeficiente estequiométrico del ion i en el compuesto, α es la fracción de mol de soluto que se encuentra en la disolución con los iones libres para la conducción de la corriente, C_i es la concentración del soluto y N_A es el número de Avogadro, esto es, $N_A = 6,0225 \cdot 10^{23}$ iones mol^{-1}

Sustituyendo en la ecuación (47), nos queda:

$$\Lambda = \sum_i \alpha N_A |Z_i| v_i u_i e \quad (49)$$

Por otro lado podemos hacer el análisis de cada uno de los componentes de la ecuación (49). La constante de Faraday es la correspondiente a la carga de un mol de electrones, por lo que vale: $F = N_A e = 96487\ C\ mol^{-1}$. Sustituyendo en la ecuación (49) obtenemos:

$$\Lambda = \sum_i \alpha F u_i |Z_i| v_i \quad (50)$$

Por lo tanto la conductancia molar de un electrolito es igual a una suma de términos que se puede escribir como:

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i v_i \quad (51)$$

donde: λ_i se define como $\lambda_i \equiv \alpha F u_i |Z_i|$ y se conoce como **conductancia molar iónica**. La conductancia molar iónica se define como la concentración de electrolito correspondiente a una concentración iónica real: $v_i \alpha C$. La ecuación anterior define la conductancia molar iónica para una especie de carga Z_i , por ejemplo:

$$\lambda_{\text{Cu}^{+2}} = 2 \alpha F u_{\text{Cu}^{+2}} \quad (52i)$$

$$\lambda_{\text{Al}^{+3}} = 3 \alpha F u_{\text{Al}^{+3}} \quad (52ii)$$

$$\lambda_{\text{SO}_4^{-2}} = 2 \alpha F u_{\text{SO}_4^{-2}} \quad (52iii)$$

Es muy corriente el uso de la conductancia molar iónica definida para $z = 1$, que en la mayoría de los textos se la nombra como **conductancia equivalente iónica**:

$$\lambda_{\text{eq}}(1/2 \text{Cu}^{+2}) = \alpha F u_{\text{Cu}^{+2}} \quad (53i)$$

$$\lambda_{\text{eq}}(1/3 \text{Al}^{+3}) = \alpha F u_{\text{Al}^{+3}} \quad (53ii)$$

Para evitar la ambigüedad, es necesario especificar la especie considerada, en el análisis del mismo modo que cuando se expresa la conductancia molar de un compuesto. En todos los casos la unidad del SI es $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$.

De las ecuaciones anteriores se desprende que:

$$\lambda(\text{Al}^{+3}) = 3 \lambda_{\text{eq}}(1/3 \text{Al}^{+3}) \quad (54i)$$

$$\lambda(\text{SO}_4^{-2}) = 2 \lambda_{\text{eq}}(1/2 \text{SO}_4^{-2}) \quad (54ii)$$

Para los electrolitos clásicamente denominados débiles, α se puede asimilar al **grado de disociación**. En los electrolitos verdaderos también es posible que el número de iones dispuestos para la conducción sea menor que el número total de iones, ya que a concentraciones apreciables se producen asociaciones iónicas. Para el caso de un electrolito en el que se produzcan tanto asociaciones como disociaciones (sin polimerizaciones) se debe cumplir siempre:

$$\alpha = 1 - \theta \quad (55)$$

donde θ es el **grado de asociación**.

En cualquiera de los dos casos, a dilución infinita $\alpha = 1$, y la ecuación de la conductancia molar se transforma en:

$$\Lambda_0 = \sum_i \alpha F u_{0,i} |Z_i| v_i \quad (56)$$

donde $u_{0,i}$ es la movilidad iónica a dilución infinita.

La ecuación (56) se puede escribir también como:

$$\Lambda_0 = \sum_i \lambda_{0,i} v_i \quad (57i)$$

con:

$$\lambda_{0,i} \equiv F u_{0,i} |Z_i| \quad (57ii)$$

En estas ecuaciones $\lambda_{0,i}$ es la conductancia molar del ion i a dilución infinita, y es constante en un mismo disolvente y a una temperatura dada.

La Tabla 2 muestra los valores de conductancia molar iónica para algunos iones a dilución infinita.

TABLA 2			
Catión	$\lambda_{0,i}$ (S cm ² mol ⁻¹)	Anión	$\lambda_{0,i}$ (S cm ² mol ⁻¹)
H ⁺	349.81	OH ⁻	198.30
Li ⁺	38.68	F ⁻	55.40
Na ⁺	50.10	Cl ⁻	67.35
K ⁺	73.50	Br ⁻	78.14
Ag ⁺	61.90	I ⁻	76.84
Tl ⁺	74.70	NO ₃ ⁻	71.46
NH ₄ ⁺	73.55	ClO ₃ ⁻	64.60
½Mg ²⁺	53.05	ClO ₄ ⁻	67.46
½Ca ²⁺	59.50	IO ₄ ⁻	54.55
½Ba ²⁺	63.63	HCO ₃ ⁻	44.50
½Cu ²⁺	53.60	HCOO ⁻	54.59
½Zn ²⁺	52.80	CH ₃ COO ⁻	40.90
½Co ²⁺	55.00	½SO ₄ ²⁻	80.02
½Pb ²⁺	69.50	½CO ₃ ²⁻	69.30
⅓Ce ³⁺	69.80	½C ₂ O ₄ ²⁻	74.15
⅓Al ³⁺	61.00	⅓Fe(CN) ₆ ³⁻	100.90
		¼Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110.50

[tomada de Robbins J (1972): *Ions in solution*, vol. 2 *An introduction to Electrochemistry*, Oxford University Press, Oxford]

En esta tabla parecería que los valores de conductancia molar iónica son mayores para los iones pequeños, como ser el H⁺, OH⁻, Li⁺, etc. Sin embargo, es importante resaltar que el H⁺ posee un valor de $\lambda_{0,i}$ casi 10 veces mayor a los otros cationes. En este caso, el tunelado del H⁺ en las esferas iónicas de sus contraiones y el disolvente mismo juegan un rol preponderante, puesto que la probabilidad de tunelado para esta partícula pequeña es 20 veces mayor que para los otros iones. En el caso del OH⁻ la situación es diferente, ya que el mayor valor de $\lambda_{0,i}$ se debe a la posibilidad de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares, lo cual acelera el desplazamiento del mismo en la disolución.

A cualquier concentración, la conductancia molar de un soluto está dada por una suma de términos que corresponden a cada uno de los iones. Pero éstos términos no son independientes, ya que el movimiento de iones positivos en un sentido interfiere con el de los iones negativos en sentido opuesto, y por lo tanto la movilidad de los iones de cada especie depende de los demás iones presentes.

Únicamente a dilución infinita, cuando las interacciones ion-ion son despreciables, se puede considerar que los iones migran independientemente. La ecuación (57) es la expresión matemática de la **Ley de Kohlrausch de la migración independiente de los iones**. La misma se podría enunciar como: “La conductancia equivalente límite de un electrolito es igual a la suma de las conductancias equivalentes a dilución infinita de los iones que lo componen”.⁸

8. Kohlrausch, para demostrar esta ley, experimentalmente destiló y purificó por diversas vías el agua utilizada como disolvente. Este proceso le llevó más de dos años, patentándose esta metodología en Alemania e Inglaterra. A esta agua se la llamó “agua de conductividad” y se estima que su resistividad alcanzaba los 100 kΩ cm⁻¹. En estos momentos los laboratorios de Electroquímica trabajan con agua de resistividad mayor a 18,2 MΩ cm⁻¹.

La **Ley de Kohlrausch** permite calcular la conductancia molar a dilución infinita de los electrolitos débiles, para los cuales no es posible extrapolar los valores de Λ a concentración nula. El cálculo se realiza a partir de las conductancias molares límites de electrolitos fuertes, los cuales pueden ser obtenidos por extrapolación de la recta $\Lambda = f(C^{1/2})$.

Por ejemplo, para el ácido acético, HA, el planteo sería el siguiente:

$$\Lambda^{\circ}_{HA} = \lambda^{\circ}_{H^+} + \lambda^{\circ}_{A^-} \quad (58)$$

considerando que el ácido acético podría, teóricamente hablando, formarse por reacción entre, ácido clorhídrico y acetato de sodio (todos electrolitos fuertes) y que para ellos se puede obtener el valor Λ° por extrapolación lineal a dilución infinita podemos escribir que:

$$\Lambda^{\circ}_{HCl} = \lambda^{\circ}_{H^+} + \lambda^{\circ}_{Cl^-} \quad (59)$$

$$\Lambda^{\circ}_{NaA} = \lambda^{\circ}_{Na^+} + \lambda^{\circ}_{A^-} \quad (60)$$

Así podremos calcular el valor de Λ° para el ácido acético haciendo una combinación de términos en Λ° para electrolitos fuertes. Por lo que:

$$\Lambda^{\circ}_{HA} \stackrel{“”}{=} \Lambda^{\circ}_{HCl} + \Lambda^{\circ}_{NaA} \quad (61)$$

Pero a la supuesta igualdad anterior para que sea cierta le debemos restar las contribuciones de $\lambda^{\circ}_{Cl^-}$ y $\lambda^{\circ}_{Na^+}$, es decir usar el Λ° del NaCl.

$$\Lambda^{\circ}_{NaCl} = \lambda^{\circ}_{Na^+} + \lambda^{\circ}_{Cl^-} \quad (62)$$

Entonces combinando (62) con (61), obtenemos:

$$\Lambda^{\circ}_{HA} = \Lambda^{\circ}_{HCl} + \Lambda^{\circ}_{NaA} + \Lambda^{\circ}_{NaCl} \quad (63)$$

Es decir que por cálculo indirecto con electrolitos fuertes llegamos a determinar las propiedades de dilución infinita de electrolitos débiles.

2.6. RELACIÓN ENTRE LA CONDUCTANCIA MOLAR Y LA CONDUCTANCIA MOLAR A DILUCIÓN INFINITA

Para un electrolito binario $Z_+ - Z_-$ valente:

$$\Lambda = \alpha F [(u_+ Z_+ v_+) + (u_- Z_- v_-)] \quad (64)$$

Si además se cumple que $Z_+ v_+ = Z_- v_-$, entonces:

$$\Lambda = \alpha F Z_+ v_+ [u_+ + u_-] \quad (65)$$

$$\Lambda_0 = F [(u_{0,+} Z_+ v_+) + (u_{0,-} Z_- v_-)] = F Z_+ v_+ [u_{0,+} + u_{0,-}] \quad (66)$$

Realizando el cociente de las conductancias molares de las (65) y (66), resulta:

$$\Lambda/\Lambda_0 = \alpha (u_+ + u_-)/(u_{0,+} + u_{0,-}) \quad (67)$$

La ecuación anterior establece una dependencia aparentemente simple entre las conductancias molares y movilidades iónicas con los respectivos valores a dilución infinita. Sin embargo, de lo explicado anteriormente se ve que la relación (67) es una función de la concentración de soluto.

2.7. TEORÍA DE ARRHENIUS

En 1883 Svante Arrhenius presentó la teoría de la disociación de los electrolitos. En ella definió el grado de disociación como la relación entre el número de moléculas disociadas espontáneamente en iones y el número total de moléculas contenidas en el electrolito. Supuso además, que este grado de disociación a una concentración determinada era igual a la relación entre las conductancias equivalentes a dicha concentración y a dilución infinita. La teoría propone entonces, que la ecuación (67) no varíe con la concentración iónica, es decir:

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0 \quad (68)$$

A partir de lo explicado anteriormente se ve que la propuesta de Arrhenius es muy limitada, pero realmente existen varias situaciones en las que se cumple, por ejemplo ácidos y bases débiles en disoluciones de concentración menor que 0.005 M.

La relación entre ambas conductancias equivalentes es igual a la relación entre las conductancias molares, ya que se cancelan los números estequiométricos que se usan para definir a esta última.

De la ecuación (50) se deduce que la conductancia molar de un electrolito depende del número de iones, de sus cargas y movilidades iónicas. Para un soluto dado, la carga está definida claramente y la variación de la conductancia molar con la concentración depende de un cambio en el número o la velocidad de los iones.

Arrhenius supuso que las velocidades iónicas eran independientes de la concentración de soluto y que el cambio se debía exclusivamente al cambio en el número de iones, es decir al grado de disociación. A partir de la ecuación (67) se puede demostrar que la aproximación de Arrhenius se cumple cuando:

$$u_+ \cong u_{0,+} \quad (69i)$$

y

$$u_- \cong u_{0,-} \quad (69ii)$$

Considerando entonces las ecuaciones (69i) y (69ii) llegamos a la ecuación presentada por Arrhenius (68).

La teoría moderna de los electrolitos sostiene una situación más real pero compleja, en la que las velocidades de los iones varían cuando cambia la concentración. Al cambiar la movilidad iónica por variación de la concentración, la relación entre conductancias deja de ser una medida del grado de disociación. Sin embargo, en disoluciones de electrolitos “débiles”, el número de iones por unidad de volumen es pequeño y también las fuerzas interiónicas, de modo que las velocidades deben de cambiar poco con la concentración, por lo que la relación Λ/Λ_0 no se apartará apreciablemente del grado de disociación.

2.8. INFLUENCIA DE LAS ATRACCIONES INTERIÓNICAS

En el tratamiento fenomenológico de la conducción eléctrica, se encontró que la conductancia equivalente varía con la concentración de un electrolito de acuerdo con la ecuación empírica de Kohlrausch dada por la (46):

$$\Lambda = \Lambda_0 - A C^{1/2} \quad (46)$$

Teniendo en cuenta que, para un electrolito binario totalmente ionizado se cumplen además las ecuaciones (65) y (66):

$$\Lambda = F Z_+ v_+ (u_+ + u_-) \quad (65)$$

$$\Lambda_0 = F Z_+ v_+ (u_{0,+} + u_{0,-}) \quad (66)$$

y sustituyendo las ecuaciones (65-66) en la (46), vemos que las velocidades iónicas varían con la concentración iónica. Cuanto mayor es el número de iones por unidad de volumen, menor serán las movilidades de los iones en disolución. A concentraciones apreciablemente altas, el movimiento de un ion particular no es independiente de la existencia y movimiento de los demás iones, ya que existen interacciones entre ellos. Estas interacciones se pueden estudiar a través del **concepto de nube iónica**.

La influencia de la nube iónica se puede ignorar solamente cuando ésta es tan tenue que su efecto sobre el movimiento de los iones es despreciable. Esta condición se cumple solamente a **dilución infinita**.

2.9. REVISIÓN DE LA TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL DE LA NUBE IÓNICA

Debye y Hückel formularon un modelo muy simple para describir la distribución temporal iónica en las disoluciones diluidas de electrolitos. En ella se consideró que la disolución electrolítica está formada por iones solvatados y moléculas de disolvente. El primer paso en la aproximación de Debye-Hückel es escoger arbitrariamente cualquier ion del conjunto y llamarle **ion de referencia** o **ion central**. Es el único ion en el que se considera la existencia de una carga discreta. Las moléculas del disolvente se consideran como un medio dieléctrico continuo, y los demás iones de la disolución (todos excepto el ion central) no se consideran individualmente sino que sus cargas se funden en una distribución espacial continua de carga.

En cualquier punto en el que la concentración de iones de un signo sea mayor que la de iones de signo opuesto se producirá un exceso de carga, esto es, una carga neta. La carga total de esa atmósfera que rodea al ion debe ser de signo opuesto y exactamente igual a la del ion de referencia.

Si el ion central es, por ejemplo, negativo, éste ejercerá atracción eléctrica sobre los iones positivos. Por lo tanto, en torno a un ion negativo habrá mayor concentración de iones positivos que de iones negativos, y la densidad volumétrica de carga neta será no nula. Al mismo tiempo las fuerzas térmicas están impulsando a los iones en todas direcciones, tendiendo a reestablecer la electroneutralidad. De este modo, la media en el tiempo de las fuerzas térmicas que tienden al desorden, es un exceso local de carga positiva cerca de un ion negativo, y *viceversa*.

El ion central está rodeado de una atmósfera formada por iones de ambos signos, que en un instante cualquiera puede tener un exceso de carga de cualquier signo, pero como media en el tiempo tiene carga igual y opuesta a la del ion central.

Considerando fuerzas de interacción coulombianas entre iones puntiformes, Debye y Hückel obtienen expresiones para el potencial eléctrico (ψ) y la distribución espacial de densidad de carga (ρ) en función de la distancia (r) al ion central. Resolviendo simplemente la ecuación de Poisson para el dieléctrico (electrolito):

$$\psi = (Z_i e) e^{-(\kappa/r)} / (4 \pi \epsilon_0 \epsilon) \quad (70)$$

$$\rho = -(Z_i e \kappa^2) e^{-(\kappa/r)} / (4\pi r) \quad (71)$$

donde Z_i es la carga (estado de oxidación) del ion central, e es la carga elemental, ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío y ϵ es constante dieléctrica del disolvente.

Por otro lado surge de la resolución de las ecuaciones el término de corrección por la nube iónica, es decir, el radio real, κ^{-1} del ion que considera la nube que lo rodea. El mismo está dado por:

$$\kappa^{-1} = (e^2 / \epsilon_0 \epsilon k T \sum_j n_j^0 Z_j^2)^{-1/2} \quad (72)$$

donde: k es la constante de Boltzmann (R/N_A), T es la temperatura absoluta, n_j^0 es el número volumétrico de iones de las especies j de carga Z_j lejos del ion central i .

Si se estudia la carga contenida en un casquete esférico de espesor δr a una distancia r en torno al ion central, se encuentra que ésta varía según el gráfico de la Fig. 26.

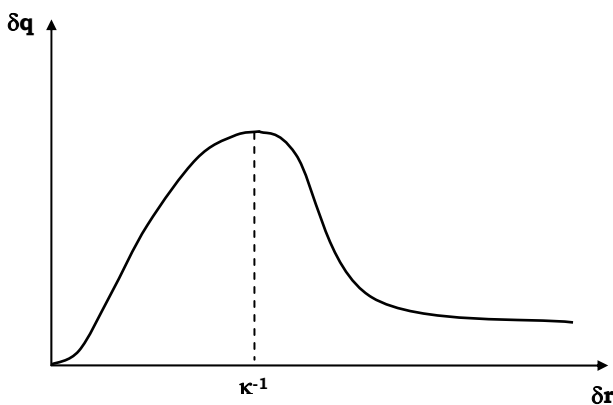


Figura 26. Variación de la densidad de carga contenida en una hemiesfera hipotética que recorre la disolución desde el ion central al seno de la disolución.

Este comportamiento indica que el valor máximo de carga contenido en una hemiesfera de espesor δr se alcanza a una distancia κ^{-1} del ion central. Por este motivo κ^{-1} se conoce como **radio de la nube iónica**, o **longitud recíproca de Debye-Hückel**. Como se deduce de la expresión matemática de κ^{-1} , ecuación (72), al disminuir la concentración iónica, la nube se extiende aumentando el valor de κ^{-1} .⁹

9. Falkenhagen H (1971): *Theorie der Elektrolyte*, Hirzel, Leipzig, Alemania Democrática; Shedlovsky T & Shedlovsky L (1971): *Conductimetry*, en Weissberger A & Rossiter BW eds.: *Physical methods of Chemistry*, Parte 2A, Wiley Interscience, New York.

2.10. TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER

El estudio realizado a partir de la teoría de la nube iónica es válido para analizar las propiedades de equilibrio de las disoluciones, ya que las fuerzas que actúan sobre el ion central están dirigidas en todo el espacio. El resultado es sólo un movimiento al azar de los iones descrito por las leyes de la Termodinámica Estadística, cuya distancia media recorrida es cero. Sin embargo, se requiere de un nuevo estudio para el tratamiento de las atmósferas iónicas en torno a iones en movimiento. Se deben considerar dos efectos originados en la interacción entre un ion y su nube iónica: el **efecto de relajación** y el **efecto electroforético**.

2.10.1. EFECTO DE RELAJACIÓN

En ausencia de una fuerza motriz, el campo coulombiano en torno a un ion central es de simetría esférica. La probabilidad de encontrar un ion de determinado signo a una distancia r del ion central es la misma en cualquier dirección. Pero cuando los iones se ven sometidos a una fuerza directriz hay una dirección privilegiada en el espacio para el movimiento. La probabilidad de encontrar un ion de determinada carga en determinado elemento de volumen no depende solamente de la distancia al ion central, sino de la dirección. Para eso, los movimientos involucrados en la restitución de la simetría esférica deberían ser instantáneos. Aun cuando se disponga del tiempo necesario para ello, la simetría esférica únicamente se conseguirá si el ion central deja de desplazarse mientras la nube está reajustándose. Pero, bajo la influencia del campo aplicado, el ion central sigue moviéndose y su atmósfera iónica nunca lo alcanza completamente.

Detrás del ion central, la niebla va desapareciendo, ya que el campo eléctrico del ion central, que es el que lo origina, se ha alejado y los movimientos térmicos tienden a dispersar los iones.

Delante del ion la nube se está formando continuamente. Por lo tanto, cuando los iones se desplazan van perdiendo parte de la nube que queda atrás, mientras que adelante se va formando una nueva. El adelantamiento constante del ion central con respecto a su atmósfera iónica, implica que su centro de carga se desplace con respecto al centro de carga de su nube. La atmósfera iónica deja de estar distribuida en forma esférica en torno al ion central móvil, adquiriendo una forma oval.

La falta de coincidencia entre los centros de carga del ion y su atmósfera de carga opuesta genera una fuerza eléctrica entre el ion y su nube, quedando el ion sometido a la acción de un campo eléctrico. Como este nuevo campo eléctrico surge de la relajación continua de la atmósfera que queda detrás del ion y de la formación continua de la nube delante del mismo, se le conoce como **campo eléctrico de relajación**.

Los centros de carga del ion y de la nube se encuentran sobre la trayectoria descrita por el ion que se desplaza, y por lo tanto el campo de relajación actúa en la misma dirección que el campo exterior pero en sentido opuesto, retardando el movimiento del ion.

Cuanto mayor es la velocidad del ion, mayor es la asimetría de la nube, y mayor la fuerza de retardo.

2.10.2. EFECTO ELECTROFORÉTICO

El campo eléctrico aplicado externamente actúa sobre el ion central, pero también sobre su atmósfera iónica de carga opuesta. Este efecto es más importante para campos eléctricos intensos. Por lo tanto el ion y su niebla tienden a moverse en sentidos opuestos.

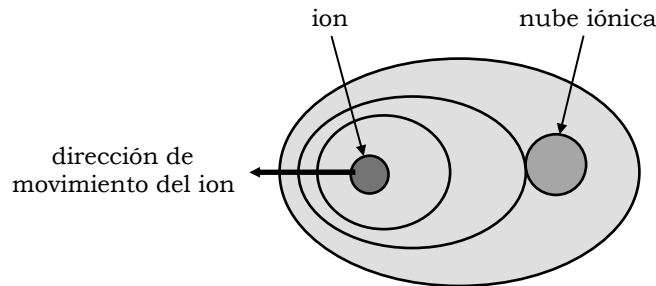


Figura 27. Efecto de relajación dependiente del tiempo. Durante el movimiento de un ion, la atmósfera iónica se renueva constantemente en un tiempo finito.

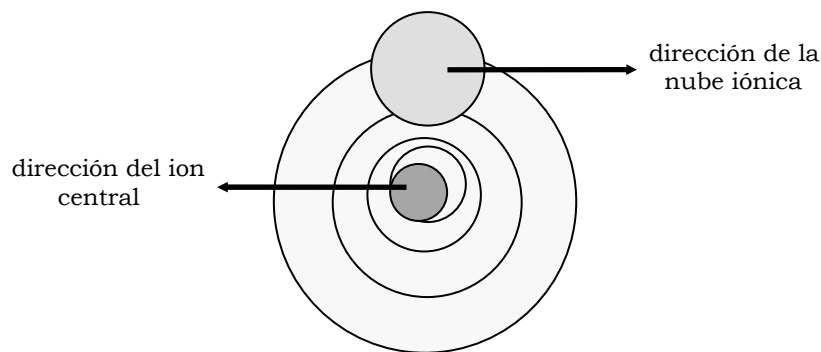


Figura 28. Efecto electroforético en el que el ion central y su nube se desplazan en direcciones opuestas.

La atmósfera iónica se puede considerar como una esfera cargada de radio iónico κ^{-1} . El espesor de la nube iónica en una disolución 10^{-6} M de un electrolito mono-monovalente es aproximadamente 100 \AA .¹⁰ Por lo tanto la nube se puede considerar como una partícula del orden de la dimensión de las partículas coloidales (10 a 10000 \AA). Como la migración de las partículas coloidales en un campo eléctrico se denomina **electroforesis**, la migración de la nube iónica se describe como **efecto electroforético**.

Cuando la niebla iónica se mueve trata de arrastrar los iones y moléculas que la componen, pero también al ion central. No solamente el ion que se desplaza atrae y trata de mantener su nube, sino que también ésta atrae y trata de conservar su ion central por medio de una fuerza, la fuerza electroforética que se opone al movimiento del ion central.

2.10.3. VELOCIDAD NETA DE DESPLAZAMIENTO

En el estudio elemental de la migración iónica se supuso que la velocidad de desplazamiento está determinada por la fuerza eléctrica procedente del campo apli-

10. El ångström (Å), millonésima de milímetro, se denomina así en homenaje al físico sueco Anders Jöns Ångström (1814-1874), gran investigador del espectro solar.

cado desde el exterior, \mathbf{F} , puesto que la misma es numéricamente igual al producto de la carga iónica y la velocidad de desplazamiento.

Cuando se consideran las interacciones entre el ion y su nube se encuentra que existen otras fuerzas que actúan sobre el ion, la fuerza de relajación \mathbf{F}_{rel} , procedente de la distorsión de la nube en torno al ion que se desplaza, y la fuerza electroforética \mathbf{F}_{elec} , debida al movimiento de la nube en sentido opuesto al del ion.

Un tratamiento riguroso de la velocidad de migración de los iones debe considerar una fuerza resultante, de la forma:

$$\mathbf{F}_{\text{total}} = \mathbf{F} - (\mathbf{F}_{\text{rel}} - \mathbf{F}_{\text{elec}}) \quad (73)$$

El signo negativo indica que las fuerzas de relajación y electroforética actúan en sentido opuesto al del campo eléctrico externo.

Del mismo modo, la velocidad de desplazamiento es una velocidad neta, que se puede descomponer en una velocidad \mathbf{v}_0 , resultando del campo eléctrico aplicado sin considerar las interacciones iónicas, una componente electroforética, \mathbf{v}_{elec} , y una componente de relajación, \mathbf{v}_{rel} .

Como las fuerzas electroforéticas y de relajación actúan en sentido opuesto al campo eléctrico externo aplicado, las componentes electroforética y de relajación disminuyen la velocidad de desplazamiento:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 - (\mathbf{v}_{\text{rel}} + \mathbf{v}_{\text{elec}}) \quad (74)$$

El paso siguiente consiste en evaluar las componentes electroforética y de relajación de la velocidad de desplazamiento neto del ion.

El movimiento de la nube iónica es el más complejo de evaluar; pero teniendo en cuenta que el mismo puede seguir la **Ley de Stokes**¹¹ del desplazamiento de una partícula esférica en un medio viscoso bajo un campo eléctrico electroforético \mathbf{E}_{elec} , tendremos:

$$\mathbf{v}_{\text{elec}} = Z_i e \mathbf{E}_{\text{elec}} / 6\pi\eta\kappa^{-1} \quad (75)$$

La contribución del efecto de relajación fue desarrollada primeramente por Debye y Hückel, que calcularon la influencia de este efecto en la conductancia; posteriormente su desarrollo fue mejorado por Onsager. Como primera aproximación el efecto relajante en el campo eléctrico, $\Delta\mathbf{E}/\mathbf{E}$, será:

$$\Delta\mathbf{E}/\mathbf{E} = -Z_+ |Z_-| F^2 a / 12\pi N_A \varepsilon kT (1 + \sqrt{a}) \kappa^{-1} \quad (76)$$

donde

$$a \equiv Z_+ |Z_-| (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) / (Z_+ + |Z_-|) (|Z_-| \lambda_+^0 + |Z_+| \lambda_-^0)$$

De esta expresión se calcula la diferencia en la conductancia equivalente iónica bajo el nuevo campo eléctrico y luego, la velocidad de desplazamiento real del ion.

Una vez que han sido evaluadas ambas componentes, esto es, de relajación y electroforética, se puede introducir en la ecuación de la velocidad, con lo que se obtiene la expresión final para la velocidad. No entraremos en la deducción de la ecuación, ya que queda fuera de las metas de este curso, pero la misma puede ser consultada en la bibliografía citada.

11. George Stokes (1819-1903) nació en Irlanda pero estudió en Cambridge, donde a los 30 años empezó a enseñar matemática. Antes de formular su famosa ley trabajó en espectroscopía y difracción.

Así, entonces calculando la velocidad de desplazamiento, se obtiene:

$$v = v_0 - [|Z_i| e (6\pi\eta) + u_0 e^2 w / (24 \pi \epsilon_0 \epsilon k T)] \kappa E \quad (77)$$

donde Z_i es el estado de oxidación del ion, η es la viscosidad dinámica del disolvente, ϵ es la constante dieléctrica del disolvente, ϵ_0 es la constante correspondiente al vacío, κ es el recíproco del radio de la nube iónica y se define un nuevo parámetro, $w \equiv Z_+ Z_- 2 a / (1 - a^{-1/2})$.

Si el electrolito es Z-Z valente, entonces $a = 0.5$ y $w = Z^2 / [1 + (1/\sqrt{2})]$.

Por otro lado, de acuerdo con la definición de movilidad iónica, la velocidad de un ion está dada por (41):

$$v_i = u_i E = u_i (V/L) \quad (41)$$

por lo que sustituyendo en la (77) obtendremos:

$$u_i = u_{0,i} - [|Z_i| e (6\pi\eta) + u_0 e^2 w / (24 \pi \epsilon_0 \epsilon k T)] \kappa \quad (78)$$

El análisis de esta expresión muestra que la movilidad de los iones, u_i , dependen de las propiedades físicas y químicas del disolvente, la temperatura y la concentración iónica, ya que se encuentra directamente involucrada la longitud recíproca de Debye-Hückel, ecuación (72).

Cuando disminuye la concentración iónica, disminuye κ , y en la situación límite de dilución infinita $\kappa \rightarrow 0$, por lo cual $u_i \rightarrow u_{0,i}$.

Si la disolución contiene un soluto único, con $Z_+ = |Z_-|$, las movilidades iónicas no dependen de la naturaleza de los iones, sólo de la carga, la concentración, la temperatura y el disolvente. Si por el contrario $Z_+ \neq |Z_-|$, la movilidad iónica dependerá de la naturaleza del ion además de las otras propiedades, ya que varía con λ_+ y λ_- .

Por otro lado, λ_+ y λ_- se relacionan con las movilidades u_+ y u_- según la ecuación $\lambda_i = F u_i Z_i$, por lo que tendremos:

$$\lambda_i = \lambda_{0,i} - F [|Z_i|^2 e (6\pi\eta) + u_0 e^2 w / (24 \pi \epsilon_0 \epsilon k T)] \kappa \quad (79)$$

De aquí podremos calcular la conductancia molar de la disolución electrolítica usando:

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i v_i \quad (80)$$

es decir:¹²

$$\Lambda = \sum_i v_i \lambda_{0,i} - \sum_i v_i F [|Z_i|^2 e (6\pi\eta) + u_0 e^2 w / (24 \pi \epsilon_0 \epsilon k T)] \kappa \quad (81)$$

2.10.4. LA ECUACIÓN DE DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER

La conductancia molar de un electrolito binario completamente ionizado en el que $Z_+ v_+ = |Z_-| v_-$, se relaciona con las velocidades absolutas iónicas por la expresiones (65) y (66):

12. Bard AJ & Faulkner LR (1980): *Electrochemical methods: fundamentals and application*, John Wiley & Sons. Inc., New York;
Bockris JO'M & Reddy AKN (1970): *Modern Electrochemistry*, vol. 1 y 2, Plenum Press, New York-London.

$$\Lambda = \alpha F Z_+ v_+ [u_+ + u_-] \quad (65)$$

$$\Lambda_0 = F Z_+ v_+ [u_{0,+} + u_{0,-}] \quad (66)$$

Sustituyendo la (78) para el catión y el anión en la (65) y (66) y tomando la suma como en (80), obtenemos la siguiente ecuación general:

$$\Lambda = \Lambda_0 - [Z_+ v_+ (Z_+ + |Z_-|)] e F \kappa / (8\pi\eta) + e^2 w \kappa \Lambda_0 / (24\pi \epsilon_0 \epsilon k T) \quad (82)$$

Reemplazando κ por su valor para el caso de un electrolito simétrico, o sea cuando $Z \equiv Z_+ = |Z_-|$, con $v_+ = v_- = 1$, obtendremos una ley de conductancia más sencilla.

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B \Lambda_0) C^{1/2} \quad (83)$$

donde:

$$A = Z^2 e F (2 Z^2 e^2 N_A / \epsilon_0 \epsilon k T)^{1/2} / 3T\eta \quad (84)$$

$$B = e^2 w^2 (Z^2 e^2 N_A / \epsilon_0 \epsilon k T)^{1/2} \quad (85)$$

Esta ley es la **expresión de Debye-Hückel-Onsager** para un electrolito Z-Z valente simple y simétrico, donde C es la concentración molar.

La teoría de la nube iónica proporciona una ecuación que tiene la misma forma que la ley empírica de Kohlrausch, pero solamente coinciden a dilución infinita.

Las dos constantes de la ecuación, A y B , quedan completamente determinadas por el estado de oxidación de los iones del electrolito, la temperatura, la constante dieléctrica y la viscosidad del disolvente, y constantes universales. La ecuación se ha verificado para un gran número de datos experimentales, sobretodo para disoluciones acuosas de electrolitos verdaderos. A muy bajas concentraciones ($<10^{-3}$ N) la concordancia es muy buena.

La Tabla 3 muestra las pendientes observadas y calculadas, $(\partial\Lambda/\partial\sqrt{C})_T$, según Debye-Hückel-Onsager para disoluciones acuosas de diferentes electrolitos a 25°C a concentración iónica igual a 10^{-3} M.

TABLA 3		
electrolito	pendiente observada	pendiente calculada
LiCl	81.1	72.7
KBr	87.9	80.2
KSCN	76.5	77.8
MgCl ₂	144.1	145.6
Ba(NO ₃) ₂	160.7	150.5
K ₂ SO ₄	140.3	159.5

La expresión derivada de la teoría de Debye-Hückel-Onsager es satisfactoria para la tangente límite de la curva $\Lambda = f(C^{1/2})$, es decir para disoluciones diluidas. A medida que aumenta la concentración se hace mayor la disparidad entre las curvas teóricas y experimental. Por ejemplo la Fig. 29 (pág. siguiente) muestra el apartamiento esperado para un electrolito mono-monovalente.

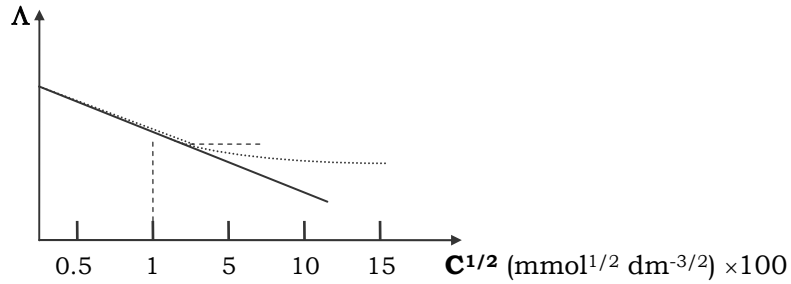


Figura 29. Representación de la curva $\Lambda = f(C^{1/2})$ para concentraciones superiores a 10^{-3} M.

2.10.5. LIMITACIONES DE LA TEORÍA ANTERIOR

1.- Esta teoría fue desarrollada considerando al electrolito totalmente disociado. Sin embargo, la teoría también se aplica en cualquier caso en que la cantidad C_i sea la concentración de los portadores de carga. Esta es igual a la concentración estequiométrica si todos los iones se encuentran libres para conducir la corriente. Si la concentración iónica no es igual a la estequiométrica, debemos considerar que la misma es $C_i = \alpha C$. Para este caso, también se cumple la (65):

$$\Lambda = F Z_+ v_+ [u_+ + u_-] \quad (65)$$

pero con C_i en lugar de C en la (83) y considerando el grado de disociación real.

$$\Lambda = [\Lambda_0 - (A + B \Lambda_0)(\alpha C)^{1/2}] \quad (86)$$

donde α tiene el significado que se le asignó hasta ahora, y C es la concentración total.

Si por el contrario en la disolución hay asociación iónica, habíamos definido a la misma como la dada en (55):

$$\alpha = 1 - \theta \quad (55)$$

En este caso, se puede definir una nueva conductancia molar Λ' para el caso de las especies no asociadas como:

$$\Lambda' = \alpha [\Lambda_0 - (A + B \Lambda_0) C_i^{1/2}] \quad (87)$$

con $C_i = f(\alpha)$.

Λ' es la conductancia molar, pero definida para un mol de iones libres, que se encuentran a la concentración C_i , o sea, la concentración iónica real de la disolución.

Como $C_i = \alpha C$, se puede deducir comparando (87) con (86) que:

$$\Lambda' = \alpha \Lambda \quad (88)$$

Para un electrolito débil la concentración iónica es pequeña, y se cumple que:

$$\Lambda' = \alpha [\Lambda_0 - (A + B \Lambda_0) C_i^{1/2}] \cong \alpha \Lambda_0 \quad (89)$$

por lo que la expresión resulta semejante a la que se deriva de la teoría de Arrhenius:

$$\Lambda' = \alpha \Lambda_0 \quad (90)$$

Cuando la concentración de los iones libres es apreciable, Λ' es sensiblemente menor que Λ_0 y el cociente Λ'/Λ se aproxima a la unidad.

2.- La teoría de Debye-Hückel-Onsager considera los iones como cargas puntuales. Se puede realizar una corrección para tener en cuenta el tamaño iónico sustituyendo en las expresiones anteriores el valor κ por $\kappa/(1 - \kappa r_0)$ donde κr_0 es la distancia (adimensional) de máxima aproximación de un ion de la nube al ion central, siendo r_0 el radio de este último.

3.- En el tratamiento anterior los efectos de relajación y electroforético se consideraron independientes. Sin embargo, los iones y moléculas de disolvente involucrados en los dos efectos son los mismos y, por ejemplo, el movimiento electroforético de la nube iónica afecta el campo de relajación, y viceversa. La consideración de estos y otros factores permite extender la teoría, pero siempre dentro de los conceptos básicos del modelo de la nube iónica.

En disoluciones concentradas, cuando las distancias medias ion-ion se vuelven del orden de las dimensiones iónicas, la teoría ya es insostenible. El problema de la conductancia en disoluciones concentradas y en electrolitos puros requiere otro tipo de análisis, para lo cual se han propuesto algunas soluciones.

En el caso de campos muy altos, esto es, mayores que 10^7 V m^{-1} , el físico alemán Wilhelm Wien observó que la conductividad de una disolución aumenta considerablemente a raíz de estos campos, siendo el efecto más importante a altas concentraciones. Este efecto se llama **efecto Wien**.¹³ Sin embargo, este efecto tiene una saturación con la concentración y el potencial aplicado, el cual depende del electrolito analizado. Esto es simplemente una consecuencia de la falta de linealidad en las ecuaciones planteadas como en la Ley de Ohm y la relación entre la velocidad de desplazamiento de un ion y la intensidad del campo.

Por otro lado, Debye y Falkenhagen observaron que la nube iónica podría no adoptar la forma asimétrica esperada cuando el campo aplicado no fuera continuo, es decir para campos eléctricos oscilantes, como ondas cuadradas, triangulares o sinusoidales. Para frecuencias mayores que 5 MHz la conductancia molar se aproxima a un valor algo menor que Λ_0 . Este efecto se conoce como **efecto Debye-Falkenhagen**. En este caso las teorías deben ser reevaluadas para la nueva geometría de la nube iónica o para la ausencia de ella especialmente para frecuencias muy altas.

3. TRANSPORTE DE ELECTROLITOS POR DIFUSIÓN PURA

Anteriormente habíamos definido un proceso difusional como el transporte de materia que surge como resultado de la existencia de un gradiente de potencial químico para el componente de interés. En Electroquímica nos interesa particularmente, el cambio de potencial químico por efecto de una variación de la actividad del componente de interés, ya que este hecho es una consecuencia de las reacciones electroquímicas.

13. Wien (1864-1928) trabajó en su juventud con Helmholtz. Obtuvo el Premio Nobel de Física en 1911 por sus descubrimientos sobre las leyes que gobiernan la radiación de calor.

Sea una reacción de electrodo en la que la misma ocurre entre electrodos planos y paralelos. Consideremos por simplicidad que una reacción no modifica a la otra, esto es, un electrodo se encuentra infinitamente separado del otro en el electrolito. El cambio en el potencial químico para el componente j del sistema α tendrá lugar al variar su actividad, en el mismo disolvente y a una temperatura dada.

Para la especie j se cumple entonces:

$$\mathbf{j}_{j,dif} = - C_j^\alpha u_j^\alpha (\partial \mu_j^\alpha / \partial x) \quad (21)$$

Tomando la definición de potencial químico de una especie dada llegaremos a:

$$\mathbf{j}_{j,dif} = - C_j^\alpha u_j^\alpha \partial / \partial x (\mu_j^{\circ,\alpha} + RT \ln \gamma_j^\alpha + RT \ln C_j^\alpha) \quad (91)$$

donde el superíndice α simboliza a la fase electrolito en la que la especie j se encuentra contenida.

Si las interacciones ion-ion son despreciables (disoluciones diluidas) la variación del coeficiente de actividad γ_j^α con la coordenada de reacción también será despreciable. Entonces, en este caso,

$$\mathbf{j}_{j,dif} = - C_j^\alpha u_j^\alpha (RT/C_j^\alpha) (\partial C_j^\alpha / \partial x) = - C_j^\alpha u_j^\alpha RT (\partial \ln C_j^\alpha / \partial x) \quad (92)$$

Esta es una ecuación que nos permitiría obtener la corriente eléctrica cuando un ion se encuentra transportado por difusión a lo largo del electrolito diluido.

En el caso que las interacciones interiónicas sean importantes (disoluciones de concentración mayor que 0.005 M), se cumplirá la siguiente relación:

$$\mathbf{j}_{j,dif} = - C_j^\alpha u_j^\alpha RT [(\partial \ln \gamma_j^\alpha / \partial x) + (\partial \ln C_j^\alpha / \partial x)] \quad (93)$$

o como es lo mismo:

$$\mathbf{j}_{j,dif} = - C_j^\alpha u_j^\alpha RT [1 + (\partial \ln \gamma_j^\alpha / \partial \ln C_j^\alpha)] (\partial C_j^\alpha / \partial x) \quad (94)$$

Por otro lado, la **Primera Ley de Fick**, para una dimensión y en el estado estacionario, establece que:

$$\mathbf{J}_{j,dif} = - D_j^\alpha (\partial C_j^\alpha / \partial x) \quad (22)$$

donde D_j es el **coeficiente de difusión** para la componente j-sima del electrolito. La ecuación (22) transformada a expresión de densidad de corriente nos lleva a:

$$\mathbf{j}_{j,dif} = - |Z_j| F D_j^\alpha (\partial C_j^\alpha / \partial x) \quad (95)$$

Tenemos dos casos para seleccionar:

1) El electrolito es simple Z-Z valente y la disolución es ideal. En este caso, comparando la (95) con la (94) tenemos que:

$$D_j^\alpha = u_j^\alpha RT / |Z_j| F \quad (96)$$

Esta ecuación se conoce como la **relación de Nernst-Einstein**, la cual vincula la difusividad y la movilidad de un ion en condiciones de idealidad.

2) El electrolito es simple Z-Z valente y la disolución no es ideal. En este caso, comparando la (95) con la (92) tenemos que:

$$D_j^\alpha = u_j^\alpha (RT/|Z_j| F)[1 + (\partial \ln \gamma_j^\alpha / \partial \ln C_j^\alpha)] \quad (97)$$

En este caso, cuando la concentración de la disolución se aproxima al orden molar, los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad, sin variación apreciable con la concentración. En este caso, la (97) se resume a la (96).

3.1. SEGUNDA LEY DE FICK PARA LA DIFUSIÓN PURA

Consideremos un conductor rectilíneo, por el cual tiene lugar un proceso difusional lineal según se muestra en la Fig. 30.

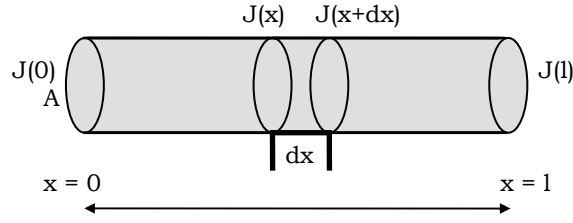


Figura 30. Representación de un conductor cilíndrico de sección A constante y longitud l . Se señalan los flujos de las partículas a la entrada y salida del conductor.

Consideremos en este tratamiento el efecto temporal para el flujo de la partícula j al atravesar el conductor. Este conductor de sección A , tiene una concentración que depende de la coordenada espacial x , por lo que se definirá como:

$$C_j^\alpha = (\partial n_j^\alpha / \partial v^\alpha) \quad (97)$$

donde n_j^α es el número de iones j por v^α el volumen del electrolito.

De esta ecuación para una sección de electrolito A constante tendremos:

$$n_j^\alpha = A \int C_j^\alpha(x,t) dx \quad \text{desde } 0 \text{ a } 1 \quad (98)$$

Estudiemos ahora el cambio de dicha cantidad en el tiempo:

$$\partial n_j^\alpha / \partial t = A \int_0^1 (\partial C_j^\alpha(x,t) / \partial t) dx \quad (99)$$

La variación temporal en el número de moles de especie transportada, debe ser considerada en una sección tubular de longitud dx para poder hacer la integración. Si una cantidad de sustancia $J_j(x) A dt$ fluye a través de la sección del conductor en un punto x para un tiempo dt , y una cantidad $J_j(x+dx) A dt$ lo hace en el punto $x+dx$ en un mismo intervalo de tiempo, el cambio en la cantidad de sustancia será:

$$dn_j^\alpha = - A [J_j(x+dx) - J_j(x)] dt \quad (100)$$

Llevando dicha expresión a derivadas parciales:

$$\partial n_j^\alpha / \partial t = - A [J_j(x+dx) - J_j(x)] \quad (101)$$

Vinculando la ecuación (101) con la (98) tendremos:

$$\partial C_j^\alpha(x,t) / \partial t = - \partial J_j(x) / \partial x \quad (102)$$

Si sustituimos la expresión de la Primera Ley de Fick:

$$\mathbf{J}_j = - D_j^\alpha (\partial C_j^\alpha / \partial x) \quad (22)$$

en la (102), obtenemos la siguiente relación difusional-temporal conocida como **Segunda Ley de Fick** en una dimensión:

$$\partial C_j^\alpha(x,t) / \partial t = D_j^\alpha (\partial^2 C_j^\alpha(x,t) / \partial x^2) \quad (103)$$

Para poder integrar estas leyes, es necesario elegir las condiciones iniciales y de contorno adecuadas. Las condiciones iniciales describen las condiciones de concentración del sistema en el comienzo del proceso difusional, mientras que las condiciones de contorno estarán dadas por los valores de concentración en los límites del contacto del sistema.

Supongamos que en un electrolito está transcurriendo un proceso de electrodo que consume sustancia según una reacción electroquímica dada. El proceso de difusión se produce por un movimiento de partículas disueltas desde el plano $x = 0$ (superficie del electrodo) al seno de la disolución ($x \rightarrow \infty$), para una **electrooxidación** y a la inversa en una **electrorreducción**.

Así la **condición inicial** será:

Para $x \geq 0$ y $t = 0$ se cumple que $C_j^\alpha(x,t) = C_j^o$ (concentración de la especie j en el seno de la disolución o disolución no perturbada).

Las **condiciones de contorno** serán:

Para $x = 0$ y $t > 0$ se cumple que $C_j^\alpha(x,t) = 0$ (reacción electroquímica muy rápida), y para $x \rightarrow \infty$ y todos los tiempos, $C_j^\alpha(x,t) = C_j^o$ (imperturbabilidad del seno de la disolución).

La resolución de la ecuación (103) nos da una función de la concentración con la coordenada del proceso y el tiempo bajo las condiciones iniciales.

Para un proceso de electrorreducción y electrooxidación los **perfiles de concentración**, esto es, las curvas $C_j^\alpha(x,t) = f(x)$ muestran contornos diferentes para tiempos de reacción mayores que cero.

Un artificio usado frecuentemente para resolver problemas difusionales en Electroquímica es la transformación de las ecuaciones diferenciales por el Método de Laplace (**Transformada de Laplace**) (ver **Apéndice 1**). Las ecuaciones a derivadas parciales, tales como la Segunda Ley de Fick, en que la concentración es una función tanto del tiempo como del espacio, son más difíciles de resolver que las ecuaciones diferenciales totales, en las que la variable dependiente es función solamente de una variable independiente. El resultado será, por tanto, la ecuación fundamental que indica la forma en que varía la concentración de la especie que difunde con la distancia x desde la interfase conductor electrónico/conductor iónico al seno de la disolución. El procedimiento de resolución de la ecuación diferencial es mostrado en el **Apéndice 2**.

La resolución exacta de la Segunda Ley de Fick para todo valor de x , da como resultado una ecuación compleja para el perfil de concentración, pero para valores de $x < 0.1$ se reduce a la siguiente:

$$C_j^\alpha(x,t) = C_j^{o,\alpha} [2 \pm x / (\pi D_j^\alpha t^3)^{1/2}] \quad (104)$$

Esta ecuación establece la forma de variación de la concentración de especie activa en función de la distancia a la superficie del electrodo.

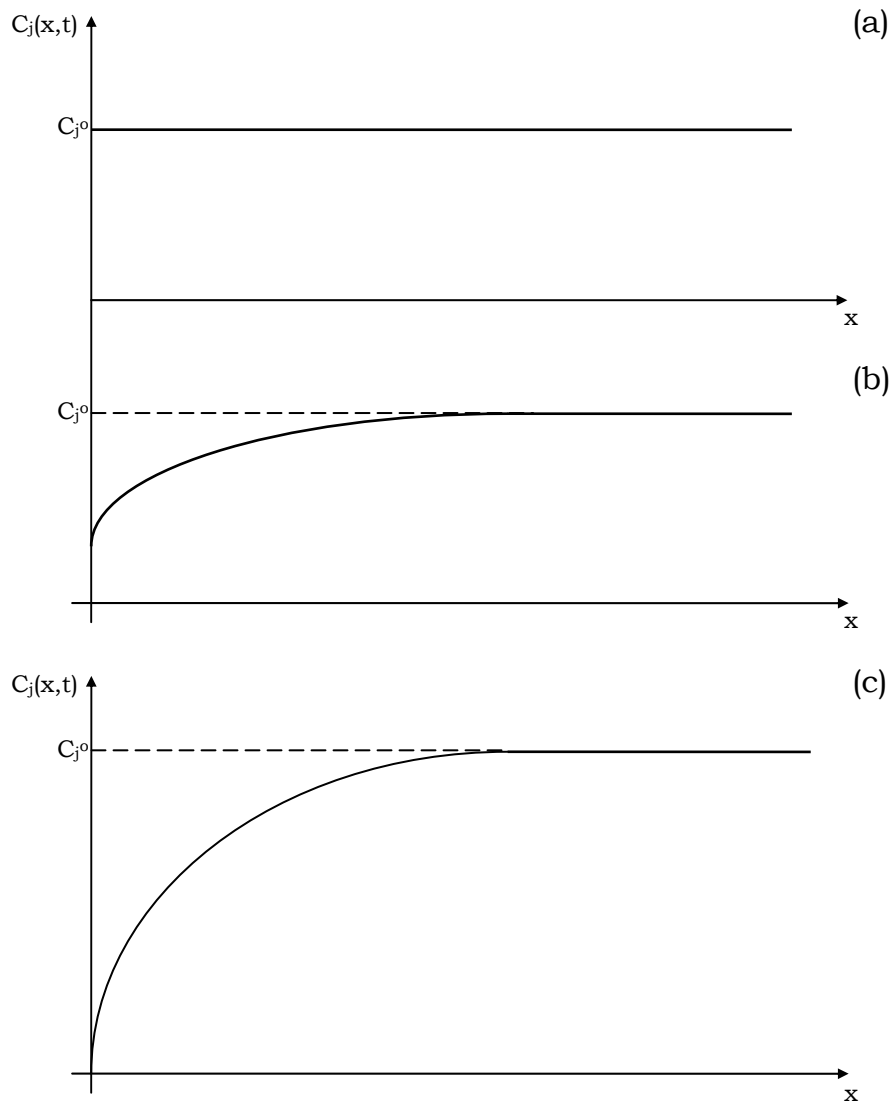


Figura 31. Representación gráfica de la variación de la concentración en función de la distancia para un proceso de reducción a diferentes tiempos, (a) $t = 0$, (b) y (c) $t \neq 0$.

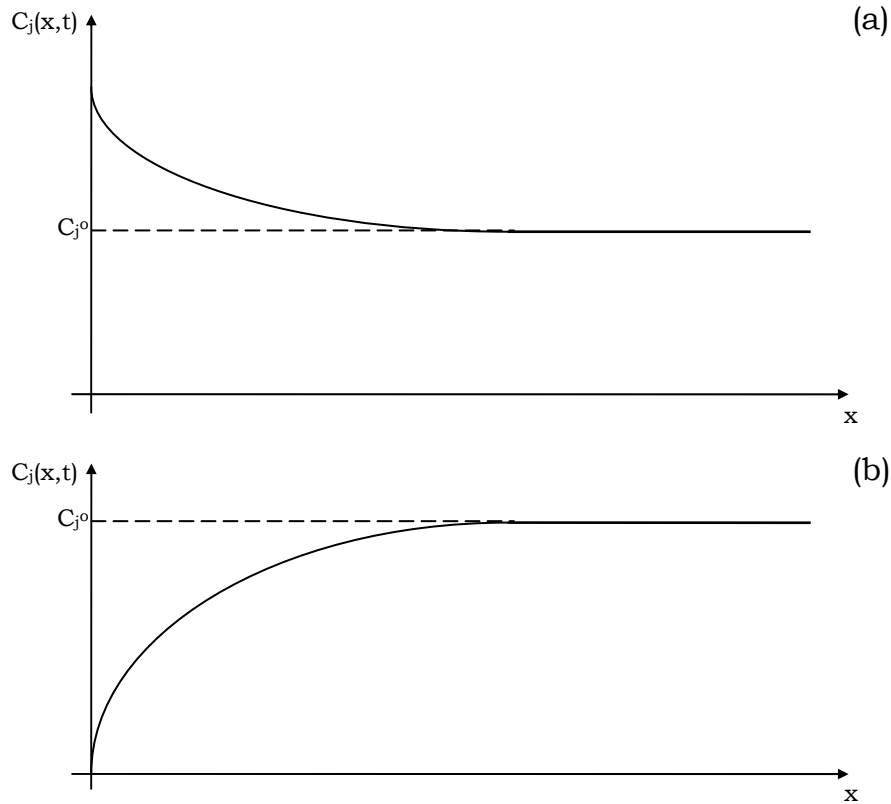


Figura 32. Representación gráfica de la variación de la concentración en función de la distancia para un proceso de electrooxidación (a) y electrorreducción (b) para tiempos mayores que cero.

Sin embargo, más que la ecuación total es de importancia el gradiente en el perfil de concentración, esto es, la derivada de la ecuación (104) y especialmente su valor en la superficie del electrodo.

$$[\partial C_j^\alpha(x,t)/\partial x]_{x=0} = C_j^{0,\alpha}/(\pi D_j^\alpha t^3)^{1/2} \quad (105)$$

De esta ecuación surge que el flujo de materia instantáneo, decrece con el aumento del tiempo en el que transcurre el proceso, ya que el flujo no está restringido temporalmente. Si se trazan las tangentes a las curvas de los perfiles de concentración desde el origen, intersectarán a las rectas $C_j^\alpha(x,t) = C_j^{0,\alpha}$ a una distancia $(\pi D_j^\alpha t^3)^{1/2}$, llamada **espesor de la capa de difusión**, la cual se simboliza como δ_D .

$$\delta_D = (\pi D_j^\alpha t^3)^{1/2} \quad (106)$$

El espesor de la capa de difusión es una medida del cambio de las concentraciones en una región de la disolución, donde el transporte de materia es enteramente difusional.

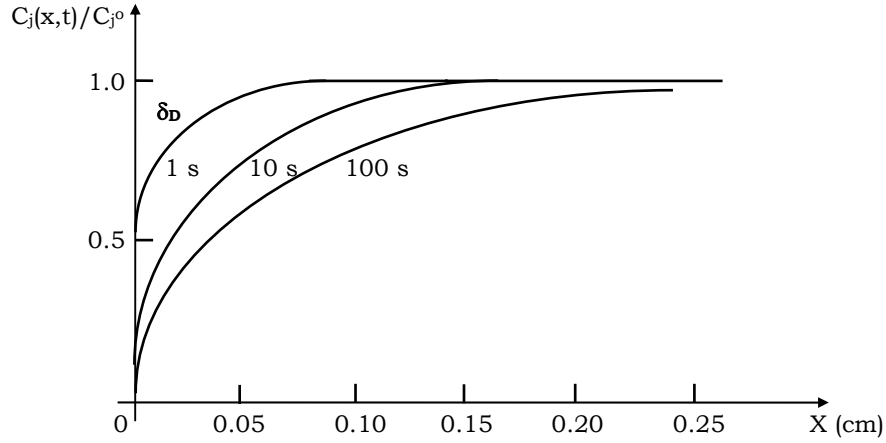


Figura 33. Distribución de la concentración para la difusión lineal en el caso de $C_j^\alpha(x,t) = 0$ y $D_j^\alpha = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. El gráfico de la izquierda indica que el proceso se ha realizado en 1 segundo, el del centro en 10 s y el de la derecha en 100 s. Se señala en el gráfico el valor del espesor de la capa de difusión, δ_D .

Un modelo de difusión interesante es el caso de la variación de la concentración con el tiempo constante, es decir, el caso en el que es posible llegar a un **estado estacionario**.

En este caso particular la Segunda Ley de Fick resulta:

$$D_j^\alpha (\partial^2 C_j^\alpha(x,t) / \partial x^2) = k \quad (107)$$

donde **k** es una constante real y distinta de cero.

Las condiciones iniciales y de contorno en este caso, también son las mismas, por lo que resolviendo la ecuación (107) y tomando el valor de $C_j^\alpha(x,t)$ en la superficie del electrodo ($x = 0$), llegamos a la expresión:

$$C_j^\alpha(x,t) = C_j^{0,\alpha} [2 \pm k / (\pi D_j^\alpha t^3)^{1/2}] \quad (108)$$

La Fig. 34 (pág. siguiente) muestra la distribución de la concentración en función del tiempo para el proceso de transporte de estado estacionario a la superficie del electrodo función de la coordenada de reacción. El proceso en estado estacionario es un proceso restringido en el tiempo, pues luego de que se alcanza el mismo, $C_j^\alpha(0,t) = 0$. En este punto, el proceso no puede avanzar más, ya que deberían asimilarse concentraciones negativas. Este tiempo se le denomina **tiempo de transición**, τ , y puede ser calculado de la ecuación (108) puesto que sería el tiempo en el cual la concentración de la especie **j** es nula.

$$\tau \equiv t = (1/\pi D_j^\alpha)^{1/3} (k/2)^{2/3} \quad (109)$$

A partir de la Primera Ley de Fick también es posible calcular el espesor de la capa de difusión en condiciones estacionarias, obteniéndose:

$$\delta_{D,EE} = (C_j^{0,\alpha} D_j^\alpha / k)^{1/2} \quad (110)$$

donde el subíndice EE simboliza al estado estacionario.

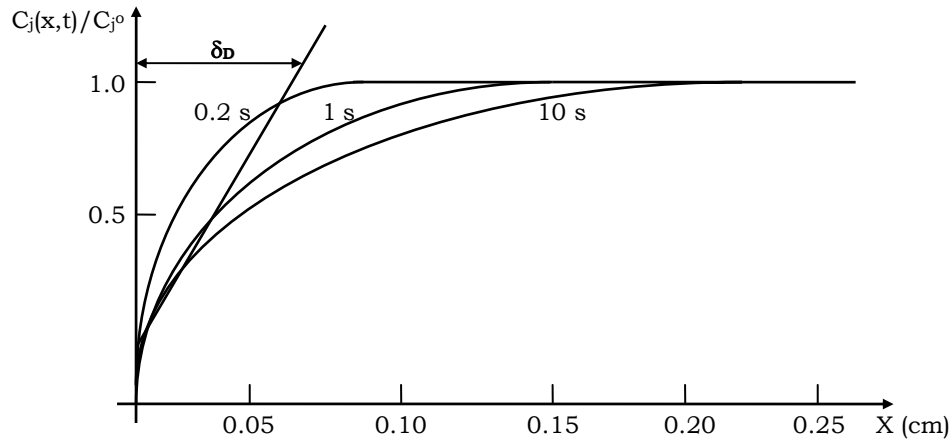


Figura 34. Distribución de la concentración para la difusión lineal y gradiente de concentración constante en el plano $x = 0$. Las gráficas responden a un valor de $k = 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $C_j^o = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ y $D_j^\alpha = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. El gráfico de la izquierda indica que el proceso se ha realizado en 0.2 segundo, el del centro en 1 s y el de la derecha en 10 s. Se señala en el gráfico el valor del espesor de la capa de difusión, δ_D .

La siguiente Tabla muestra los valores de los coeficientes de difusión ($\times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) de los cationes más comunes a diferentes concentraciones. En ellos se observa el máximo valor a dilución infinita donde las interacciones ion-ion son despreciables. Al aumentar la concentración de soluto, la difusión de las partículas es más dificultosa, similarmente a la disminución de la temperatura como se muestra para la difusión del ion K^+ en KCl .

TABLA 4					
Electrolito	Temperatura (°C)	Concentración/mol dm^{-3}			
		0	0.001	0.005	0.010
LiCl	25	1.366	1.345	1.323	1.312
KCl	20	1.763	1.739	1.708	1.692
KCl	25	1.993	1.964	1.934	1.917
KCl	30	2.230	2.200	2.161	2.144
KNO_3	25	1.928	1.899	1.866	1.846
AgNO_3	”	1.765	1.748	1.708	1.688
MgCl_2	”	1.249	1.187	1.044	0.989
CaCl_2	”	1.335	1.263	1.213	1.188
Na_2SO_4	”	1.230	1.175	1.123	-----
MgSO_4	”	0.849	0.768	0.710	-----
ZnSO_4	”	0.846	0.748	0.705	-----

4. TRANSPORTE DE ELECTROLITOS POR DIFUSIÓN Y MIGRACIÓN SIMULTÁNEAS

Consideremos una disolución diluida de electrolito que contiene n componentes, en los cuales los gradientes de concentración y un campo eléctrico están presentes.

De acuerdo a las ecuaciones:

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_{i,\text{mig}} + \mathbf{J}_{i,\text{dif}} \quad (7')$$

$$|\mathbf{J}_{i,\text{mig}}| = - C_i^{o,\alpha} u_i^\alpha (\partial\phi/\partial x) \quad (10)$$

$$\mathbf{j}_{i,\text{dif}} = - C_i^{o,\alpha} u_i^\alpha (\partial\mu_i^\alpha/\partial x) \quad (21)$$

la magnitud del flujo total para la especie \mathbf{j} en una dimensión será:

$$\mathbf{J}_i = - C_i^{o,\alpha} u_i^\alpha [(\partial\phi/\partial x) + (\partial\mu_i^\alpha/\partial x)/Z_i F] \quad (111)$$

En el caso de tener disoluciones ideales o ausencia de interacciones iónicas, los coeficientes de actividad de las especies involucradas serán iguales a la unidad. Además se cumple la ecuación:

$$\mathbf{J}_{i,\text{dif}} = - D_j^\alpha (\partial C_j^\alpha/\partial x) \quad (22)$$

por lo que sustituyendo la misma en la (111) obtenemos:

$$\mathbf{J}_{i,\text{dif}} = - [(RT u_i^\alpha/Z_i F) (\partial C_j^\alpha/\partial x) + u_i^\alpha C_j^\alpha (\partial\phi/\partial x)] \quad (112)$$

La misma se conoce como **Ecuación de Nernst-Planck** en una dimensión.

Es usual expresar dicha ecuación en función de la Ley de Faraday en términos de densidad de corriente:

$$\mathbf{j}_i = |Z_i| F \mathbf{J}_i \quad (13)$$

La densidad de corriente total será la contribución por difusión-migración de todas las especies presentes:

$$\mathbf{j} = - \sum_j [|Z_j| F RT u_i^\alpha (\partial C_j^\alpha/\partial x) + u_i^\alpha C_j^\alpha Z_j F (\partial\phi/\partial x)] \quad (113)$$

Es posible además expresar el proceso total en términos de un gradiente de potencial único, por lo que:

$$\mathbf{j} = - \sum_j |Z_j| F RT u_i^\alpha (\partial C_j^\alpha/\partial x) - \chi^\alpha (\partial\phi/\partial x) \quad (114)$$

donde χ^α es la conductividad del electrolito (fase α).

Despejando de la ecuación (114) el gradiente de potencial eléctrico, $(\partial\phi/\partial x)$, obtenemos:

$$(\partial\phi/\partial x) = - \mathbf{j}/\chi^\alpha - \sum_j (|Z_j| F RT u_i^\alpha/\chi^\alpha) (\partial C_j^\alpha/\partial x) \quad (115)$$

El término $-\mathbf{j}/\chi^\alpha$ representa el **gradiente de potencial de migración**, el cual tiene lugar cuando una corriente eléctrica neta atraviesa el electrolito α . El segundo término representa el **gradiente de potencial de difusión**, que tiene lugar cuando varias especies cargadas del electrolito poseen diferentes coeficientes de difusión. Si las movibilidades de las especies iónicas fueran idénticas, el gradiente de potencial de difusión no se originaría. Esto es contrario al potencial de migración que no depende directamente del pasaje de corriente eléctrica a través del electrolito (ésta no de-

desaparece en ausencia de flujo de corriente). De esta manera la ecuación (115) puede ser representada como:

$$(\partial\phi/\partial x) = (\partial\phi_{\text{mig}}/\partial x) + (\partial\phi_{\text{dif}}/\partial x) \quad (116)$$

La ecuación (116) nos permitiría calcular los aportes al potencial eléctrico por los procesos de migración y difusión.

4.1. POTENCIAL DE UNIÓN LÍQUIDA

El fenómeno difusional-migratorio es importante pues permite explicar lo que sucede cuando dos electrolitos diferentes se ponen en contacto.

La diferencia de potencial desarrollada en la unión de dos electrolitos de composición diferente pero homogénea y en el mismo disolvente, muchas veces es ignorada en Electroquímica experimental.

Las disoluciones pueden ponerse en contacto directamente según dispositivos geométricos que eviten la convección, o por medio de un diafragma con poros suficientemente profundos. Este diafragma puede ser un vidrio fritado (finamente dividido y compactado), un disco de cerámica porosa o de material similar y cualquier otro material permeable a los componentes del sistema, o sea que solamente provenga del mezclado mecánico.

Así, el sistema consistirá de dos disoluciones, las cuales exhibirán homogeneidad en todos sus puntos, y una región de transición en sus contactos, donde ocurre el proceso de transporte. Esta región posee un espesor dado, a lo largo del cual en una coordenada espacial x tiene lugar el proceso de transporte.

J.J. Lingane ha clasificado a las uniones líquidas en tres tipos diferentes:

- 1) dos disoluciones del mismo electrolito a diferente concentración;
- 2) dos disoluciones de diferentes electrolitos a la misma concentración;
- 3) dos disoluciones de diferentes electrolitos a diferente concentración.

En estos tres casos se produce la difusión de partículas según el gradiente de sus potenciales químicos, esto es en el primer caso por diferencia de concentración y en el segundo a raíz de la diferencia de sus coeficientes de difusión (o movilidades también).

En el segundo caso se observará un flujo difusional, que en principio se encuentra gobernado por el ion que más rápidamente difunde. Esto determinará una separación de cargas de diferente signo, que trae como consecuencia la creación de un campo eléctrico dirigido en oposición a dicha separación, o sea restablecer la electroneutralidad. El resultado es una tendencia a compensar las diferencias de velocidad de transporte, por un proceso mixto difusional-migratorio, hasta lograr un estado estacionario en el que los iones se mueven a la misma velocidad.

En el primer caso, se observará también un flujo de origen difusional como resultado de la diferencia entre las concentraciones, o sea los iones desde la disolución más concentrada a la más diluida. En este caso, también se observará una separación de cargas ya que los coeficientes de difusión, así como las movilidades, son función de la concentración. El proceso mixto difusional-migratorio, de igual forma que en el primer caso, tenderá a lograr la electroneutralidad en el estado estacionario (ver Fig. 35, pág. siguiente).

Para poder predecir la polaridad en cada cara de la región de unión líquido-líquido, es necesario conocer los valores de los coeficientes de difusión a determinada temperatura, disolvente y concentración de soluto.

Es de gran importancia conocer la diferencia de potencial de la unión líquida, para lo que recurriremos al cálculo de ella en el estado estacionario, o sea, en el momento en que se igualan las velocidades iónicas (**Sección 4.3.**).

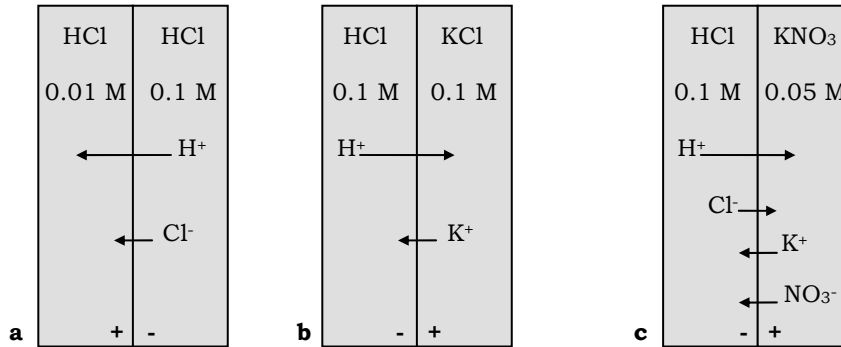


Figura 35. Tipos de uniones líquidas. Las flechas indican la dirección de transferencia neta de cada ion. La polaridad del potencial de unión líquida es indicado por medio de símbolos. a) Tipo 1), b) tipo 2) y c) tipo 3).

4.2. NÚMERO DE TRANSPORTE

Número de transporte o de transferencia, t_j , para un ion se define como la fracción de corriente migratoria transportada por el ion con respecto a la corriente total. Esta magnitud depende de la naturaleza del ion, la naturaleza del contraión, la concentración del electrolito (fase α), la naturaleza del disolvente y la temperatura.

$$t_j^\alpha = I_j / \sum_k I_k \quad (117)$$

Si la densidad de corriente es constante durante la experiencia, podemos establecer que:

$$t_j^\alpha = Q_j / \sum_k Q_k \quad (118)$$

es decir, la definición se toma con respecto a un tiempo dado de experiencia. Si la corriente no es constante debemos calcular la carga integrando en todo el tiempo de experiencia. Esto puede ocurrir cuando el electrolito es diluido y los reactivos se agotan durante la experiencia, es decir que sean consumidos por alguna reacción electroquímica.

En el caso que se cumpla la ecuación (118) se puede utilizar la Ley de Faraday y calcular el número de transporte de esta manera:

$$t_j^\alpha = (Q_j / Z_j F) / \sum_k (Q_k / Z_k F) \quad (119a)$$

donde Z es el estado de oxidación de los iones. Entonces:

$$t_j^\alpha = n_j / \sum_k n_k \quad (119b)$$

donde n es el número de moles de iones.

En este caso pasamos de una relación de cargas a una relación de cantidad de sustancia. Lo que debe quedar claro es que este número de moles es el estrictamente transportado por migración, por lo que para nuestro caso de difusión-migratoria debemos conocer previamente el valor de cada corriente involucrada, o conocer la concentración de cada especie que transporta la corriente por migración.

El arreglo experimental de la Fig. 36 ilustra el tratamiento realizado por el físico alemán Johann Wilhelm Hittorf en el siglo pasado para poder determinar el número de transporte de una especie a través de los equivalentes químicos de las sustancias en cuestión.¹⁴

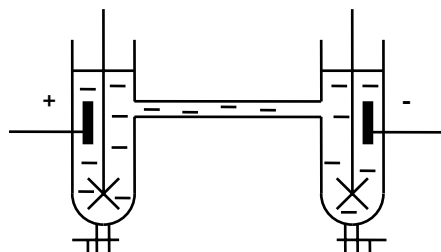


Figura 36. Diseño esquemático para una celda de determinación del número de transporte desde medida de la concentración (Método de Hittorf).

Lo que se hizo fue separar las porciones de electrolito cercanas a los polos eléctricos, es decir, cerca del polo positivo (**ánodo**) el electrolito se transforma en forma diferente que la porción cercana al polo negativo (**cátodo**). La porción de electrolito cercana al ánodo la llamaremos **anolito** y la cercana al cátodo la llamaremos **cato-lito**. Estas porciones de electrolito se mantienen homogéneamente distribuidas por medio de las paletas de agitación indicadas en la figura.

En muchos casos se deja un compartimento central, en el cual las reacciones electroquímicas no afectan a la composición inicial del electrolito (seno de la disolución), pero de todas maneras el diámetro del tubo es estrecho para evitar incidencia de esta porción. Más adelante el diseño fue cambiado a vasos separados por puentes, para mejorar la manipulación.

El número de transporte de los cationes fue determinado mediante esta metodología, y los datos obtenidos a diferentes concentraciones están enmarcados en la Tabla 5. La misma muestra los números de transporte de los iones positivos a 20°C con un error del 0.02%.

TABLA 5					
Concentración/mol dm⁻³					
Electrolito	0	0.01	0.05	0.10	0.20
HCl	0.8209	0.8251	0.8292	0.8314	0.8337
CH ₃ COONa	0.5507	0.5537	0.5573	0.5594	0.5610
CH ₃ COOK	0.6427	0.6498	0.6569	0.6609	-----
KNO ₃	0.5072	0.5084	0.5093	0.5103	0.5120
NH ₄ Cl	0.4909	0.4907	0.4905	0.4907	0.4911
KCl	0.4906	0.4902	0.4899	0.4898	0.4894
KBr	0.4849	0.4833	0.4831	0.4833	0.4841
KI	0.4892	0.4884	0.4882	0.4883	0.4887
½Na ₂ SO ₄	0.386	0.3848	0.3829	0.3828	0.3828
½K ₂ SO ₄	0.479	0.4829	0.4870	0.4890	0.4910

14. Hittorf (1824-1914) fue el primero en determinar la capacidad de transporte de carga de los iones, mejorando la comprensión de las reacciones electroquímicas. Junto a Julius Plücker (1801-1868) descubrió en 1859 los rayos catódicos producidos por descargas eléctricas en gases a baja presión.

En esta Tabla se puede observar que el número de transporte de los cationes disminuye al aumentar el tamaño y el estado de oxidación de la especie, sin embargo, en muchos casos, lo observado es un comportamiento parabólico con la concentración, esto es, aumentando a concentraciones bajas y a concentraciones altas.

Ilustremos el razonamiento que se realiza para calcular el número de transporte del H^+ y el Cl^- en el HCl para una diferencia de potencial menor a 1.0 V.

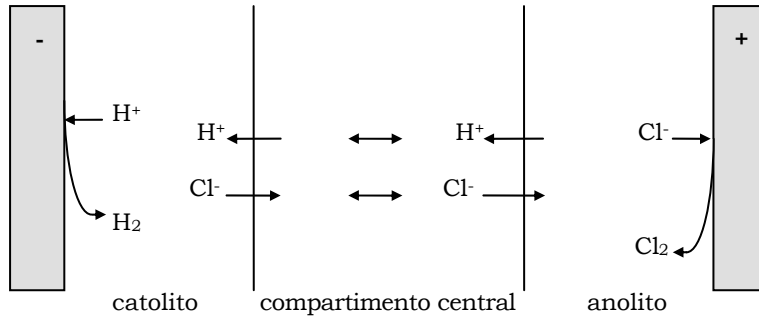


Figura 37. Esquema para el diagrama de flujos del movimiento iónico en el anolito, catolito y compartimento central para una celda de transporte de HCl.

Para el catolito se observan dos procesos diferentes: la reacción de electroreducción de H^+ a H_2 , en la que se pierden los iones para originar el H_2 , y la migración del hidrogenión hacia el catolito. El balance de masas será entonces:

$$n_{H,elect} = - Q_H / Z_H F \quad (120)$$

$$n_{H,mig} = t_H Q_H / Z_H F \quad (121)$$

$$n_{H,final} = n_H^0 - (1 - t_H) Q_H / Z_H F \quad (122)$$

donde n_H^0 es el número de moles iniciales de H^+ en la disolución, $n_{H,final}$ es el número final de moles de H^+ , $n_{H,elect}$ es el número de moles de H^+ que desaparecen por reacción electroquímica (el signo negativo indica desaparición) y $n_{H,mig}$ es el número de moles de H^+ que aparecen (signo positivo indica aparición) por migración desde el compartimento central.

El n_H^0 es el producto del volumen del catolito y la concentración del H^+ en el seno de la disolución.

El valor de la carga eléctrica Q_H indicada en la expresión (122) puede ser determinada a través de la Ley de Faraday.

Simultáneamente se puede realizar el mismo balance para el anolito.

Para el anolito, se observan dos procesos diferentes; la reacción de electrooxidación de Cl^- a Cl_2 en la que se pierden iones cloruro para originar el gas correspondiente y, la migración del cloruro hacia el anolito. El balance de masas será entonces:

$$n_{Cl,elect} = - Q_{Cl} / |Z_{Cl}| F \quad (123)$$

$$n_{Cl,mig} = t_{Cl} Q_{Cl} / |Z_{Cl}| F \quad (124)$$

$$n_{Cl,final} = n_{Cl}^0 - (1 - t_{Cl}) Q_{Cl} / |Z_{Cl}| F \quad (125)$$

donde n_{Cl}^0 es el número de moles iniciales de Cl^- en la disolución, $n_{\text{Cl,final}}$ es el número final de moles de Cl^- , $n_{\text{Cl,elect}}$ es el número de moles de Cl^- que desaparecen por reacción electroquímica (el signo negativo indica desaparición) y $n_{\text{Cl,mig}}$ es el número de moles de Cl^- que aparecen (signo positivo indica aparición) por migración desde el compartimento central.

Dos puntos son importantes de señalar: en primer lugar el valor de n_{Cl}^0 es igual al de n_{H}^0 puesto que la concentración del HCl es única para volúmenes iguales de anolito y catolito V y en segundo lugar los valores de Q_{H} y Q_{Cl} también puesto que podemos asimilar a la celda electrolítica como un dispositivo en serie de catolito, anolito y compartimento central. Si observamos el dibujo de la Fig. 36 (pág. 93), podemos ver que las llaves en la parte inferior de los compartimentos permiten extraer el electrolito a lo largo de la experiencia. Bien podemos entonces, valorar la cantidad inicial y final de H^+ y Cl^- en el catolito y anolito, respectivamente. Tomando en cuenta ésto y considerando que $|Z_{\text{Cl}}| = Z_{\text{H}} = 1$, tenemos que:

$$n_{\text{Cl,final}} = C_{\text{HCl}} V - (1 - t_{\text{Cl}}) Q/F \quad (126)$$

$$n_{\text{H,final}} = C_{\text{HCl}} V - (1 - t_{\text{H}}) Q/F \quad (127)$$

por lo que la variación en el número de moles de cloruro, Δn_{Cl} e hidrogenión Δn_{H} será:

$$\Delta n_{\text{Cl}} = - (1 - t_{\text{Cl}}) Q/F \quad (128)$$

$$\Delta n_{\text{H}} = - (1 - t_{\text{H}}) Q/F \quad (129)$$

Como podemos valorar cuantitativamente la cantidad inicial y final de cloruro e hidrogenión, lo que queda del problema es determinar el valor de Q para calcular t_{Cl} y t_{H} .

Para determinar la carga eléctrica tenemos dos caminos. En primer lugar, si la corriente eléctrica es constante y sabiendo el tiempo de experiencia, el producto de ambas magnitudes rinde la carga. Si la corriente eléctrica es variable se puede hacer una tabla de su variación temporal y de la integración determinar el valor de Q . Comúnmente lo que se hace es conectar en serie a la celda de transporte una nueva celda, conocida como **coulombímetro**,¹⁵ la cual permite en forma simple determinar el valor de Q , por medio de una valoración química del cambio de composición producido y vincularlo posteriormente a la carga a través de la Ley de Faraday. Como ejemplos de coulombímetros tenemos, el coulombímetro de plata, iodo, cobre, etc., cada uno de ellos con reacciones electroquímicas conocidas y 100% eficientes, sin reacciones secundarias. En nuestro caso, una celda conteniendo una sal inerte como nitrato de potasio saturado funciona perfectamente (**coulombímetro de agua**). Las reacciones electroquímicas en este caso serán las siguientes:

- en el cátodo ocurrirá el desprendimiento de hidrógeno, que por estar en medio neutro se registrará por la descomposición del agua, según:



- mientras que en el ánodo tendrá lugar el desprendimiento de oxígeno, de la forma:



15. El nombre homenajea al físico francés Charles Augustin de Coulomb (1736-1806), inventor del balance de torsión para medir la fuerza de atracción magnética y eléctrica (1779). Coulomb apoyó la idea de Volta del origen metálico de la corriente eléctrica, contra la idea de Galvani de su origen nervioso animal (apoyada, entre otros, por el naturalista prusiano Humboldt). El coulombio es la unidad de medida de la cantidad de carga eléctrica.

Observar que dada esta reacción, en el catolito tendremos una alcalinización del medio con respecto a la disolución original, y en el anolito la acidificación del medio. Por lo tanto valorando tanto una porción como la otra, antes y después de la experiencia, podremos determinar el valor de la carga eléctrica circulante.

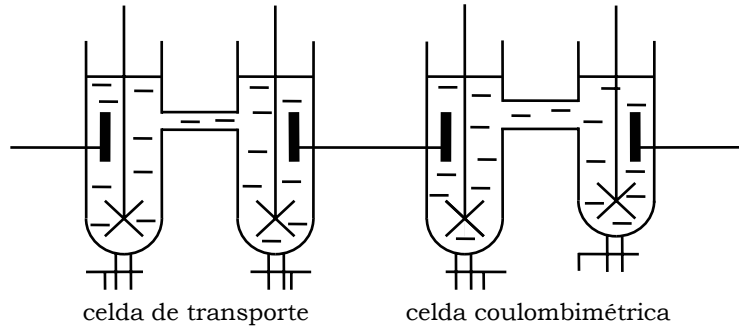


Figura 38. Diseño esquemático de una celda de transporte conectada en serie con un coulombímetro para determinación del número de transporte (Método de Hittorf).

Analicemos, de la misma manera que en la celda de transporte, el balance de masas en el coulombímetro de agua.

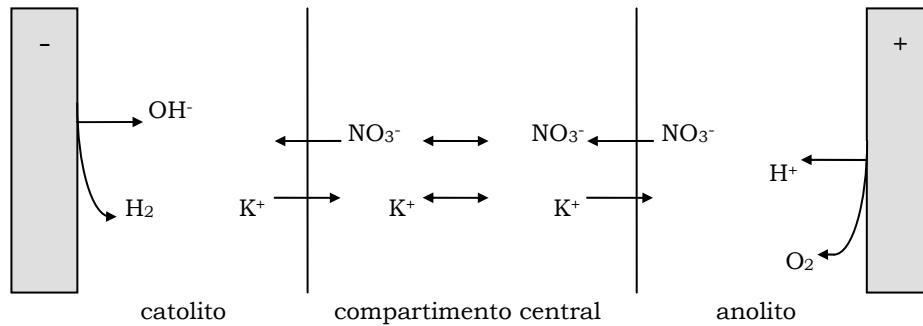


Figura 39. Esquema para el diagrama de flujos de movimiento iónico en el anolito, catolito y compartimento central para el caso de un coulombímetro de agua (medio neutro).

El único proceso que experimentan los iones potasio es la migración hacia el cátodo, sin reacción electroquímica:

$$n_{K,mig} = t_K Q_K / Z_K F \quad (130)$$

El único proceso que experimentan los iones nitrato es la migración hacia el ánodo, sin reacción electroquímica:

$$n_{NO_3,mig} = t_{NO_3} Q_{NO_3} / |Z_{NO_3}| F \quad (131)$$

Las reacciones electroquímicas permiten la aparición de protones en el ánodo y de oxhidrilos en el cátodo. Si se supone que el tiempo de experiencia no es muy lar-

go, no existirá difusión-migratoria de los mismos en el anolito o catolito, por lo que se cumplirá:

$$n_{H,elect} = Q_H / Z_H F \quad (132)$$

y

$$n_{OH,elect} = Q_{OH} / |Z_{OH}| F \quad (133)$$

Como $|Z_{OH}| = Z_H = 1$, y el circuito está formado en serie con la celda de transporte, se cumple que:

$$n_{H,elect} = Q/F \quad (134)$$

y

$$n_{OH,elect} = Q/F \quad (135)$$

O sea que es posible determinar el valor de Q , tanto de uno como de otro compartimento, a través de la concentración de H^+ o de OH^- .

Tomando las ecuaciones (128) y (129) con por ejemplo la (135), tendremos:

$$\Delta n_{Cl} = - (1 - t_{Cl}) (n_{H,elect})_{coulomb} \quad (136)$$

$$\Delta n_H = - (1 - t_H) (n_{H,elect})_{coulomb} \quad (137)$$

Entonces tendremos finalmente:

$$t_{Cl} = 1 + \Delta n_{Cl} / (n_{H,elect})_{coulomb} \quad (138)$$

$$t_H = 1 + \Delta n_H / (n_{H,elect})_{coulomb} \quad (139)$$

Mediante estas ecuaciones es posible calcular los números de transporte de los dos iones del ácido clorhídrico.

Veamos ahora lo que sucede cuando realizamos la adición de las ecuaciones (138) y (139):

$$t_H + t_{Cl} = 2 + (\Delta n_{Cl} + \Delta n_H) / (n_{H,elect})_{coulomb} \quad (140)$$

La variación en el número de moles de Cl^- como de H^+ será negativa, puesto que ambos desaparecen por reacción electroquímica, y además iguales entre sí puesto que la carga eléctrica es la misma en cada punto.

$$t_H + t_{Cl} = 2 + (2\Delta n_H) / (n_{H,elect})_{coulomb} < 1 \quad (141)$$

Sustituyendo (139) en (141) y reordenando tenemos:

$$t_H + t_{Cl} \cong 2 + 2t_H - 2 \quad (142)$$

De esa ecuación deducimos que $2t_H = t_{Cl} + t_H$, o lo que es lo mismo, $t_H = t_{Cl} = 0.5$. La relación más interesante no es ésta sino una consecuencia de ella:

$$t_H + t_{Cl} = 1 \quad \text{con } t_H \cong t_{Cl} \cong 0.5 \quad (143)$$

Esta propiedad aditiva y unitaria no es un caso particular del ácido clorhídrico, sino una propiedad general de los electrolitos. La única excepción es que cada uno de ellos sea igual a 0.5, esa es una propiedad de un electrolito binario monovalente.

En este apartado vamos a generalizar dicha relación para el caso de un electrolito que contenga k iones de Z_k estado de oxidación.

Partamos de la definición de número de transporte nuevamente:

$$t_j^\alpha = I_j / \sum_k I_k \quad (117)$$

y consideremos a la densidad de corriente en lugar de la intensidad de la corriente, de forma de independizarnos del área del electrodo de medida.

$$t_j^\alpha = j_j / \sum_k j_k \quad (144)$$

La densidad de corriente de migración de un ion estará dada por la ecuación:

$$j_i = n_i^\alpha |Z_i| v_i^\alpha e \quad (39)$$

y la densidad de corriente total es:

$$j = \sum_i n_i^\alpha |Z_i| v_i^\alpha e \quad (40)$$

por lo que el número de transporte será:

$$t_i^\alpha = n_i^\alpha |Z_i| v_i^\alpha e / \sum_k n_k^\alpha |Z_k| v_k^\alpha e \quad (145)$$

Por otro lado, la definición de conductividad es:

$$\chi = \sum_i n_i^\alpha |Z_i| u_i^\alpha e \quad (42)$$

y recordando que la velocidad de transporte y la movilidad se vinculan a través de la intensidad del campo eléctrico, tendremos:

$$t_i^\alpha = n_i^\alpha |Z_i| u_i^\alpha E e / \chi E \quad (146)$$

$$t_i^\alpha = n_i^\alpha |Z_i| u_i^\alpha e / \chi \quad (147)$$

El número de iones por unidad de volumen se define como:

$$n_i^\alpha = v_i \alpha C_i^\alpha N_A \quad (48)$$

por lo que:

$$t_i = v_i \alpha C_i^\alpha N_A |Z_i| u_i^\alpha e / \chi \quad (148)$$

considerando además que $F = N_A e$, llegamos a:

$$t_i = v_i \alpha C_i^\alpha |Z_i| u_i^\alpha F / \chi \quad (149 a)$$

Consideremos por simplicidad que el electrolito es verdadero ($\alpha = 1$) y que el número estequiométrico es igual a la unidad $v_i = 1$.

La ecuación (149 a) se convierte en:

$$t_i^\alpha = C_i^\alpha |Z_i| u_i^\alpha F/\chi \quad (149 \text{ b})$$

Como el número de transporte tiene que ver con una fracción de corriente transportada es válido considerarla también a través de la definición de conductancia equivalente iónica:

$$\lambda_i^\alpha \equiv F u_i^\alpha |Z_i| \quad (57)$$

por lo que:

$$t_i^\alpha = C_i^\alpha \lambda_i^\alpha / \chi \quad (149 \text{ c})$$

Si desarrollamos la definición de conductividad, esto es, la ecuación (42) por medio de la definición del número de moles por unidad de volumen y cada una de las conductancias equivalentes iónicas (57), tendremos:

$$\chi = \sum_k C_k^\alpha \lambda_k^\alpha \quad (150)$$

sustituyendo en (149 c) obtenemos:

$$t_i^\alpha = C_i^\alpha \lambda_i^\alpha / \sum_k C_k^\alpha \lambda_k^\alpha \quad (151)$$

Esta es una ecuación de carácter general que indica que el número de transporte de un ion es la fracción de conductividad transportada con respecto a la total del electrolito.

Si tenemos k iones desde 1 a n, para cada uno de ellos se cumplirá (151) y para la suma de todos se tendrá que:

$$t_1 + \dots + t_i + \dots + t_n = \sum_k C_k^\alpha \lambda_k^\alpha / \sum_k C_k^\alpha \lambda_k^\alpha \quad (152)$$

o

$$\sum_k t_k^\alpha = 1 \quad (153)$$

Acabamos de demostrar lo que habíamos encontrado experimentalmente para el ácido clorhídrico, es decir, que la suma de todos los números de transporte de los iones del electrolito es igual a la unidad.

En el caso de un electrolito mono-monovalente, la definición de número de transporte puede simplificarse aún más, puesto que si partimos de la ecuación:

$$t_i^\alpha = C_i^\alpha \lambda_i^\alpha / \sum_k C_k^\alpha \lambda_k^\alpha \quad (151)$$

y utilizamos la definición de conductancia equivalente iónica

$$\lambda_i^\alpha \equiv F u_i^\alpha |Z_i| \quad (57)$$

llegaremos a:

$$t_i^\alpha = C_i^\alpha u_i^\alpha |Z_i| / \sum_k C_k^\alpha u_k^\alpha |Z_k| \quad (152)$$

Como tenemos un electrolito mono-monovalente

$$t_1 = C_1 u_1 |Z_1| / (C_1 u_1 |Z_1| + C_2 u_2 |Z_2|) \quad (153)$$

y entonces:

$$t_1 = C_1 u_1 / (C_1 u_1 + C_2 u_2) \quad (154)$$

Como el electrolito es binario y mono-monovalente, $C_1 = C_2 \equiv C$, esto es:

$$t_1 = u_1 / (u_1 + u_2) \quad (155)$$

Para este caso el número de transporte de un ion es simplemente la relación de movilidades iónicas, que excepto para el H^+ y el OH^- , son similares entre si, por lo que además para la mayoría de los aniones y cationes monovalentes, se cumple que:

$$t_1 = t_2 = 0.5 \quad (156)$$

4.3. CAÍDA DE POTENCIAL EN UNA UNIÓN LÍQUIDA

Supongamos el caso de un electrolito binario mono-monovalente, en el que simbolizaremos con el signo + al catión y con el signo - al anión. Supongamos que en el mismo existe libertad de movimiento entre ellos por difusión y migración. Según esto, podemos establecer que en el estado estacionario se cumple que:

$$(v_+)_{EE} = (v_-)_{EE} \quad (157)$$

o como es lo mismo en flujos:

$$C_+(J_+)_{EE} = C_-(J_-)_{EE} \quad (158)$$

Como el proceso es difusional-migratorio, se cumplirá para cada flujo de partículas las siguientes ecuaciones en una dimensión:

$$J_+ = -RT u_+ (\partial C_+ / \partial x) - u_+ C_+ Z_+ F (\partial \phi / \partial x) \quad (159)$$

$$J_- = -RT u_- (\partial C_- / \partial x) - u_- C_- |Z_-| F (\partial \phi / \partial x) \quad (160)$$

por lo que en el estado estacionario, se cumplirá:

$$-RT[u_-(\partial C_- / \partial x) + u_+(\partial C_+ / \partial x)] = (u_+ C_+ Z_+ + u_- C_- |Z_-|) F (\partial \phi / \partial x) \quad (161)$$

Pero para un electrolito mono-monovalente, tendremos:

$$t_1 = u_1 / (u_1 + u_2) \quad (155)$$

por lo que reordenando llegaremos a:

$$-RT/F [t_- |Z_-| (\partial \ln C_- / \partial x) + t_+ / Z_+ (\partial \ln C_+ / \partial x)] = (\partial \phi / \partial x) \quad (162)$$

Como caso más general para un electrolito no binario que contenga más de dos iones, se cumplirá:

$$(\partial \phi / \partial x) = -RT/F \sum_k [t_k / Z_k (\partial \ln C_k / \partial x)] \quad (163)$$

Esta ecuación es de carácter general y expresa la forma de variación del potencial eléctrico a lo largo de la coordenada de movimiento de los iones. La resolución de la ecuación diferencial (163) nos permite conocer la forma de variación de la concentración iónica a lo largo de la trayectoria de los iones. Henderson desarrolló un caso simple en que el perfil de concentración es lineal para dos electrolitos conectados por medio de un diafragma.¹⁶

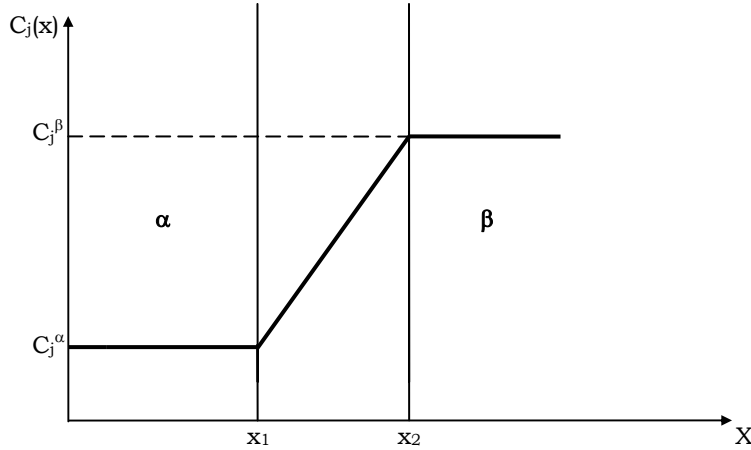


Figura 40. Perfil de concentración para el caso de dos electrolitos α y β conectados por medio de un diafragma. El espesor del diafragma es $x_2 - x_1$.

El perfil de concentración propuesto por Henderson es de la forma:

$$C_j(x) = C_j^\alpha + (C_j^\beta - C_j^\alpha) x/d \quad (164)$$

con $d \equiv x_2 - x_1$ (ver Fig. 40).

Por simplicidad Henderson consideró que las velocidades absolutas y los números de transporte eran independientes de la concentración, así como también que los coeficientes de actividad eran iguales a la unidad, o sea que la interacción iónica era despreciable. Así bajo estas consideraciones la integración de la ecuación (163) lleva a:

$$(\Delta\phi)_{\text{unión líquida}} = -RT/F \sum_k \int (t_k/Z_k) dC_k/C_k \quad (165)$$

donde los límites de integración son generalmente x_1 y x_2 .

Esta ecuación primaria para la diferencia de potencial de unión líquida, es decir la caída de potencial entre x_1 y x_2 , debe ser desarrollada considerando la dependencia de los números de transporte de los iones.

Habíamos visto que para una fase (electrolito) dada:

$$t_i^\alpha = C_i^\alpha \lambda_i^\alpha / \sum_k C_k^\alpha \lambda_k^\alpha \quad (151)$$

16. El bioquímico y fisiólogo estadounidense Lawrence J. Henderson (1878-1942) ocupó cargos de investigación en la universidad de Harvard desde 1904 hasta su muerte.

o de la misma manera utilizando solamente las movilidades:

$$t_i = C_i | Z_i | u_i / \sum_k | Z_k | u_k C_k \quad (166)$$

Si consideramos las condiciones de Henderson para la variación de la concentración, esto es, la ecuación (164):

$$t_j = [C_j^\alpha + (C_j^\beta - C_j^\alpha) x/d] | Z_j | u_j / \sum_k | Z_k | u_k [C_j^\alpha + (C_j^\beta - C_j^\alpha) x/d] \quad (167)$$

Sustituyendo la ecuación (167) en la (165) se obtiene:

$$(\Delta\phi)_{ul} = (-RT/F) \int \sum_j u_j (C_j^\beta - C_j^\alpha) / [\sum_k Z_k u_k C_j^\alpha + \sum_k Z_k u_k (C_j^\beta - C_j^\alpha) x] dx \quad (168)$$

La integración de esta ecuación nos lleva a:

$$(\Delta\phi)_{ul} = -RT/F [\sum_j u_j (C_j^\beta - C_j^\alpha) / \sum_j Z_j u_j (C_j^\beta - C_j^\alpha)] \ln (\sum_j Z_j u_j C_j^\beta / \sum_j Z_j u_j C_j^\alpha) \quad (169)$$

Esta ecuación se conoce como la **Ecuación de Henderson** y evalúa la diferencia de potencial de unión líquida bajo un comportamiento ideal de los iones y un perfil lineal de concentración.

Ejercicios:

1) Demostrar que para un tipo de unión líquida formada por un mismo electrolito a diferentes concentraciones se cumple la siguiente **ecuación**, conocida como de **Planck-Henderson**.¹⁷

$$(\Delta\phi)_{ul} = (-RT/F) \sum_j (t_j/Z_j) \ln (C_j^\beta/C_j^\alpha) \quad (170)$$

donde la suma es evaluada para cada uno de los iones **j** que constituyen el mismo electrolito.

Como ejemplo de esta unión líquida tenemos a la formada por HCl 0.1 M y HCl 0.01 M, el valor encontrado en este caso a temperatura ambiente es de 40 mV.

2) Demostrar que el potencial de unión líquida para el caso de electrolitos diferentes (MA y M'A) a la misma concentración con un ion común está dada por la siguiente ecuación conocida como **Ecuación de Lewis-Sargent**.¹⁸

$$(\Delta\phi)_{ul} = -RT/ZF \ln [(u_M^\beta + u_A^\beta) / (u_{M'}^\beta + u_A^\beta)] \quad (171)$$

y que a su vez es igual a:

$$(\Delta\phi)_{ul} = -RT/ZF \ln [\Lambda_{MA}^\beta / \Lambda_{M'A}^\alpha] \quad (172)$$

17. El físico alemán Max Planck (1858-1947) es uno de los grandes nombres en la historia de la ciencia, por su formulación en 1900 de la teoría de los cuantos. Ganó en 1918 el Premio Nobel por su descubrimiento de la radiación de los llamados cuerpos negros.

18. El químico físico estadounidense Gilbert Lewis (1875-1946) enseñó en Harvard pero desde 1912 hasta su muerte trabajó en la Universidad de Berkeley. En 1923 desarrolló la teoría de la valencia de las reacciones químicas; en 1933 con su estudiante Harold Urey descubrió el agua pesada, y con el físico Ernest O. Lawrence inventó el ciclotrón.

donde: $Z_+ = Z_- \equiv Z$, el electrolito MA se encuentra en la fase β y el $M'A$ en la α con conductancias molares: Λ_{MA}^β y $\Lambda_{M'A}^\alpha$, respectivamente.

En el caso de poder predecir el valor de la diferencia de potencial de unión líquida no tenemos problemas prácticos aparentes, pero en la mayoría de los casos el $(\Delta\phi)_{ul}$ tiene un valor incierto lo que trae grandes problemas en la precisión de las medidas que se lleven a cabo. Para evitar este problema, podemos recurrir a su minimización, es decir, reducir al mínimo el valor de $(\Delta\phi)_{ul}$, lo cual se lleva a cabo generalmente con un dispositivo conocido como **punte salino**.

El puente salino es una tubería de geometría adecuada cerrado en sus extremos por medio de un material poroso. El mismo contiene un electrolito que conduce significativamente la electricidad en disolución saturada, por ejemplo, KCl , NH_4NO_3 , $NaCl$, etc., el cual se encuentra inmovilizado por medio de un agente gelificante como agar-agar (3%) o carboximetilcelulosa (6%).

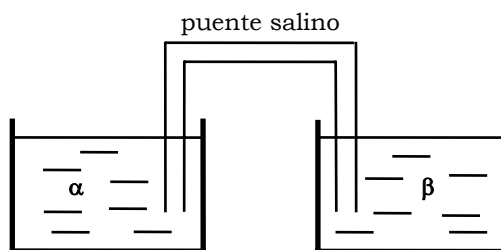


Figura 41. Esquema de un puente salino comunicante de dos electrolitos contenidos en vasos separados.

La base teórica para el uso de dichos puentes, es que los iones constituyentes del mismo se deben encontrar en gran exceso con respecto a los iones de las disoluciones α y β . De esta manera serán ellos los responsables del transporte iónico en las interfases que crean los puentes. Si las movilidades iónicas de los cationes y aniones del electrolito del puente son similares, tendremos números de transporte casi idénticos, por lo que los dos potenciales de difusión migratoria entre los extremos del puente y las disoluciones correspondientes serán pequeños y de signo contrario. De esta forma el valor del potencial de unión líquida será despreciable. Como ejemplo de los valores en los números de transporte tenemos para el KCl saturado $t_{K^+} = 0.49$ y $t_{Cl^-} = 0.51$; y si se usa KNO_3 saturado en el puente; $t_{K^+} = 0.51$ y $t_{NO_3^-} = 0.49$.

En la siguiente tabla se muestra el efecto de diferentes puentes salinos en la medida del potencial de unión líquida.

TABLA 6	
$(\Delta\phi)_{ul}/mV$	Concentración de $KCl/mol\ dm^{-3}$
27	0.10
20	0.20
8.4	1.0
3.4	2.5
1.1	3.5
<1	4.2 (saturada)

Si se coloca un puente de KCl saturado entre dos disoluciones también de KCl 0.1 M y 0.01 M, se observará un potencial de 3 mV del lado de la disolución más diluida y de 5 mV del lado de la más concentrada, obteniéndose un potencial de unión líquida neto de 2 mV. Este valor será o no significativo dependiendo de la precisión de la medida.

Ejemplo:

Se tienen las siguientes células galvánicas donde se indican los valores de sus potenciales electródicos.

$$1) \quad \text{Pt(s)} / \text{H}_2(\text{g}), 101325 \text{ Pa} / \text{HCl (0.1 M)} / \text{AgCl(s)} / \text{Ag(s)} \\ \mathbf{E(1) = 0.3520 \text{ V}}$$

$$2) \quad \text{Pt(s)} / \text{H}_2(\text{g}), 101325 \text{ Pa} / \text{HCl (0.1 M)} \mid \text{KCl (0.1 M)} / \text{AgCl(s)} / \text{Ag(s)} \\ \mathbf{E(2) = 0.3797 \text{ V}}$$

$$3) \quad \text{Pt(s)} / \text{H}_2(\text{g}), 1 \text{ at} / \text{HCl (0.1 M)} \mid \text{KCl (4.2 M)} \mid \text{KCl (0.1 M)} / \text{AgCl(s)} / \text{Ag(s)} \\ \mathbf{E(3) = 0.3540 \text{ V}}$$

En los tres casos se puede considerar que los coeficientes de actividad de los iones positivos son iguales a los negativos, o sea $\gamma^+ = \gamma^-$ pues es una disolución de electrolito mono-monovalente. El valor del potencial normal para el sistema Ag/AgCl es 0.2222 V a 25°C, la cual es la temperatura de experiencia.

Desarrollemos la expresión de Nernst para los potenciales anteriormente indicados:

$$E_{(1)} = E_{(\text{AgCl}/\text{Ag}-\text{H}^+/\text{H}_2)} = E_{(\text{AgCl}/\text{Ag}-\text{ENH})} - E_{(\text{H}^+/\text{H}_2-\text{ENH})} \quad (173)$$

$$E_{(2)} = E_{(1)} + (\Delta\phi)_{\text{ul}} \quad (174)$$

$$E_{(3)} = E_{(1)} + (\Delta\phi)_{\text{ps}} \quad (175)$$

Las reacciones electroquímicas de equilibrio son las siguientes:



Las expresiones de Nernst para los potenciales de equilibrio en (IV) y (V) son las siguientes:

$$E_{(\text{AgCl}/\text{Ag}-\text{ENH})} = E_{(\text{AgCl}/\text{Ag}-\text{ENH})}^0 - \text{RT}/\text{F} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (176)$$

$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2-\text{ENH})} = - \text{RT}/2\text{F} \log p_{\text{H}_2} / a_{\text{H}^+}^2 \quad (177)$$

El par galvánico **1)** es una celda sin transporte y nos permite el cálculo del valor correcto del pH de la disolución de HCl.

$$E_{(1)} = E_{(\text{AgCl}/\text{Ag}-\text{H}^+/\text{H}_2)} = \text{RT}/\text{F} \log a_{\text{H}^+} - E_{(\text{AgCl}/\text{Ag}-\text{ENH})}^0 + \text{RT}/\text{F} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (178)$$

donde: $a_{H^+} = a_{Cr} = \gamma_{H^+} C_{H^+} = \gamma_{Cr} C_{Cr}$,

$$E_{(1)} = - E^{\circ}_{(AgCl/Ag-ENH)} + RT/F \log a^2_{H^+} \quad (179)$$

por lo que despejando la $a_{H^+} = 0.08$, esto es, **pH = 1.10**.

En el par galvánico **2**) tenemos una unión líquida, de la cual no conocemos el valor del potencial correspondiente. Si despreciamos dicho valor, el pH obtenido es **pH = 1.55** valor que se aparta un 65% del valor real. Si tomamos estos dos valores de pH o los dos valores de potencial de celda, podemos calcular el $(\Delta\phi)_{ul}$ de la ecuación (174). La misma se encuentra que vale: $(\Delta\phi)_{ul} = - 26.8 \text{ mV}$.

El par galvánico **3**) posee un puente salino que se supone que minimiza el valor de la diferencia de potencial de unión líquida. Con el mismo procedimiento que el anterior, el valor de pH obtenido despreciando el $(\Delta\phi)_{PS}$ es de **pH = 1.12**, o sea, un apartamiento de un 4%. Según esto el $(\Delta\phi)_{PS} = 1.1 \text{ mV}$.

Este valor en trabajos de precisión es satisfactorio, ya que implica un error de 0.02 unidades de pH que se encuentra dentro del error de medida del instrumento.

En el trabajo de gran precisión se preferirá utilizar celdas sin transporte siempre y cuando sea posible, es decir, sin unión entre disoluciones de diferente características.

El uso de un **electrolito soporte** o **indiferente**, es un artilugio experimental que permite mejorar el problema señalado anteriormente. Este electrolito provoca un aumento considerable de la **fuerza iónica** de la disolución, **I**, ya que se utiliza en alta concentración (por lo menos 50 veces mayor al electrolito de interés) y con iones de alta movilidad. Se define como fuerza iónica de una disolución a la dada por el siguiente promedio de valores:

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_j Z_j^2 C_j \quad (180)$$

donde la C_j se refiere a la concentración de la especie iónica totalmente disociada.

Mayormente el valor de **I** de una disolución quedará determinado por la presencia o ausencia del llamado electrolito soporte, debido al gran aporte de movilidad. El electrolito soporte permite disminuir al mínimo el valor del número de transporte de la especie en estudio, pues sus iones, que no participan en el proceso, son los que se encargan de la conducción migratoria.

Por ejemplo, si tenemos una disolución de composición $Cu(NH_3)_4^{2+} 10^{-3} \text{ M}$, $Cu(NH_3)_4^+ 10^{-3} \text{ M}$ y $Cl^- 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, bajo un proceso migratorio se observa después de las mediciones que: $t_{Cu^{2+}} = 0.34$, $t_{Cu^+} = 0.16$ y $t_{Cr} = 0.50$. Supongamos ahora que adicionamos $NaClO_4 0.10 \text{ M}$ como electrolito soporte, tanto el Na^+ como el ClO_4^- no participan de las reacciones de transferencia de carga, sino sólo del proceso migratorio. Si medimos los números de transporte de las especies encontraremos que:

$$t_{Na^+} \cong t_{ClO_4^-} = 0.485, \quad t_{Cu^{2+}} = 0.010, \quad t_{Cu^+} = 0.005 \quad \text{y} \quad t_{Cr} = 0.015$$

5. TRANSPORTE DE ELECTROLITOS POR DIFUSIÓN CONVECTIVA

El flujo de una sustancia por difusión y convección en presencia de un exceso de electrolito soporte, se encuentra representado prácticamente por las ecuaciones de difusión y convección puras sumadas vectorialmente:

$$J_{i,dif} = - D_i (\partial C_i / \partial x + \partial C_i / \partial y + \partial C_i / \partial z) \quad (22')$$

donde D_i es el **coeficiente de difusión** para la componente i -sima del sistema electrolítico.

$$\mathbf{J}_{i,\text{conv}} = C_i \mathbf{v}_i \quad (23)$$

donde \mathbf{v}_i es el vector velocidad de transporte fluidodinámico del sistema.

En una dimensión se cumple que:

$$\mathbf{J}_i = -D_i (\partial C_i / \partial x) + C_i \mathbf{v}_{i,x} \quad (181)$$

Sin embargo, en la mayoría de los casos, éste es un proceso dependiente del tiempo, por lo que nos interesa la variación temporal de la concentración. Se puede demostrar, de la misma forma como se dedujo anteriormente la **Primera Ley de Fick**, que un proceso de este tipo cumple en una dimensión que:

$$\partial C_j / \partial t = D_j (\partial^2 C_j / \partial x^2) - \mathbf{v}_{i,x} (\partial C_j / \partial x) \quad (182)$$

Ésta es conocida como **Segunda Ley de Fick**.

La resolución de esta ecuación nos da el perfil de concentración para el proceso de difusión-convección. Lamentablemente escapa a los cometidos de este curso introducirnos en estos procesos.

Un caso particular de interés es el **estado estacionario** en el que $\partial C_j / \partial t = \mathbf{k} \equiv \mathbf{0}$, para este caso la ecuación de flujos resulta:

$$D_j (\partial^2 C_j / \partial x^2) = \mathbf{v}_{i,x} (\partial C_j / \partial x) \quad (183)$$

El flujo de partículas en estado estacionario se conoce como **flujo laminar**. La misma es una condición difícil de lograr prácticamente pues se requiere una velocidad de transporte baja, límite de fases sin rugosidades, ausencia de obstáculos, etc. En los casos que eso no se cumple lo que tenemos es un **flujo turbulento**, y en algunos casos hasta se pueden formar torbellinos (**vórtices**). El flujo de líquido sobreviene de la acción de varias fuerzas. En el caso de una **convección forzada**, las fuerzas que actúan serían por ejemplo, un pistón que fuerza a un líquido a desplazarse en una vasija, un agitador que transfiere impulsos al líquido, un vibrante externo, etc. De esta manera, tienen lugar gradientes de presión en todo el electrolito. En cambio la **convección libre** resulta cuando cambios de densidad son producidos en la disolución como resultado de un cambio grueso de concentraciones durante un proceso de transporte. La fuerza de la gravedad es la que luego causa el proceso convectivo macroscópico y produce como resultado gradientes de presión fluidodinámicos totalmente diferentes a las condiciones en las que el líquido posee una densidad constante en toda su extensión.

De la misma manera que para el caso de un proceso de difusión-convección, es posible establecer una ecuación similar a la de Nernst-Planck que vincule los fenómenos de transporte del tipo **difusión-convección-migración**.

APÉNDICE 1:

RESEÑA INTRODUCTORIA AL CONCEPTO DE LA TRANSFORMADA DE LAPLACE

La Transformación de Laplace permite resolver muchos tipos de ecuaciones diferenciales en Electroquímica.

La retransformación de una ecuación diferencial a derivadas parciales en una ecuación ordinaria simple, permite llegar a una expresión que puede ser manejada más fácilmente, siempre y cuando las ecuaciones diferenciales sean lineales.

La existencia de la transformada es condicional y requiere para su definición que:

- (a) La función $F(t)$ sea acotada en todos los puntos interiores del intervalo $[0, \infty)$
- (b) La función debe poseer un número finito de discontinuidades
- (c) Debe tener un **orden exponencial** definido

Si $\exists M > 0 \wedge \alpha \in \mathfrak{R}$ (números reales) / $\forall t \geq N, |\exp(-\alpha t)| < M$, es decir que, $|F(t)| < M \exp(-\alpha t)$, entonces $F(t)$ es una función de orden exponencial α a $t \rightarrow \infty$. Esto significa que $F(t)$ no puede crecer en valor absoluto más rápidamente que $M \exp(-\alpha t)$ al crecer t .

Si $F(t)$ cumple dichas condiciones que aseguran la integración y tiene orden exponencial α para $t \geq N$, existe la transformada para todo $s > \alpha$ y se define como:

$$\bar{F}(s) = \mathcal{L}\{F(t)\} = \int_0^{+\infty} \exp(-st) F(t) dt \quad /s \in \mathcal{C}(\text{complejos}) \quad (\text{A.1.1.})$$

PROPIEDADES ASOCIADAS A LA TRANSFORMADA DE LAPLACE

1) La aplicación de la transformada de Laplace a una combinación lineal de operadores es una propiedad aditiva:

$$\mathcal{L}\{\sum_i a_i F_i(t)\} = \sum_i a_i \mathcal{L}\{F_i(t)\} \quad (\text{A.1.2.})$$

2) El valor de la transformada de Laplace de una derivada total:

$$\mathcal{L}\{dF(t)/dt\} = s \bar{F}(s) - F(0) \quad (\text{A.1.3.})$$

La transformación para un operador diferencial en otra variable diferente a t :

$$\mathcal{L}\{dF(t)/dt\} = d \bar{F}(x,s)/dx \quad (\text{A.1.4.})$$

3) La transformada de Laplace de una integral:

$$\mathcal{L}\{\int_0^t F(x) dx\} = 1/s \bar{F}(s) \quad (\text{A.1.5.})$$

4) En la Tabla siguiente se muestran las transformadas de Laplace de funciones comunes:

$F(t)$	$\bar{F}(s)$	
a	a/s	para $a \in \mathfrak{R}$
t	1/s ²	
exp(-at)	1/(s+a)	
$1-x / (a \pi t^3)^{1/2}$	$(1/s) \exp[-(s/a)^{1/2} x]$	para $x < 0.1$

Este Apéndice está presentado solamente a título introductorio. Para asentar los conocimientos y propiedades de las transformadas de Laplace se debe de recurrir a un buen libro de análisis matemático.

APÉNDICE 2:

RESOLUCIÓN DE LA SEGUNDA LEY DE FICK

La segunda ley difusional, esto es, la dependencia temporal de la concentración de la especie j con el tiempo en una dimensión es:

$$\partial C_j(x,t)/\partial t = D_j (\partial^2 C_j(x,t)/\partial x^2) \quad (\text{A.2.1})$$

Condiciones iniciales:

$$C_j(x,0) = C_j^0 \quad \text{para todo } x$$

Condiciones de contorno:

$$\lim_{x \rightarrow 0} C_j(x,t) = 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_j(x,t) = C_j^0$$

Para las propiedades señaladas en el Apéndice 1, la (103) se transforma en:

$$s \bar{C}_j(x,s) - C_j^0 = D_j (d^2 \bar{C}_j(x,s)/dx^2) \quad (\text{A.2.2})$$

Reordenando:

$$(d^2 \bar{C}_j(x,s)/dx^2) - s/D_j \bar{C}_j(x,s) = - C_j^0/D_j \quad (\text{A.2.3})$$

Esta es una ecuación diferencial ordinaria y puede ser resuelta por los métodos usuales. Por lo que la resolución de la misma como en toda ecuación lineal es:

$$\bar{C}_j(x,s) = C_j^0/s + A(s) \exp[-(s/D_j)^{1/2} x] + B(s) \exp[(s/D_j)^{1/2} x] \quad (\text{A.2.4})$$

Por otro lado, por la condición de contorno semiinfinita ya transformada se cumple que:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \bar{C}_j(x,t) = C_j^0/s \quad (\text{propiedad A.1.4}) \quad (\text{A.2.5})$$

entonces B(s) debe anularse pues si no la función diverge.

En esta condición tendremos:

$$\bar{C}_j(x,s) = C_j^0/s + A(s) \exp[-(s/D_j)^{1/2}x] \quad (\text{A.2.6})$$

Aplicando la antitransformada:

$$C_j(x,t) = C_j^0 + \mathcal{L}^{-1}\{A(s) \exp[-(s/D_j)^{1/2}x]\} \quad (\text{A.2.7})$$

Además, la condición inicial transformada dice que $\bar{C}_j(x,s) = 0$, por lo que necesariamente $A(s) = C_j^0/s$. Entonces

$$C_j(x,t) = C_j^0 + \mathcal{L}^{-1}\{C_j^0/s \exp[-(s/D_j)^{1/2}x]\} \quad (\text{A.2.8})$$

Resolviendo y recurriendo a la propiedad (A.1.4) obtenemos:

$$C_j(x,t) = C_j^0 [2 - x/(\pi D_j t^3)^{1/2}] \quad (\text{A.2.9})$$

para $0 < x < 0.1$, es decir muy cerca de la superficie del electrodo.

ELECTRÓDICA

1. INTRODUCCIÓN A LA CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

LA INTERFASE CONDUCTOR ELECTRÓNICO – CONDUCTOR IÓNICO SE HA ESTUDIADO hasta ahora en condiciones de equilibrio y para ella se ha encontrado una estructura y una diferencia de potencial dadas por la ecuación de Nernst. Cuando en esa interfase ocurre una reacción electroquímica neta, sin transferencia neta de carga aparecen nuevos fenómenos que dan lugar al campo más interesante y más importante de la Electroquímica: la **Electrónica**.

Con muy pocas excepciones –como las determinaciones analíticas a corriente nula o la determinación de propiedades termodinámicas– la mayoría de las aplicaciones de la Electroquímica implican circulación de corriente neta en el sistema, es decir reacciones electroquímicas netas en las interfases. Cualquiera sea el sistema electroquímico considerado (esto es: productor de sustancia, productor de energía o autodestructor –corrosión–), la circulación de corriente da lugar a una velocidad de reacción no nula, y el estudio del sistema ya no se puede realizar exclusivamente desde el punto de vista *termodinámico*, sino que pertenece al campo de la *cinética* y, en particular, de la *cinética electroquímica*. Para ello es necesario recurrir a los fundamentos de la *mecánica cuántica* para explicar la transferencia del electrón, a los de *transferencia de materia* para explicar los mecanismos de transporte de sustancia desde el seno de la disolución al electrodo, de la *fisicoquímica de las superficies* para conocer la influencia de la estructura cristalográfica de la superficie y sus propiedades y de la *electroquímica interfacial* para comprender la forma de adsorción de las partículas reaccionantes en el proceso de electrodo.

1.1. VELOCIDAD DE REACCIÓN Y DENSIDAD DE CORRIENTE – CONVENCION DE SIGNOS

La **velocidad de una reacción electroquímica** (v) se define como el número de moles de sustancia electrorreducida o electrooxidada por unidad de tiempo y por unidad de área de electrodo.

La velocidad de la reacción se puede escribir en función de cada uno de los reactivos y productos. Por ejemplo: para la reacción más estudiada en cinética electroquímica, esto es, la reacción de electrorreducción del hidrogenión, tendremos:



$$v_{\text{H}_2} = -v_{\text{H}^+}/2 \quad (1)$$

En electroquímica, la velocidad de reacción se expresa generalmente en términos de densidad de corriente (j). Ambas magnitudes se relacionan por la ley de Faraday.

$$j = n F v \quad (2)$$

donde j es la densidad de corriente en el electrodo, n es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica de 1 mol de la sustancia para la cual se define la velocidad de reacción, y v es la velocidad de reacción.

La convención de signos para las corrientes electrónicas –fijada por la Comisión de Electroquímica, Subcomisión de Nomenclatura, Definiciones y Símbolos¹ indica que ésta es positiva cuando su sentido es del metal a la disolución y negativa en caso contrario.

El pasaje de una corriente eléctrica positiva del metal a la disolución implica movimiento de electrones de la disolución al metal o de iones positivos del metal a la disolución, es decir que en el electrodo ocurrirá una electrooxidación. Por lo tanto, una corriente de oxidación es positiva, y una corriente de reducción es negativa.

2. SOBREPOTENCIALES: UNA CONSECUENCIA DE LA TRANSFERENCIA NETA DE CARGA

Cuando una interfase o sistema de interfases se encuentra en equilibrio, la diferencia de potencial entre sus extremos puede ser determinada por medio de propiedades termodinámicas.

Cuando a través de las interfases comienza a producirse una transferencia neta de carga, el sistema se aparta del equilibrio y comienzan a ocurrir fenómenos irreversibles. Entonces, la diferencia de potencial en las interfases se aparta de su valor reversible (o más generalmente de corriente nula) y las interfases se polarizan.

Se denomina **sobrepotencial** a la diferencia entre la diferencia de potencial en la interfase cuando por ella circula corriente de densidad j , y la diferencia de potencial en la interfase cuando no pasa corriente.

$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad (3)$$

El concepto de sobrepotencial se aplica a las interfases que forman parte de cualquier tipo de sistema electroquímico.

En **Termodinámica Electroquímica**, la condición de reacción espontánea para un sistema electroquímico es:

$$E^{M_1} - E^{M_3} \leq - \Delta G/nF \quad (4)$$

1. *Pure and Applied Chemistry* **37** (1974) 503.

donde los valores de E corresponden a la diferencia de potencial para el contacto M_3 y M_1 y ΔG es la energía libre para el proceso.

Esta condición se resume a las siguientes dependiendo que el proceso sea un **generador de sustancia** (electrólisis) o un **generador de energía** (par galvánico fuera del equilibrio).

Así, para una electrólisis se cumple que:

$$E^{M_1} - E^{M_3} \leq 0 \quad (5a)$$

y para un generador de energía:

$$E^{M_1} - E^{M_3} > 0 \quad (5b)$$

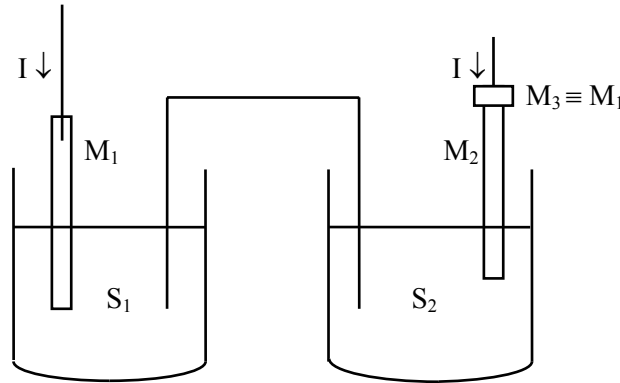


Figura 42. Representación del diagrama de una celda electroquímica a dos electrodos.

Si se trata de un sistema productor de sustancia, en el que se aplica una diferencia de potencial desde una fuente exterior, la irreversibilidad del proceso implica que el consumo de energía sea mayor que el calculado termodinámicamente. Para que el proceso ocurra a la velocidad deseada (a la densidad de corriente deseada), la diferencia de potencial aplicada debe ser mayor que para el circuito abierto. Es necesario un exceso de campo eléctrico para apartar las interfases del equilibrio y lograr que ocurran las reacciones electroquímicas. Este exceso de campo eléctrico origina el pasaje de corriente.

La **diferencia de potencial aplicada** V debe ser, entonces:

$$V = E^{M_1} - E^{M_3} \geq \Delta G/nF \quad (6)$$

donde la igualdad corresponde a condiciones reversibles.

Para una celda galvánica, un sistema productor de energía, en que ocurre un proceso espontáneo, la irreversibilidad del proceso implica que la energía obtenida sea menor que la que se obtendría si el proceso se diera reversiblemente.

Las reacciones electroquímicas producen espontáneamente una circulación de corriente eléctrica por el sistema, y este pasaje de corriente aparta la diferencia de potencial en las interfases de su valor de equilibrio. Se trata de una variación en la diferencia de potencial originada en el pasaje espontáneo de corriente.

La diferencia de potencial que se obtiene para una celda galvánica es:

$$V = E^{M_1} - E^{M_3} \leq \Delta G/nF = E_{j=0} \quad (7)$$

En condiciones de trabajo (fuera del equilibrio) se obtiene una diferencia de potencial menor que la que se calcula a partir de la Termodinámica reversible, potencial reversible: $E_{j=0}$.

3. DIFERENCIA DE POTENCIAL EN UN SISTEMA ELECTROQUÍMICO

3.1. LA SITUACIÓN DE EQUILIBRIO

Dado un sistema electroquímico:

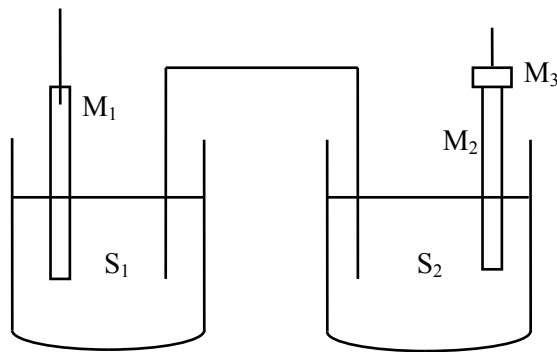


Figura 43. Representación del diagrama de una celda electroquímica a dos electrodos en posición de equilibrio ($I = 0$).

La diferencia de potencial en el equilibrio vale:

$$E_{j=0} = E^{M_1} - E^{M_3} \quad (8)$$

$$E_{j=0} = \Delta_{M_2}^{M_3} E_{eq} + \Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} + \Delta_{S_1}^{S_2} E_{eq} + \Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} \quad (9)$$

Si en la unión líquida se minimiza la diferencia de potencial con un puente salino, entonces:

$$\Delta_{S_1}^{S_2} E_{eq} \rightarrow 0 \quad (10)$$

$$E_{j=0} = \Delta_{M_2}^{M_3} E_{eq} + \Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} + \Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} \quad (11)$$

El término $\Delta_{M_2}^{M_3}E$ es independiente del pasaje o no de corriente por el sistema, puesto que es un contacto metálico. La ecuación se puede reordenar en dos términos que corresponden a cada uno de los electrodos:

$$E_{j=0} = [\Delta_{S_2}^{M_2}E_{eq} - E^{M_2}] - [\Delta_{S_1}^{M_1}E_{eq} - E^{M_3}] \quad (12)$$

Sumando y restando: $-\Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}}E + E^{M_{ref}}$

$$E_{j=0} = [\Delta_{S_2}^{M_2}E_{eq} - \Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}}E + \Delta_{M_2}^{M_{ref}}E] - [\Delta_{S_1}^{M_1}E_{eq} - \Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}}E + \Delta_{M_3}^{M_{ref}}E] \quad (13)$$

Cada uno de los términos entre paréntesis rectos corresponden a la diferencia de potencial de una celda formada por el electrodo de interés y el de referencia.

$$M_i | M_{ref} | S_{ref} \therefore S_i | M_i \quad (II)$$

Es decir, que es igual al potencial del electrodo en la escala del electrodo de referencia elegido.

$$E_{j=0} = (E_{M_2/S_2-ref})_{j=0} - (E_{M_1/S_1-ref})_{j=0} \quad (14)$$

Cada uno de estos potenciales de electrodo se pueden calcular mediante la ecuación de Nernst.

3.2. DIFERENCIA DE POTENCIAL FUERA DEL EQUILIBRIO

3.2.1. EXPRESIÓN GENERAL DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL

Sea el sistema electroquímico antes tratado, tanto productor de sustancia o de energía.

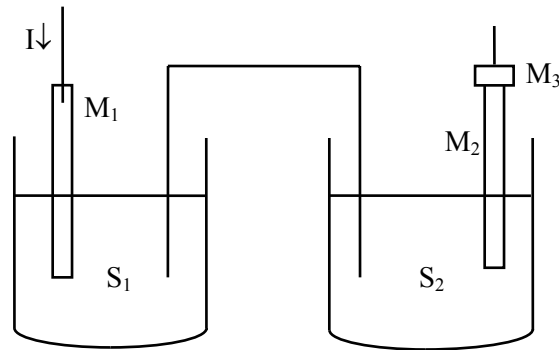


Figura 44. Representación del diagrama de una celda electroquímica a dos electrodos fuera del equilibrio ($I \neq 0$).

La diferencia de potencial entre sus extremos será:

$$E^{M_3} - E^{M_1} = \Delta_{M_2}^{M_3} E_{\text{eq}} + \Delta_{S_2}^{M_2} E_{\text{eq}} + \Delta_{S_1}^{S_2} E_{\text{eq}} + \Delta_{M_1}^{S_1} E_{\text{eq}} \quad (15)$$

La diferencia de potencial entre las dos disoluciones incluye la diferencia de potencial de unión líquida y la caída óhmica. Si no hay diferencia de potencial de unión líquida:

$$\Delta_{S_1}^{S_2} E_{\text{eq}} = RI \quad (16)$$

$$E^{M_3} - E^{M_1} = \Delta_{M_2}^{M_3} E_{\text{eq}} + \Delta_{S_2}^{M_2} E_{\text{eq}} + \Delta_{S_1}^{M_1} E_{\text{eq}} - RI = [\Delta_{S_2}^{M_2} E - E^{M_2}] + [\Delta_{S_1}^{M_1} E - E^{M_3}] - RI \quad (17)$$

$$E^{M_3} - E^{M_1} = [\Delta_{S_2}^{M_2} E - \Delta_{S_{\text{ref}}}^{M_{\text{ref}}} E + \Delta_{M_2}^{M_{\text{ref}}} E] + [\Delta_{S_1}^{M_1} E - \Delta_{S_{\text{ref}}}^{M_{\text{ref}}} E + \Delta_{M_3}^{M_{\text{ref}}} E] - RI \quad (18)$$

$$E^{M_3} - E^{M_1} = E_{M_2/S_2\text{-ref}} - E_{M_1/S_1\text{-ref}} - RI \quad (19)$$

De acuerdo con la Termodinámica irreversible esta diferencia de potencial será:

$$E^{M_3} - E^{M_1} \leq -\Delta G/nF = E_{I=0} \quad (5a)$$

Los potenciales de cada electrodo bajo corriente distinta de cero serán diferentes de los potenciales de equilibrio (de corriente nula). En la interfase M_2/S_2 tiene lugar la reacción de reducción y, por lo tanto, por definición tendremos un **cátodo**.

$$E_{M_2/S_2\text{-ref}} \leq (E_{M_2/S_2\text{-ref}})_{I=0} \quad (\text{cátodo}) \quad (20)$$

mientras que en la interfase M_1/S_1 donde se produce una oxidación tendremos un **ánodo**.

$$E_{M_1/S_1\text{-ref}} \geq (E_{M_1/S_1\text{-ref}})_{I=0} \quad (\text{ánodo}) \quad (21)$$

Cuando en la interfase hay una reacción electroquímica neta, el potencial de electrodo no se puede calcular por la ecuación de Nernst, ya que su valor es diferente del de equilibrio. La diferencia entre ambos es el sobrepotencial total para la reacción electroquímica:

$$E_{M/S\text{-ref}} = \Delta_S^M E - \Delta_{S_{\text{ref}}}^{M_{\text{ref}}} E + \Delta_M^{M_{\text{ref}}} E \quad (22)$$

Según la ecuación (2) se cumple que:

$$E = E_{I=0} + \eta \quad (2)$$

$$E_{M/S\text{-ref}} = (\Delta_S^M E)_{I=0} + \eta - \Delta_{S_{\text{ref}}}^{M_{\text{ref}}} E + \Delta_M^{M_{\text{ref}}} E \quad (23)$$

$$E_{M/S\text{-ref}} = (E_{M/S\text{-ref}})_{I=0} + \eta \quad (24)$$

De las ecuaciones (20) y (21), podremos calcular los sobrepotenciales:

$$\begin{aligned}\eta_{\text{cátodo}} &< 0 \\ \eta_{\text{ánodo}} &> 0\end{aligned}\tag{25}$$

independientemente del sistema del cual los electrodos formen parte.

3.2.2. DIFERENCIA DE POTENCIAL EN UN GENERADOR DE ENERGÍA

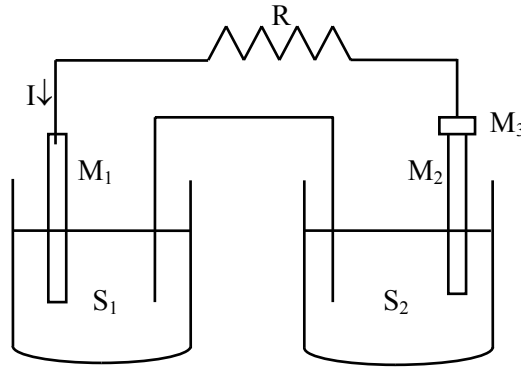


Figura 45. Representación del diagrama de una celda galvánica fuera del equilibrio ($I \neq 0$).

La diferencia de potencial que se puede obtener del sistema es

$$V = E^{M_3} - E^{M_1} > 0\tag{26}$$

y será:

$$V = E_{M_2/S_2\text{-ref}} - E_{M_1/S_1\text{-ref}} - RI\tag{27}$$

$$V = (E_{M_2/S_2\text{-ref}})_{I=0} - (E_{M_1/S_1\text{-ref}})_{I=0} + \eta_{M_2/S_2} - \eta_{M_1/S_1} - RI\tag{28}$$

$$V = (E_{M_2/S_2\text{-ref}})_{I=0} - (E_{M_1/S_1\text{-ref}})_{I=0} + \eta_{\text{cát}} - \eta_{\text{án}} - RI\tag{29}$$

Dado que:

$$\eta_{\text{cátodo}} < 0$$

$$\eta_{\text{ánodo}} > 0$$

ambos términos contribuyen a disminuir la diferencia de potencial:

$$V = (E_{M_2/S_2\text{-ref}})_{I=0} - (E_{M_1/S_1\text{-ref}})_{I=0} - |\eta_{\text{cát}}| - \eta_{\text{án}} - RI\tag{30}$$

3.2.3. DIFERENCIA DE POTENCIAL A APLICAR EN UNA ELECTRÓLISIS

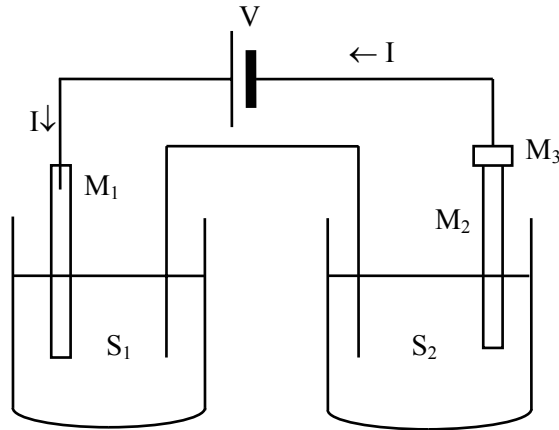


Figura 46. Representación del diagrama de una celda electrolítica fuera del equilibrio ($I \neq 0$).

La diferencia de potencial aplicada deberá ser:

$$V = E^{M_3} - E^{M_1} > 0 \quad (26)$$

y de la ecuación (19) obtenemos:

$$V = E_{M_1/S_1 - ref} - E_{M_2/S_2 - ref} + RI \quad (31)$$

$$V = E_{\text{ánodo} - ref} - E_{\text{cátodo} - ref} + RI \quad (32)$$

Refiriendo los potenciales de electrodo a los potenciales reversibles y los correspondientes sobrepotenciales, obtendremos:

$$V = (E_{\text{ánodo} - ref})_{I=0} - (E_{\text{cátodo} - ref})_{I=0} + \eta_{\text{án}} - \eta_{\text{cát}} + RI \quad (33)$$

Siendo:

$$\eta_{\text{cátodo}} < 0$$

$$\eta_{\text{ánodo}} > 0$$

ambos términos contribuyen a incrementar la diferencia de potencial y se puede escribir:

$$V = (E_{\text{ánodo} - ref})_{I=0} - (E_{\text{cátodo} - ref})_{I=0} + \eta_{\text{án}} + |\eta_{\text{cát}}| + RI \quad (34)$$

3.2.4. DIFERENCIA DE POTENCIAL EN CORROSIÓN

Un sistema electroquímico en el que se produce corrosión es equivalente a un generador de energía cuyos extremos se encuentran en cortocircuito, razón por la cual la energía producida no es aprovechable.

Llamando $E_{\text{cát}}$ y $E_{\text{án}}$ a los potenciales que corresponden a las reacciones de electroreducción y electrooxidación que se dan en el sistema (con la misma referencia).

$$0 = E_{\text{cát}} - E_{\text{án}} - RI \quad (35)$$

donde R es la resistencia del conductor iónico e I es la intensidad que circula por el sistema.

Si la expresión anterior la formulamos en función de los potenciales de equilibrio y los sobrepotenciales, tendremos:

$$0 = (E_{\text{cát}})_{I=0} - (E_{\text{án}})_{I=0} + \eta_{\text{cát}} - \eta_{\text{án}} - RI \quad (36)$$

4. MECANISMOS DE REACCIÓN. ETAPA DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD

En general una reacción electroquímica es la resultante de una serie de etapas consecutivas electroquímicas o no. Por ejemplo, una reacción sencilla en la que productos y reactivos se encuentran en disolución:



puede tener lugar mediante un mecanismo que implique:

- Transferencia de masa: el reactivo A debe alcanzar la interfase para que la reacción electroquímica tenga lugar.
- Adsorción de A que ocurre por afinidad de la sustancia por el sustrato metálico
- Reacción de transferencia de carga electrónicamente dicha a la especie adsorbida.
- Desorción de B desde la superficie a la interfase.
- Transferencia de masa: transporte de B desde la interfase hasta el seno de la disolución.

Para que se produzca una reacción electroquímica, deben darse una serie de fenómenos que pueden agruparse en principio en cuatro categorías:

- transferencia de carga.
- transferencia de materia hacia y desde el electrodo.
- reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga.
- “fenómenos de superficie”, que incluyen fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, formación de burbujas en el desprendimiento en un gas.

Cada una de estas etapas puede dar lugar a un sobrepotencial, originado de la irreversibilidad de la etapa considerada. Entonces, el sobrepotencial total será:

$$\eta = \eta_{\text{TC}} + \eta_{\text{TM}} + \eta_{\text{RQ}} + \eta_{\text{Sup}} \quad (37)$$

donde η_{TC} , η_{TM} , η_{RQ} , η_{Sup} , son los sobrepotenciales de transferencia de carga, masa, reacción química y superficie, respectivamente.

Cuando se alcanza el estado estacionario, todas las etapas en serie deben ocurrir a igual velocidad. La velocidad del proceso global estará determinada entonces por la etapa más lenta: etapa determinante de la velocidad o etapa de control.

Evidentemente, puede haber dos o más etapas cuyas velocidades sean comparables, y será un caso de control mixto.

Cuando una etapa de la reacción puede ocurrir mucho más rápidamente que las demás, y, por lo tanto, que el proceso global, se puede considerar que ésta se encuentra en equilibrio. Por ejemplo, si para la reacción antes considerada



la etapa de transferencia de carga es mucho más rápida que la velocidad global del proceso, tan pronto como una partícula A se adsorba reaccionará y la distribución de carga en la interfase (y la diferencia de potencial) no dependerá de la cinética de esta etapa. El sobrepotencial de transferencia de carga será despreciable frente a los originados en las demás etapas.

Cuando un proceso está controlado por un único proceso (o mayoritariamente ése), el sobrepotencial total quedará determinado por el de esa única etapa.

Para cualquier reacción electroquímica que ocurra a velocidad no nula es esencial conocer los sobrepotenciales que se presentarán en función de la corriente eléctrica, es decir, en función de la densidad de corriente. Conociendo el valor de esta última, podremos evaluar el sobrepotencial en cada caso y el mayor de ellos en valor absoluto será el predominante, esto es, el controlante.

5. SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE CARGA

5.1. VELOCIDAD DE REACCIÓN BAJO CAMPO ELÉCTRICO NULO

Si la reacción que tiene lugar en la interfase ocurriera en ausencia de campo eléctrico, es decir si fuera una reacción química, su velocidad estaría dada por la expresión:

$$v_q = kT/h \exp\{-\Delta G_q^{\#}/RT\} \prod_i^n a_i^{p_i} \quad (38)$$

k = cte. de Boltzmann

h = cte. de Planck

T = temperatura absoluta

$\Delta G_q^{\#}$ = energía libre tipo (standard) de activación

R = cte. de los gases

a_i = actividades de los reactivos expresadas por unidad de área

p_i = órdenes de reacción

Sea la reacción:



Las partículas que reaccionan son las que se encuentran en la interfase formando la doble capa eléctrica en el plano exterior de Helmholtz (**OHP**) o adsorbidas en la superficie metálica. Decidir si es el electrón el que pasa a la disolución donde electrorreduce a la partícula aceptora o si ésta última cruza la interfase para ser

electrorreducida, involucra principios cuánticos. Por lo estudiado hasta el momento en la mayoría de las reacciones, se sabe que es la sustancia la que debe cruzar la interfaz para posteriores actos de reacción. En cualquiera de los dos casos el efecto es el mismo, y se considerará en adelante que la partícula aceptora A se mueve desde una posición inicial en el **OHP** hasta la superficie del metal experimentando una electroreducción en algún punto de este proceso. El caso en que reaccionan partículas adsorbidas se considera más adelante.

El diagrama de energía–posición para el proceso queda determinado por las curvas de Morse para reactivos y productos, la cual es de la forma:

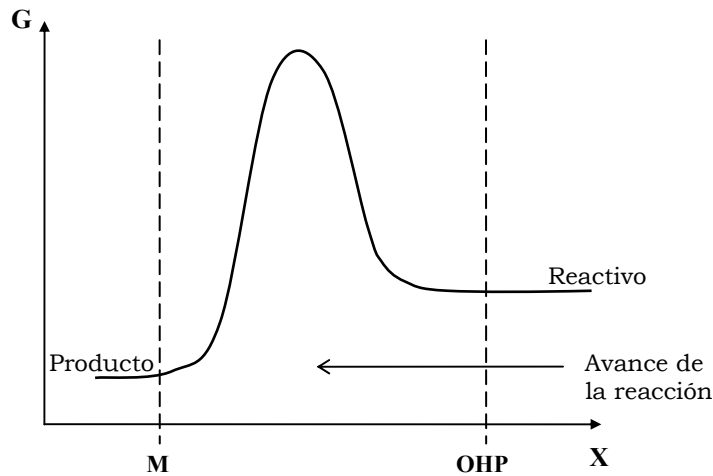


Figura 47. Representación de la intersección de las curvas de Morse para una reacción que avanza desde el OHP a la superficie del metal.

Considerando que el orden de reacción vale 1 (reacción elemental en una única etapa unielectrónica) tendremos:

$$v_q = kT/h a_A \exp\{-\Delta G_q^{\circ\#}/RT\} \quad (39)$$

Para la reacción reversible:



las velocidades para las reacciones de electroreducción y electrooxidación valen:

$$v_{\text{red}} = kT/h a_A \exp\{-\Delta G_{\text{red}}^{\circ\#}/RT\} \quad (40)$$

$$v_{\text{ox}} = kT/h a_D \exp\{-\Delta G_{\text{ox}}^{\circ\#}/RT\} \quad (41)$$

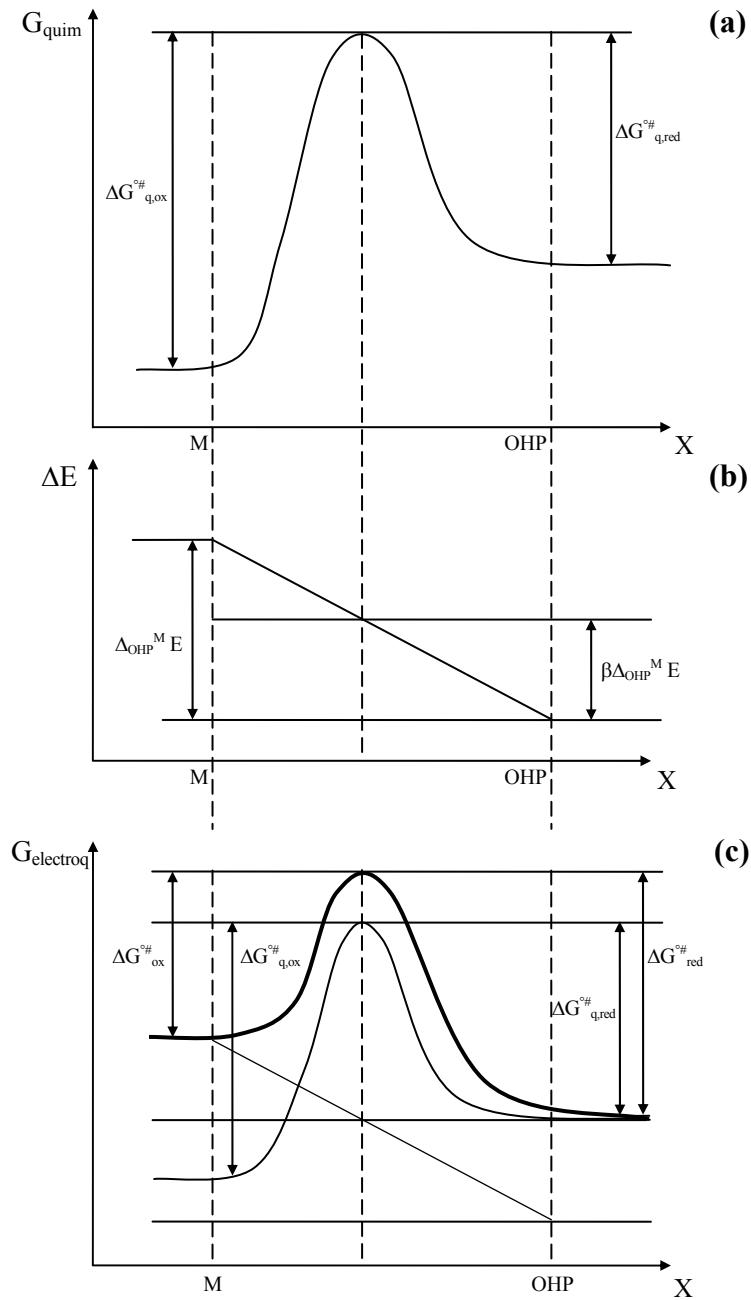


Figura 48. Influencia de la diferencia de potencial sobre las curvas de Morse para una reacción que avanza desde el OHP a la superficie del metal y viceversa. **(a)** Cambio de energía libre de activación química para las reacciones de oxidación y reducción, **(b)** cambio de potencial eléctrico positivo y **(c)** cambio de energía libre de activación electroquímica para las reacciones de oxidación y reducción.

5.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN EN PRESENCIA DE UN CAMPO ELÉCTRICO

Cuando las fases metal y disolución se ponen en contacto, se produce una redistribución de partículas en la interfase que origina una diferencia de potencial. Se crea una nueva estructura y aparece una separación de cargas, esto es: se origina un campo eléctrico. Evidentemente, la existencia de un campo eléctrico influye en la velocidad de una reacción que implica transferencia de carga.

Si en la interfase se produce espontáneamente la reacción: $A + e \rightleftharpoons D$ en que la reacción neta es una electrorreducción, el metal se carga positivamente por defecto de electrones, y el sentido del campo eléctrico es tal que $\Delta_s^M E > 0$. En presencia de un campo eléctrico, la energía involucrada en la reacción electroquímica debe incluir un trabajo eléctrico.

Gráficamente la energía química, la energía eléctrica, y la suma de ambas en función de la posición pueden representarse como una modificación de las curvas de Morse del gráfico anterior.

En la posición que corresponde al máximo de la energía química, la diferencia de potencial es una fracción β de la diferencia de potencial total. El factor β se denomina **factor de simetría**, y se define como el cociente entre la distancia que recorre el ion desde el **OHP** hasta el máximo de la curva y la distancia total del **OHP** al metal.

Para un mol de iones reaccionantes la energía eléctrica vale $n F E$. La energía libre de activación electroquímica para la reacción directa (electrorreducción) es:

$$\Delta G_{\text{red}}^{\circ\#} = \Delta G_{\text{q,red}}^{\circ\#} + \beta n F \Delta_{\text{OHP}}^M E \quad (42)$$

A partir de la ecuación anterior se observa que:

$$\beta = \frac{\Delta G_{\text{red}}^{\circ\#} - \Delta G_{\text{q,red}}^{\circ\#}}{n F E} = \frac{\text{cambio en la energía de activación}}{\text{cambio en la energía eléctrica}} \quad (43)$$

El factor de simetría β representa la fracción de la energía eléctrica en la interfase que afecta la energía de activación total de la reacción y, por lo tanto, a la velocidad de reacción.

Para la reacción inversa:

$$\Delta G_{\text{ox}}^{\circ\#} = \Delta G_{\text{q,ox}}^{\circ\#} + \beta n F \Delta_{\text{OHP}}^M E - n F \Delta_{\text{OHP}}^M E \quad (44)$$

$$\Delta G_{\text{ox}}^{\circ\#} = \Delta G_{\text{q,ox}}^{\circ\#} - (1 - \beta) n F \Delta_{\text{OHP}}^M E \quad (45)$$

Cuando ocurre una reacción espontánea de electrorreducción, el campo eléctrico modifica la energía de activación de las reacciones. Comparando esta última con la energía de activación de las reacciones puramente químicas, se observa un aumento para la reacción de electrorreducción y una disminución para la electrooxidación. Es decir, que el campo eléctrico que se crea en la interfase actúa disminuyendo la velocidad de la reacción espontánea, y favoreciendo la reacción inversa.

Si el proceso que se da en la interfase no es espontáneo, sino que es un proceso conducido externamente mediante un campo eléctrico aplicado en la que ocurre una electrorreducción, el metal se encuentra cargado negativamente: $\Delta_s^M E < 0$.

La curva de energía en función de la posición será:

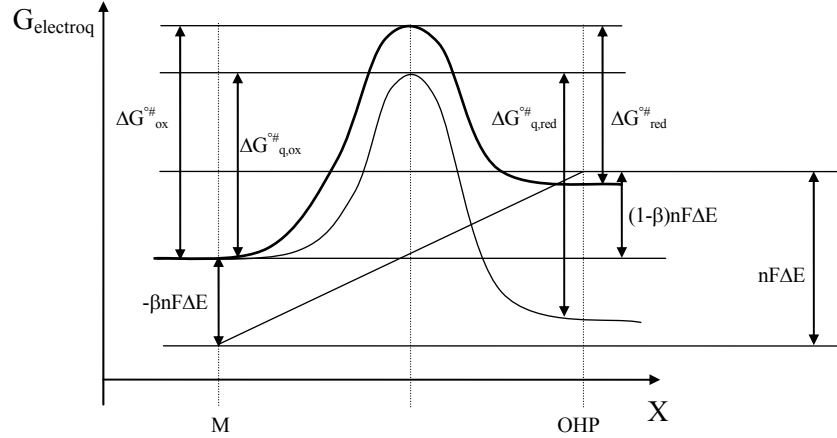


Figura 49. Influencia de la diferencia de potencial sobre las curvas de Morse para una reacción que avanza desde el OHP a la superficie del metal y viceversa con una diferencia de potencial negativa.

$$\Delta G_{\text{red}}^{\circ\#} = \Delta G_{\text{q,red}}^{\circ\#} + (1-\beta)nF(-\Delta_{\text{OHP}}^{\text{M}}E) - nF(-\Delta_{\text{OHP}}^{\text{M}}E) \quad (46)$$

$$\Delta G_{\text{red}}^{\circ\#} = \Delta G_{\text{q,red}}^{\circ\#} - \beta nF(-\Delta_{\text{OHP}}^{\text{M}}E) \quad (47)$$

$$\Delta G_{\text{ox}}^{\circ\#} = \Delta G_{\text{q,ox}}^{\circ\#} + (1-\beta)nF(-\Delta_{\text{OHP}}^{\text{M}}E) \quad (48)$$

En este caso, la existencia de un campo eléctrico en la interfase disminuye la energía de activación de la reacción de reducción, y aumenta la energía de activación para la oxidación. Se favorece la reducción, enlenteciendo el proceso de oxidación.

En ambos casos (generador de energía y de sustancia) se llega a la misma expresión para las energías de activación.

Escribiremos ahora las ecuaciones anteriores simplificando la notación, según: $E \equiv \Delta_{\text{OHP}}^{\text{M}}E$

$$\Delta G_{\text{red}}^{\circ\#} = \Delta G_{\text{q,red}}^{\circ\#} + \beta nFE \quad (49)$$

$$\Delta G_{\text{ox}}^{\circ\#} = \Delta G_{\text{q,ox}}^{\circ\#} - (1-\beta)nFE \quad (50)$$

La velocidad de reacción para la reacción electroquímica será:

$$v_{\text{red}} = kT/h a_A \exp\{-\Delta G_{\text{red}}^{\circ\#}/RT\} \quad (51)$$

$$v_{\text{red}} = kT/h a_A \exp\{-\Delta G_{\text{q,red}}^{\circ\#}/RT\} \exp\{-\beta nFE/RT\} \quad (52)$$

tomando como constante específica de reacción química a:

$$k_{q,\text{red}} \equiv kT/h \exp\{-\Delta G_{q,\text{red}}^{\ddagger}/RT\} \quad (53)$$

y sustituyendo en la ley de velocidad:

$$v_{\text{red}} = k_{q,\text{red}} a_A \exp\{-\beta nFE/RT\} \quad (54)$$

Y la densidad de corriente para la reacción será:

$$|j_{\text{red}}| = nFv_{\text{red}} \quad (55)$$

$$|j_{\text{red}}| = nF k_{q,\text{red}} a_A \exp\{-\beta nFE/RT\} \quad (56)$$

La diferencia de potencial en la interfase afecta de manera importante la velocidad de reacción electroquímica debido a la relación exponencial que las liga.

Por otro lado, para la reacción de electrooxidación:

$$v_{\text{ox}} = kT/h a_D \exp\{-\Delta G_{\text{ox}}^{\ddagger}/RT\} \quad (57)$$

$$v_{\text{ox}} = k_{q,\text{ox}} a_D \exp\{(1-\beta)n FE/RT\} \quad (58)$$

$$j_{\text{ox}} = nF k_{q,\text{ox}} a_D \exp\{(1-\beta)n FE/RT\} \quad (59)$$

Si se considera que los iones que participan en la reacción son los que se encuentran en el **OHP**, la diferencia de potencial involucrada en las ecuaciones es la diferencia de potencial entre el metal y el **OHP**, y las actividades de las especies involucradas son las actividades de las especies en el **OHP**.

La interfase, cuya estructura describe la doble capa electroquímica, se extiende más allá del **OHP** hacia la disolución, formando lo que se denomina la capa difusa, en la que la distribución de iones aún es diferente a la del seno de la solución. Esto implica que entre el **OHP** y el seno del electrolito existe una diferencia de potencial que vale:

$$\Delta_{sE}^M = \Delta_{\text{OHP}E}^M + \Delta_{sE}^{\text{OHP}} \quad (60)$$

y que las actividades en el **OHP** son diferentes a las del seno de la disolución.

5.3. DENSIDAD DE CORRIENTE EN EL EQUILIBRIO

Cuando no existe una fuente o sumidero exterior de electrones la interfase alcanza una situación de equilibrio, donde las reacciones electroquímicas de electroreducción y electrooxidación ocurren a igual velocidad:

$$j_{\text{ox}} = -j_{\text{red}} \quad (61)$$

En este caso, se produce una transferencia de carga en los dos sentidos a igual velocidad, las cargas en exceso tanto en el metal como en la disolución tienen un valor constante. Además el campo eléctrico no se modifica y la diferencia de potencial tiene un valor característico:

$$E_{j=0} = E_{eq} \quad (62)$$

Esta densidad de corriente es un vector que tiene el mismo valor pero sentidos opuestos. La misma se denomina **densidad de corriente de intercambio** j_0 .

$$j_0 \equiv j_{ox} = -j_{red} \quad (63)$$

$$j_0 = nF k_q a_A \exp\{-\beta nFE_{eq}/RT\} = nF k_q a_D \exp\{(1-\beta) nFE_{eq}/RT\} \quad (64)$$

Las densidades de corriente de intercambio reflejan las propiedades cinéticas de un sistema, varía de una reacción a otra y de un material electrodo a otro (electrocatalisis), incluso en varios órdenes de magnitud. Por ejemplo a 25 °C tenemos:

TABLA 7		
Sistema	Metal	$-\log(j_0 / A \text{ cm}^{-2})$
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Pt	2.6
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Pd	2.2
H ⁺ /H ₂	Pt	2.1
H ⁺ /H ₂	Cu	6.0
H ⁺ /H ₂	Sn	8.2
H ⁺ /H ₂	Hg	12.1
H ⁺ /H ₂	Pb	11.3
H ₂ O/O ₂	Pt	9.4
OH ⁻ /O ₂	Pt	7.2

5.4. DENSIDAD DE CORRIENTE FUERA DEL EQUILIBRIO

Cuando en el electrodo se produce un flujo neto de carga las densidades de corriente de electroreducción y electrooxidación son diferentes, es decir, la interfase se encuentra fuera del equilibrio.

La densidad de corriente neta será:

$$j = j_{ox} + |j_{red}| \quad (65)$$

donde: $j > 0$ para una reacción anódica (oxidación neta) por convención y $j < 0$ para una reacción catódica (reducción neta) por convención.

La densidad de corriente neta en el electrodo vale, por lo tanto:

$$j = nF k_{q,an} a_D \exp\{(1-\beta) nFE/RT\} - nF k_{q,cat} a_A \exp\{-\beta nFE/RT\} \quad (66)$$

E es la diferencia de potencial cuando la densidad de corriente es j . Esta difiere del potencial de equilibrio en un factor η , esto es, el **sobrepotencial**

$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad (3)$$

Sustituyendo en la expresión (66):

$$j = nF k_{q,an} a_D \exp\{-(1-\beta)nFE_{j=0}/RT\} \exp\{(1-\beta)nF\eta/RT\} - nF k_{q,cat} a_A \exp\{-\beta nFE_{j=0}/RT\} \exp\{-\beta nF\eta/RT\} \quad (67)$$

Sustituyendo el valor de la densidad de corriente de intercambio dado en la ecuación (64):

$$j = j_o \{ \exp[(1-\beta)nF\eta/RT] - \exp[-\beta nF\eta/RT] \} \quad (68)$$

Esta es la **ecuación de Butler–Volmer**, conocida como la **ecuación fundamental de la Electrólica**. La misma vincula la densidad de corriente que tiene lugar en una reacción electroquímica en función del sobrepotencial que se genera para la misma.

Representando la ecuación gráficamente:

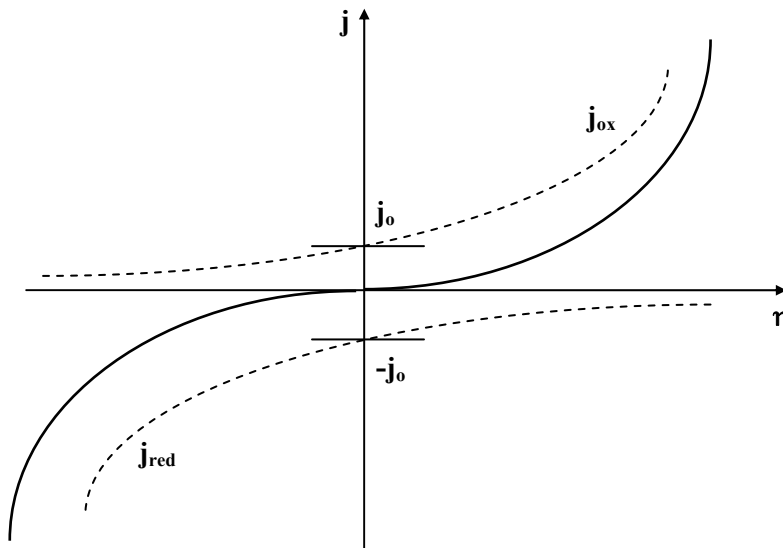


Figura 50. Representación de la curva densidad de corriente vs. sobrepotencial para un proceso de transferencia de carga puro bajo el ordenamiento de la Ecuación de Butler–Volmer.

Es importante destacar que los dos términos de la ecuación de Butler–Volmer corresponden a las densidades de corriente de oxidación y reducción, que tienen lugar en la misma interfase. Cuando esta interfase se libera de la situación de equilibrio, podrá ser ánodo o cátodo según el caso y predominará un término sobre el otro. El sobrepotencial η es el mismo en ambos términos, ya que se trata del sobrepotencial en la misma interfase a la densidad de corriente neta j .

5.5. CASOS ESPECIALES DE LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER

5.5.1. ALTOS SOBREPOTENCIALES

Cuando los sobrepotenciales son altos, uno de los términos de la ecuación de Butler–Volmer es despreciable frente al otro, y la ecuación se reduce a la hallada experimentalmente por el físico-químico alemán Julius Tafel en 1903 para el electroreducción de hidrógeno.

$$\eta = a_{an} + b_{an} \log j \quad \text{para una electrooxidación} \quad (69)$$

$$\eta = a_{cat} - b_{cat} \log |j| \quad \text{para una electroreducción} \quad (70)$$

Para una reacción neta de oxidación ($\eta > 0$), a altos sobrepotenciales el segundo término de la ecuación suele ser despreciable frente al primero: $j_{ox} \gg -j_{red}$ por lo que aplicando esta restricción a la **ecuación fundamental de la Electrónica** llegamos a:

$$j = j_o \{ \exp[(1-\beta) nF\eta/RT] \} \quad (71)$$

Esta ecuación se aparta menos del 1% del valor obtenido de la ecuación completa si $\eta \geq 120$ mV para intercambio de un electrón.

La ecuación (71) se puede escribir también como:

$$\eta = RT \ln 10 / (1-\beta)nF (\log j - \log j_o) \quad (72)$$

La ecuación anterior se reduce a la dada en (69) ya que:

$$b_{an} = RT \ln 10 / (1-\beta)nF \quad (73)$$

y

$$a_{an} = - RT \ln 10 / (1-\beta)nF \log j_o = - b \log j_o \quad (74)$$

Por otro lado, para una electroreducción neta ($\eta < 0$), y $-j_{red} \gg j_{ox}$

$$j = j_o \exp[-\beta nF/RT] \eta \quad (75)$$

$$\eta = (RT \ln 10 / \beta nF) (\log j_o - \log |j|) \quad (76)$$

para una ecuación del tipo: $\eta = a + b \log |j|$

se cumple: $b_{cat} = RT \ln 10 / \beta nF$

y
$$a_{cat} = RT \ln 10 / \beta nF (\log j_o) = b_{cat} \log j_o \quad (77)$$

Ejercicio: Evaluar a temperatura ambiente el sobrepotencial necesario bajo un error de un 1% para lograr la validez de la ecuación de Tafel al despreciar la reacción inversa en un proceso cinético neto.

5.5.2. BAJOS SOBREPOTENCIALES

Cuando los sobrepotenciales son pequeños ($\eta < 10$ mV para intercambio de 1 e) se puede hacer la aproximación:

$$\lim_{x \rightarrow 0} e^x = 1 + x$$

$$j, \text{ en ese caso } \quad j \cong j_0 [1 + (1-\beta)nF/RT \eta - (1-\beta)nF/RT \eta] = (j_0 nF/RT) \eta \quad (78)$$

Por lo tanto, para las interfases cerca del equilibrio la densidad de corriente y el sobrepotencial son directamente proporcionales.

Ejercicio: Demostrar que cuando $\beta = 1/2$, $j = 2 j_0 \text{ sh}(nF\eta/2RT)$

5.6. RELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA DE LA INTERFASE Y LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Cuando no existe adsorción específica de iones, los iones que intervienen en la reacción electroquímica son los que se encuentran en el plano exterior de Helmholtz. En el caso en que reaccionen iones adsorbidos, estos se encuentran en el plano interior de Helmholtz (IHP).

Las actividades en la interfase se relacionan con las actividades en el seno de la disolución mediante una isoterma que se puede escribir como:

$$a_i = a_i^\circ \exp \{-\Delta G^\circ / RT\} \quad (79)$$

donde a_i° es la actividad en el seno de la disolución y ΔG° es la energía libre electroquímica para el pasaje de la partícula i del seno de la disolución a su posición en la interfase.

Si la partícula se encuentra en el **OHP**, la energía libre será:

$$\Delta G^\circ = z_i F \Delta_{sE}^{\text{OHP}} \quad (80)$$

y

$$a_i = a_i^\circ \exp \{-(z_i F / RT) \Delta_{sE}^{\text{OHP}}\} \quad (81)$$

La diferencia de potencial a través de la capa difusa depende de la composición de la disolución. En electrolitos de alta fuerza iónica, la composición del mismo es aproximadamente constante hasta el **OHP**, y la diferencia de potencial es mínima. En este caso, las actividades de las especies no adsorbidas en la interfase son aproximadamente iguales a las que tienen en el seno del electrolito, y además $\Delta_{\text{OHP}E}^M \cong \Delta_{sE}^M$.

Si el reactivo se encuentra específicamente adsorbido:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{ads}}^\circ + z_i F \Delta_{sE}^{\text{IHP}} \quad (82)$$

y

$$a_i = a_i^\circ \exp \{-(\Delta G_{\text{ads}}^\circ - z_i F \Delta_{sE}^{\text{IHP}}) / RT\} \quad (83)$$

La presencia de partículas adsorbidas en la interfase (moléculas de disolvente, iones, moléculas orgánicas) se debe tener en cuenta al estudiar la velocidad de reacción. Si el factor de recubrimiento superficial, θ , es la fracción de la superficie cubierta, una reacción que no involucre la especie adsorbida sólo podrá desarrollarse sobre la superficie libre, es decir sobre una fracción $1 - \theta$ de la superficie del electrodo. Es necesario corregir la ecuación de Butler-Volmer, ya que la densidad de corriente es:

$$j_{\text{red}} = nF k_q a_A (1 - \theta) \exp\{-\beta n F E_{j=0}/RT\} \exp\{-\beta n F \eta/RT\} \quad (84)$$

Cuando la especie que reacciona es la especie adsorbida:

$$j_{\text{red}} = nF k_q a_A \theta \exp\{-\beta n F E_{j=0}/RT\} \exp\{-\beta n F \eta/RT\} \quad (85)$$

El agua rara vez es un agente de bloqueo, ya que se enlaza con una fuerza relativamente débil (10 a 20 kcal mol⁻¹) sobre la mayoría de las superficies de los electrodos. Otras sustancias se adsorben con energías mucho mayores (~50 kcal mol⁻¹) y si hay “competencia” por la superficie, el agua es desplazada en forma bastante rápida.

La consideración del factor de recubrimiento es importante tanto si se trata de productos intermedios del mecanismo de reacción, como de otras sustancias que puedan ser adsorbidas en la superficie. De este modo el valor de θ será en realidad $\Sigma \theta$, en que la suma se refiere a todas las sustancias que bloquean la superficie del metal.

Se debe considerar además que las partículas que se introducen entre el metal y el **OHP** afectan la estructura de la interfase eléctrica y, por lo tanto, la diferencia de potencial.

Las moléculas que tienen momento dipolar mayor que 50 afectan la diferencia de potencial de la superficie.

El recubrimiento de la superficie puede afectar además la entalpía libre tipo de los estados intermedios y, por lo tanto, la energía de activación de la reacción.

5.7. RESISTENCIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA: INTERFASES POLARIZABLES Y NO POLARIZABLES

A bajos sobrepotenciales se encuentra una relación lineal entre la densidad de corriente y el sobrepotencial, siendo una ecuación análoga a la ley de Ohm:

$$\eta = (RT/nFj_0) j \quad (86)$$

La constante de proporcionalidad corresponde a una resistencia a la transferencia de carga: R_{TC} o de la interfase R_{int} .

$$R_{TC} = (\partial\eta/\partial j)_{a,A,aD,T} = RT/nFj_0 \quad (87)$$

La interfase no se comporta sin embargo como una resistencia pura, ya que la “doble capa eléctrica” se comporta como un condensador. El circuito equivalente para un electrodo en que el único sobrepotencial es el de transferencia de carga, es:

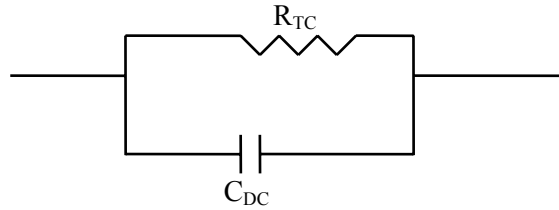


Figura 51. Representación del simul eléctrico de una interfase electroquímica mediante la conexión en paralelo de una resistencia R_{TC} y un capacitor C_{DC} .

donde R_{TC} es la resistencia de transferencia de carga y C_{DC} es la capacidad de la doble capa electroquímica.

La resistencia a la transferencia de carga determina la polarizabilidad de la interfase.

- Si $j_0 \rightarrow \infty \Rightarrow R_{TC} \rightarrow 0 \Rightarrow \eta \rightarrow 0$

aunque pase una densidad de corriente j por la interfase el sobrepotencial será nulo, es decir que la interfase se encontrará en su diferencia de potencial de equilibrio. Es una interfase **no polarizable**.

En una interfase real, j_0 siempre tiene un valor finito y todas las interfases tienen cierto grado de polarizabilidad. Para una interfase que se acerque al comportamiento no polarizable, la curva densidad de corriente – sobrepotencial será:

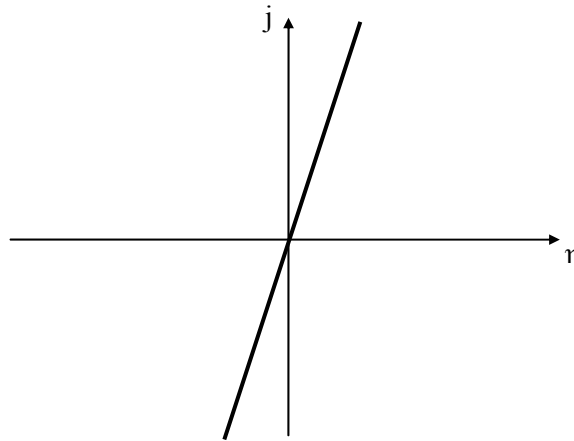


Figura 52. Representación de la pendiente a bajos sobrepotenciales para la curva densidad de corriente vs. sobrepotencial.

- Si $j_0 \rightarrow 0 \Rightarrow R_{TC} \rightarrow \infty \Rightarrow \eta \rightarrow \infty$

la interfase se aparta mucho de su diferencia de potencial de equilibrio aún para densidades de corriente muy pequeñas. Es una interfase **polarizable**. La curva densidad de corriente–sobrepotencial será:

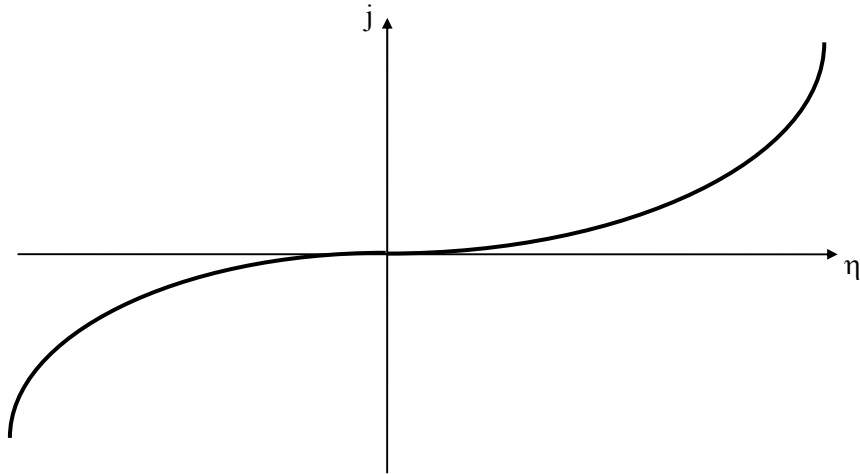


Figura 53. Representación de la curva densidad de corriente vs. sobrepotencial para un proceso de transferencia de carga puro en condiciones de densidad de corriente de intercambio pequeñas.

5.8. CORRIENTE NETA CERO: ECUACIÓN DE NERNST

Si se analiza la interfase en equilibrio, cuando las velocidades de electroreducción y electrooxidación son iguales, se cumple:

$$j_0 = nF k_{q,\text{red}} a_A \exp\{-\beta nFE_{j=0}/RT\} = nF k_{q,\text{ox}} a_D \exp\{(1 - \beta)nFE_{j=0}/RT\} \quad (88)$$

La ecuación se puede escribir en función de las actividades por unidad de volumen, incluyendo en k_q la constante de conversión.

La diferencia de potencial a corriente cero será:

$$E_{j=0} = RT/nF \ln (k_{q,\text{red}}/k_{q,\text{ox}}) + RT/nF \ln (a_A/a_D) \quad (89)$$

Cuando se toman actividades unidad:

$$E_{j=0}^\circ = RT/nF \ln (k_{q,\text{red}}/k_{q,\text{ox}}) \quad (90)$$

$$E_{j=0} = E_{j=0}^\circ + RT/nF \ln (a_A/a_D) \quad (91)$$

Las actividades son las de equilibrio en la interfase. Esta expresión es la misma que se obtiene a partir de un tratamiento puramente termodinámico, aplicando la condición de equilibrio electroquímico a la reacción



y que fue obtenida por primera vez por Nernst en el siglo XIX.

6. SOBREPOTENCIALES DE TRANSFERENCIA DE MASA

El sobrepotencial de transferencia de masa aparece cuando el suministro de reactivos a la interfase, o la remoción de los productos de reacción es una de las etapas determinantes de la velocidad. La diferencia de potencial en la interfase, que depende de las actividades de las especies en la misma, está determinada por las etapas de transporte de masa.

Este sobrepotencial también se denomina **sobrepotencial de concentración**, pero esta expresión puede llevar a confusión ya que las concentraciones en la interfase también pueden ser afectadas por reacciones químicas que constituyan una etapa del mecanismo de reacción.

Si solamente existe sobrepotencial de transferencia de masa, todas las demás etapas del proceso se encuentran en equilibrio. Desde el punto de vista de la transferencia de carga, la diferencia de potencial en la interfase se encuentra en su valor de equilibrio, y por lo tanto la misma en el electrodo se puede calcular mediante la **Ecuación de Nernst**, usando las concentraciones que corresponden a la superficie del electrodo.

El sobrepotencial de transferencia de masa está dado por el apartamiento de las actividades en la interfase respecto a las que existen cuando no pasa corriente por el electrodo: las actividades de equilibrio. Por simplicidad, se ignorará el efecto de la capa difusa, suponiendo que, en el equilibrio, $a_i = a_i^0$ para las especies en el **OHP**. Esta aproximación es válida en disoluciones de alta fuerza iónica.

El sobrepotencial de transferencia de masa está dado por:

$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad (3)$$

donde ambas diferencias de potencial corresponden al equilibrio de transferencia de carga y están dadas por la ecuación de Nernst en $j = j$ y $j = 0$. Las concentraciones serán las de equilibrio para $j = 0$, es decir las del seno de la disolución, y serán las de la interfase para $j = j$.

Dada la reacción:



$$E_j = E_{j=0}^\circ + RT/nF \ln (a_{A,x=0}/a_{D,x=0}) \quad (92)$$

$$E_{j=0} = E_{j=0}^\circ + RT/nF \ln (a_A^0/a_D^0) \quad (93)$$

Y entonces restando ambos términos:

$$\eta = RT/nF \ln (a_{A,x=0} a_{D^0}^0 / a_A^0 a_{D,x=0}) \quad (94)$$

donde $x = 0$ representa a la interfase y el superíndice $^\circ$ al seno de la disolución.

La simplificación de esta aproximación se justifica la presencia de un **electrolito indiferente** en gran concentración (**electrolito soporte**), ya que en ese caso la variación de los coeficientes de actividad es muy pequeña, esto es:

$$a_{i,x=0}/a_i^0 \approx c_{i,x=0}/c_i^0 \quad (95)$$

6.1. DIFUSIÓN PURA: SOBREPOTENCIAL DE DIFUSIÓN

Los iones pueden alcanzar la interfase por migración y difusión simultáneamente. Si en disolución existe un electrolito indiferente en gran concentración, la migración de los iones de interés se vuelve despreciable, y el transporte tiene lugar únicamente por difusión.

La densidad de flujo de materia por difusión hacia o desde un electrodo está dada por la **Primera Ley de Fick**, la cual en estado estacionario y para la difusión en una dimensión, es:

$$J_i = -D_i \, dc_i/dx \quad (96)$$

donde D_i es la **difusividad** o **coeficiente de difusión** para la especie i .

En estado estacionario, los moles por unidad de tiempo que alcanzan la unidad de área de electrodo son los que reaccionan, es decir que el flujo de iones por difusión es igual a la velocidad de reacción de transferencia de carga.

$$v_i = (J_i)_{\text{dif}} \quad (97)$$

entonces la densidad de corriente es:

$$|j| = nF (J_i)_{\text{dif}} \quad (98)$$

y el flujo de difusión en la interfase vale:

$$(J_i)_{\text{dif}} = -D_i (dc_i/dx)_{x=0} \quad (99)$$

Para una especie que se consume en la reacción de transferencia de carga, el perfil de concentración es de la forma:

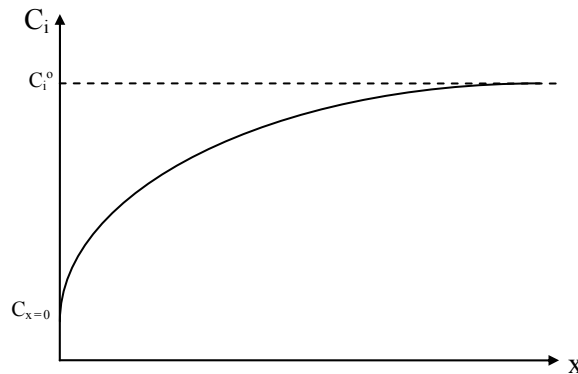


Figura 54. Representación del perfil de concentración para un proceso de consumo de especie reactiva i , se representa como C_i^0 a la concentración del seno del electrolito y como $C_{x=0}$ a la concentración de la especie en la superficie del electrodo.

La variación es aproximadamente lineal cerca de la interfase, y la concentración se aproxima después lentamente a su valor en el seno de la disolución.

Si la especie es un producto de reacción y difunde hacia el seno de la disolución, se observa el siguiente perfil de concentración:

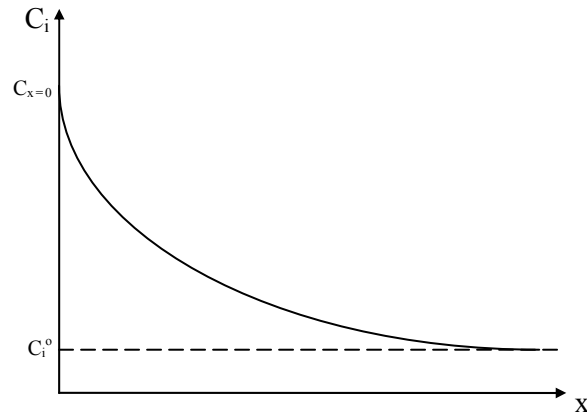


Figura 55. Representación del perfil de concentración para un proceso de producción de especie i , se representa como C_i^0 a la concentración del seno del electrolito y como $C_{x=0}$ a la concentración de la especie en la superficie del electrodo.

Se denomina **capa de difusión** a la región en donde las concentraciones son diferentes de las que existen en el seno de la disolución.

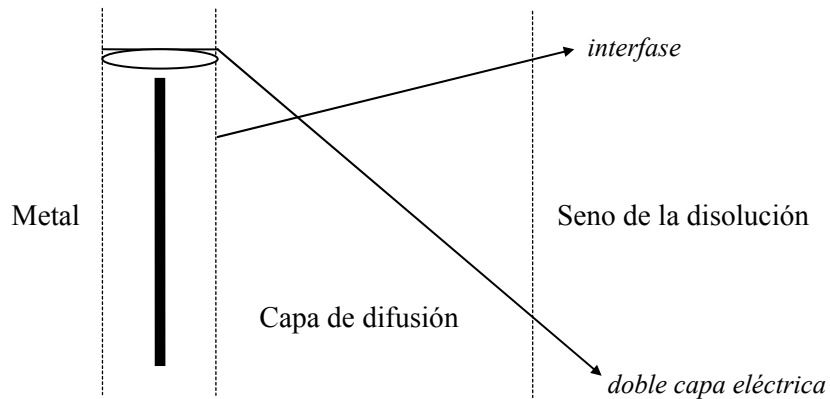


Figura 56. Representación del perfil de las interfases metal, capa de difusión y seno de la disolución electrolítica.

La definición de un **espesor de la capa de difusión** es arbitraria, porque las concentraciones se aproximan asintóticamente a sus valores en el seno del electrolito. Este espesor se puede definir como la distancia desde la superficie hasta la posición donde la concentración alcanza determinada fracción de la concentración en el seno

del electrolito. Tomando un 99% de la concentración en el seno del electrolito, se define un espesor que se escribe $\delta_{0,99}$:

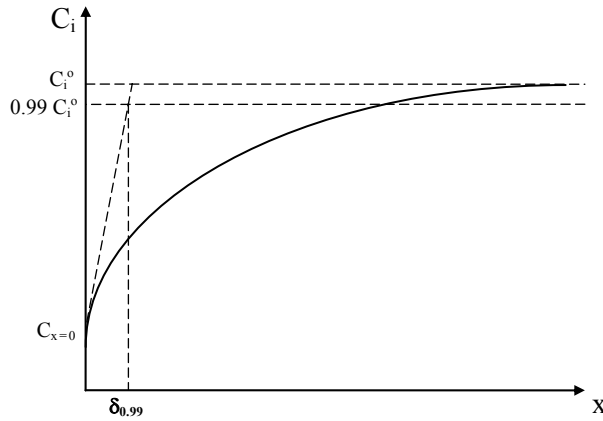


Figura 57. Representación del perfil de concentración para un proceso de consumo de especie reactiva i , se representa como $\delta_{0,99}$ al espesor de la capa de difusión para un 0,99 de C_i^0 .

Nernst planteó una simplificación al modelo de la capa de difusión, linealizando el perfil de concentración.

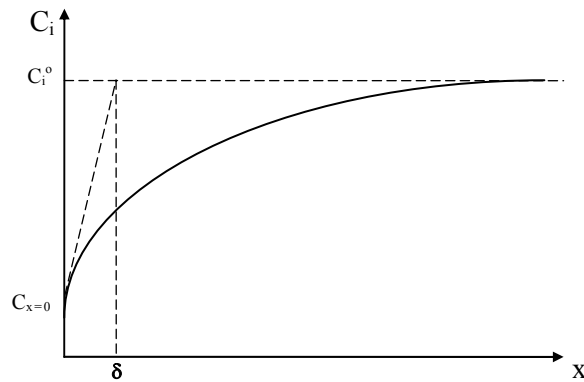


Figura 58. Representación del perfil de concentración para un proceso de consumo de especie reactiva i , se representa como δ al espesor de la capa de Nernst para la intersección de las rectas $C_i = C_i^0$ y $(\partial C_i / \partial x)_{x=0}$.

Se toma un perfil lineal cuya pendiente es la del perfil real en $x = 0$. El espesor de esta **capa de difusión de Nernst** es el espesor que tendría la capa de difusión si el perfil fuera una recta tangente al perfil real a la interfase, y luego la concentración tomará un valor constante igual al del seno de la disolución. Este espesor de la capa de difusión no tiene significado físico.

De acuerdo con este modelo, se puede calcular el gradiente de concentración en la interfase, y con ello la densidad de flujo por difusión y la densidad de corriente.

El gradiente de concentración en la interfase, para un reactivo o un producto de reacción es:

$$(dc_i/dx)_{x=0} = (c_i^0 - c_{i,x=0})/\delta_{0,99} \quad (100)$$

siendo $(dc_i/dx)_{x=0} > 0$ si i es consumido en la reacción, o

$(dc_i/dx)_{x=0} < 0$ si i es producto de la reacción.

**6.1.1. REACCIÓN DE LA FORMA: $A_{(ac)} + ne \Leftrightarrow D$,
O DE LA FORMA: $M^{n+}_{(ac)} + ne \Leftrightarrow M$**

En este tipo de reacciones M^{n+} es el reactivo de la reacción de reducción y producto de la oxidación.

Si utilizamos las ecuaciones (98), (99) y (100) tenemos:

$$j = (-nFD_i/\delta) (c_i^0 - c_{i,x=0}) \quad (101)$$

Para la reducción se cumple que $c_i^0 > c_{i,x=0}$ por lo que $j < 0$, mientras que para la oxidación se cumple que $c_i^0 < c_{i,x=0}$ por lo que $j > 0$.

Estos signos son los correctos desde el punto de vista de la Convención de Electroquímica de Estocolmo (1956).

Aplicando el modelo anterior al cálculo del sobrepotencial de transferencia de masa para la reacción considerada, obtenemos:

$$\eta_{TM} = (RT/nF) \ln (c_{i,x=0}/c_i^0) \quad (102)$$

Definiremos una nueva magnitud, densidad de corriente límite, como:

$$j_L \equiv -nFDc_i^0/\delta \quad (103)$$

$$c_{i,x=0}/c_i^0 = 1 - j/j_L \quad (104)$$

$$\eta_{TM} = RT/nF \ln(1 - j/j_L) \quad (105)$$

$$j = j_L [1 - \exp\{nF\eta/RT\}] \quad (106)$$

A densidades de corrientes bajas, aplicando los límites conocidos:

$$\lim_{x \rightarrow 1} \ln x = x - 1$$

$$\lim_{x \rightarrow 1} \ln(1-x) = -x$$

$$\eta_{TM} = RT/nF \ln(j/j_L) \quad (107)$$

Del mismo modo que para la transferencia de carga, a bajas densidades de corriente el sobrepotencial es una función lineal de ésta.

Representando gráficamente la ecuación (106):

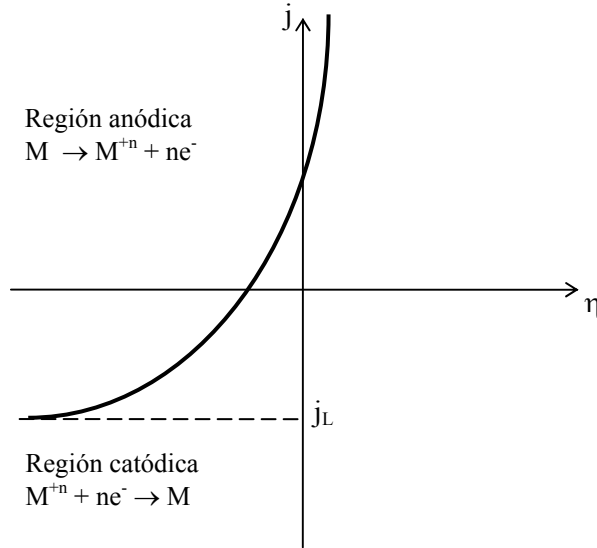


Figura 59. Representación de la curva densidad de corriente vs. sobrepotencial para un proceso cuya reacción catódica establece el desarrollo de una densidad de corriente límite j_L .

Una pregunta cabe en este aspecto: ¿Cuál es el significado físico de la densidad de corriente límite? Cuando la especie que difunde se consume en el electrodo, por ejemplo $M^{n+} + ne^- \leftrightarrow M$, la velocidad de reacción y la densidad de corriente son proporcionales al gradiente de la concentración en la interfase, ecuación (100).

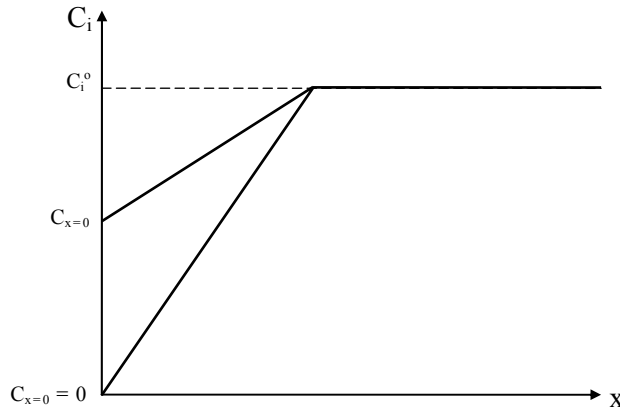


Figura 60. Representación del perfil de concentración para un proceso de consumo de especie reactiva i , para diferentes concentraciones de la especie en la superficie del electrodo.

Para un valor dado de la concentración en el seno de la disolución, el gradiente de la concentración dependerá del valor de la misma en la interfase y será máximo cuando ésta valga cero.

Cuando:

$$C_{x=0} = 0 \Rightarrow (dc_i/dx)_{x=0} = c_i^0/\delta \quad (108)$$

Este valor máximo del gradiente de concentración corresponde a un valor máximo de la densidad de corriente para la reacción.

La densidad de corriente límite, será según la ecuación (101):

$$j_{\text{máx.}} = -nFD_i c_i^0/\delta = j_L \quad (109)$$

La velocidad de difusión del reactivo hacia el electrodo tiene entonces un valor $j_{\text{máximo}}$ dado por el máximo gradiente de concentración. El reactivo no puede alcanzar la interfase más rápidamente y por lo tanto la reacción de transferencia de carga no transcurre a una velocidad mayor. La densidad de corriente límite representa la máxima velocidad a la que puede ocurrir la reacción electroquímica limitada por el transporte de reactivo al electrodo.

La densidad de corriente límite depende del espesor de la capa de difusión linealizada. Como δ es una propiedad sin significado físico es difícil de evaluar numéricamente. Cuando no hay convección forzada, se encuentra que δ es del orden de 0.05 cm. Cuando hay convección forzada δ disminuye, y su valor depende de la velocidad angular de rotación del electrodo o de agitación de la disolución y de la geometría del mismo. Se puede reducir a unos 10^{-3} cm, y aún menos, si la agitación es suficientemente rápida. Los valores de j_L se determinan experimentalmente.

Si se observa la otra rama de la curva (oxidación) donde la especie que difunde es un producto de la reacción, la densidad de corriente no está limitada, no existe una velocidad máxima de difusión porque no existe un gradiente máximo de concentración (Fig. 59, pág. anterior).

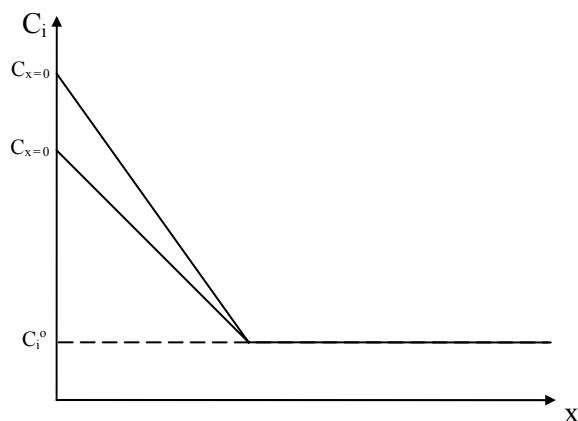


Figura 61. Representación del perfil de concentración para un proceso de formación de especie i , para diferentes concentraciones de la especie en la superficie del electrodo.

Sólo podría darse una concentración máxima por solubilidad limitada, o por cristalización de alguna sal o compuesto al aumentar la concentración.

Los perfiles de concentración linealizados para una reacción de reducción y oxidación netas, se muestran en las Figs. 60 y 61, respectivamente.

6.1.2. REACCIÓN DE LA FORMA: $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

En este caso el ion cloruro es producto de la reacción de electroreducción y pasa a ser el reactivo para la reacción de oxidación. La densidad de corriente será:

$$j = (-nFD_i/\delta)(c_i^0 - c_{i,x=0}) \quad (101)$$

Para la reacción de reducción: $c_i^0 > c_{i,x=0}$ por lo que $j < 0$, y para la reacción de oxidación: $c_i^0 < c_{i,x=0}$ por lo que $j > 0$.

Siguiendo un razonamiento análogo al anterior llegamos a la densidad de corriente límite:

$$\eta_{TM} = (RT/nF) \ln(c_{i,x=0}/c_i^0) \quad (102)$$

$$j_L = -nFDc_i^0/\delta \quad (103)$$

$$c_{i,x=0}/c_i^0 = 1 - j/j_L \quad (104)$$

$$\eta_{TM} = RT/nF \ln(1 - j/j_L) \quad (105)$$

$$j = j_L [1 - \exp\{nF\eta/RT\}] \quad (106)$$

Como en el caso antes estudiado, existe densidad de corriente límite para la reacción de consumo de la especie que difunde, es decir cloruro, pero no cuando ésta es producto de la misma.

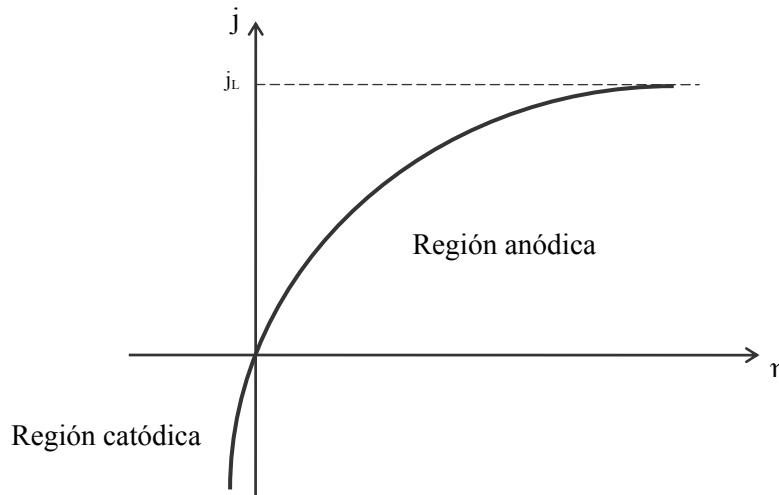


Figura 62. Representación de la curva densidad de corriente vs. sobrepotencial para un proceso cuya reacción anódica establece una densidad de corriente límite, j_L .

6.1.3. REACCIÓN: $A_{(ac)} + ne^- \leftrightarrow D_{(ac)}$

En este caso, las dos reacciones están controladas por transferencia de masa, y al graficar j vs. η se observarán dos corrientes límite, $j_{L,A}$ y $j_{L,D}$, correspondientes a la reacción de reducción y oxidación respectivamente. Si consideramos solamente la reacción directa (reducción) tendremos:

$$\eta_{TM} = RT/nF \ln (c_{A,x=0} c_i^0 / c_A^0 c_{i,x=0}) \quad (107)$$

$$c_{A,x=0} / c_A^0 = 1 - j/j_{L,A} \quad (108)$$

$$j_{L,A} = -nFD_A c_A^0 / \delta_A < 0 \quad (109)$$

$$c_{D,x=0} / c_D^0 = 1 - j/j_{L,D} \quad (110)$$

$$j_{L,D} = -nFD_D c_{i,D}^0 / \delta_D > 0 \quad (111)$$

$$\eta_{TM} = (RT/nF) \ln \{ [1 - j/j_{L,A}] / [1 - j/j_{L,D}] \} \quad (112)$$

Este sobrepotencial se puede escribir como suma de dos términos que corresponden a dos etapas de la reacción de transporte de A hacia el electrodo y transporte de D hacia la disolución, para la reacción directa:

$$\eta_{TM} = (RT/nF) \ln(1 - j/j_{L,A}) + (RT/nF) \ln(1 - j/j_{L,D}) \quad (113)$$

Si la reacción es directa ambos términos son negativos, ya que se trata de una reacción catódica. Sólo para el primero existe una corriente límite como una intensidad máxima para la reacción. En este caso se cumple que $|j| \leq |j_{L,A}|$, pero no tiene por qué ser $|j| \leq |j_{L,D}|$. Es decir que también considerando una reacción sola, se observarían dos corrientes límite.

6.2. TRANSPORTE DE MASA POR DIFUSIÓN Y MIGRACIÓN

Cuando no existe electrolito soporte, los aceptores y dadores de electrones se mueven por efecto de la diferencia de concentración y, además, del campo eléctrico existente para el caso de iones.

El número de moles de una especie que reacciona por unidad de tiempo y de área de electrodo debe ser igual a la suma de los que alcanzan el electrodo por migración y difusión.

$$|v_i| = (J_i)_{\text{difusión}} + (J_i)_{\text{migración}} \quad (114)$$

Por otro lado el modelo de Nernst para calcular el gradiente de concentración en la interfase es el siguiente:

$$(J_i)_{\text{difusión}} = -D_i(c_i^0 - c_{i,x=0})/\delta \quad (115)$$

$$(J_i)_{\text{migración}} = j_i/z_i F = t_i j/z_i F \quad (116)$$

donde z_i es el número de oxidación de la partícula i y t_i es el número de transporte para la misma.

Para un ion que se consume en la interfase:

$$-j/nF = -D_i(c_i^0 - c_{i,x=0})/\delta + t_i j_{mig}/z_i F \quad (117)$$

Si $j_{mig} \approx j$, se cumple que:

$$j = -nFD_i(c_i^0 - c_{i,x=0})/\delta(1 - nt_i/z_i) \quad (118)$$

Cuando el ion i puede alcanzar el electrodo por migración y difusión simultáneamente, la densidad de corriente que corresponde a la reacción en el electrodo es mayor. En este caso también lo es la densidad de corriente límite:

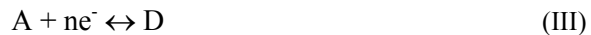
$$j = -nFD_i c_i^0 / (1 - nt_i/z_i) \delta \quad (119)$$

También puede darse un caso diferente, en el que la migración actúa en sentido opuesto a la difusión. Por ejemplo, en un baño electrolítico de cromado, el ion bicromato se reduce a cromo metálico en un electrodo cargado negativamente, es decir que la migración del ion bicromato se da en sentido opuesto a la difusión. Habrá reacción siempre que la difusión hacia el electrodo sea mayor que la migración en sentido opuesto.

7. CONTROL MIXTO: TRANSFERENCIA DE CARGA Y MASA

La etapa de transferencia de carga puede darse a velocidad comparable a la transferencia de masa. En este caso se puede escribir la **Ecuación de Butler-Volmer** considerando que las actividades de las especies en la interfase son distintas bajo corriente que en el equilibrio.

Para la reacción:



donde ambas son especies disueltas se cumple que:

$$j_{red} = -nF k_{q,red} a_{A,x=0} \exp\{-\beta nFE/RT\} \quad (\text{directa}) \quad (56)$$

$$j_{ox} = nF k_{q,ox} a_{D,x=0} \exp\{(1-\beta) nFE/RT\} \quad (\text{inversa}) \quad (59)$$

Cuando no hay reacción neta en el equilibrio:

$$j_o = nF k_{q,red} a_A^0 \exp\{-\beta nFE/RT\} = nF k_{q,ox} a_D^0 \exp\{(1-\beta)nFE/RT\} \quad (59')$$

$$j = j_o [(a_{D,x=0}/a_D^0) \exp\{(1-\beta) nF\eta/RT\} - (a_{A,x=0}/a_A^0) \exp\{-\beta nF\eta/RT\}] \quad (120)$$

Si el sobrepotencial de concentración se debe exclusivamente a la difusión de las especies involucradas se cumplirá que:

$$a_{A,x=0}/a_A^0 = 1 - j/j_{L,A} \quad a_{D,x=0}/a_D^0 = 1 - j/j_{L,D} \quad (121)$$

$$j = j_0[(1 - j/j_{L,D}) \exp\{(1-\beta) nF\eta/RT\} - (1 - j/j_{L,A}) \exp\{-\beta nF\eta/RT\}] \quad (122)$$

8. SOBREPOTENCIAL POR REACCIÓN QUÍMICA

Como ya se indicó, el mecanismo de una reacción electroquímica puede incluir reacciones químicas homogéneas. Si ésta es la etapa que controla el proceso y determina la velocidad de reacción, se da una situación semejante al control por transferencia de masa, siendo válida la ecuación (99). La expresión matemática que origina el cociente de actividades y lo vincula con el sobrepotencial, se debe estudiar para cada mecanismo en particular.

En el caso de control mixto por reacción química y transferencia de carga, se aplica la ecuación (122), siendo válido lo dicho en cuanto a la expresión matemática de las actividades.

9. FENÓMENOS DE SUPERFICIE: ELECTROCRISTALIZACIÓN

Los fenómenos agrupados bajo el título de *fenómenos de superficie* incluyen principalmente la formación de gases y la formación o disolución de la estructura de un sólido, ya sea el metal o una sal u óxido.

La formación de gases se produce según mecanismos que son diferentes para cada caso, y se debe estudiar, por lo tanto, cada caso en particular, pero siempre tiene que ver con el sobrepotencial en la formación de una burbuja por exceso de presión interfacial en un defecto de la superficie electródica.

El estudio de la formación y disolución de sales o metales es más complejo aún, y su análisis detallado sería demasiado extenso para este curso. Sin embargo, dada la gran importancia tecnológica de este proceso se describirá en forma muy general el mecanismo de deposición y disolución de metales.

9.1. PROCESO DE DEPÓSITO Y DISOLUCIÓN

El primer paso en el proceso de depósito de un ion metálico es aquél en el que el ion cruza la interfase, es decir, la reacción de transferencia de carga propiamente dicha, el ion solvatado se encuentra en el **OHP** y debe recibir un electrón, perdiendo su capa de solvatación para pasar a formar parte de la red. Los átomos o iones en la superficie de un cristal pueden ocupar diferentes posiciones.

La *electrocristalización* (y como proceso inverso la *electrodisolución*) puede tener lugar por varios procesos. Una posibilidad consiste en suponer que el ion se desplaza en el **OHP** hasta que se enfrenta con un agujero. En ese momento, y de una sola vez, el ion es electrorreducido, pierde su capa de solvatación y penetra en la red cristalina. Sería una reacción en un solo paso.

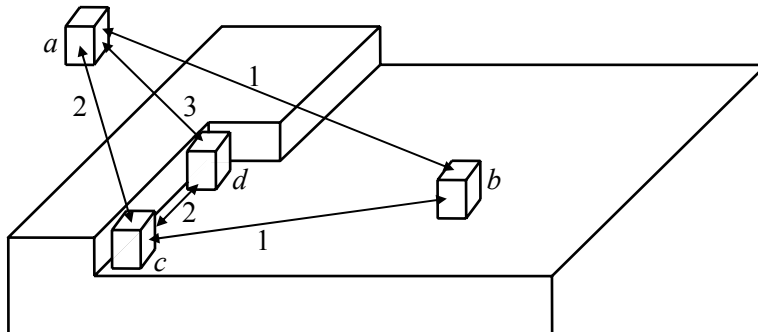


Figura 63. Representación de los fenómenos de nucleación para una electrocristalización desde las posiciones de terrazas, bordes y esquinas.

- En *a* el átomo o ion se encuentra fuera de la fase sólida (en la interfase).
- En *b* se encuentra en el plano cristalino formando el primer estadio o ad-átomo.
- En *c* se encuentra en un borde o escalón (definiendo el **fenómeno de nucleación**).
- En *d* se encuentra en un modo o sitio de crecimiento (definiendo el **fenómeno de crecimiento**).

También existe la posibilidad de que el ion alcance el plano cristalino (**terrazza**) y luego tenga lugar el resto del proceso en diferentes sitios de nucleación y crecimiento, para originar capas en 2 o 3 dimensiones. Dos factores favorecen este tipo de salto en comparación con un salto directo a un agujero. En primer lugar, es mucho mayor el número de puntos particulares que se encuentran sobre un plano que las demás posiciones (escalones, recodos o agujeros). En segundo lugar, para el proceso de llegada hasta una **terrazza** se requiere la distorsión mínima del complejo ion-agua, y, por lo tanto, la mínima energía de activación y la máxima velocidad en comparación con las velocidades de transferencia de electrones en las demás localizaciones.

Después de haber alcanzado la terraza, el ion se convierte en un ad-ion, y todavía posee cierta carga y algunas moléculas de agua de hidratación. Debe moverse sobre la superficie hasta un **escalón**, donde pierde una molécula de agua más, y a lo largo de un **escalón** hasta un **ángulo**, perdiendo otra, y ganando átomos metálicos coordinados. Finalmente queda incorporado como un átomo de la red.

El movimiento del ion sobre la superficie es una **difusión superficial**, un desplazamiento en zig-zag hasta alcanzar la nueva posición.

La **electrodeposición** es entonces una reacción en múltiples pasos, y presenta además caminos alternativos. Los distintos procesos se pueden esquematizar como:

- 1) $a \Leftrightarrow b \Leftrightarrow c \Leftrightarrow d$
- 2) $a \Leftrightarrow c \Leftrightarrow d$
- 3) $a \Leftrightarrow d$
- 4) $a \Leftrightarrow e$

donde *e* es un agujero superficial (no dibujado en el esquema)

Las energías de activación para los distintos procesos son diferentes. Para la transferencia directa desde el **OHP** hasta varias localizaciones en la superficie del ion Ag^+ , se ha calculado el calor de activación (kcal mol^{-1}):

- hasta un sitio en la terraza 10
- hasta un punto en un escalón 21
- hasta un ángulo en un escalón 35
- hasta un agujero >> 35

Desde el momento en el que se encuentra que una reacción ocurre por pasos consecutivos, se plantea cual es el determinante de la velocidad de reacción. El estudio de cada uno de ellos conduce a una expresión $j = f(\eta)$, a una relación entre la densidad de corriente y el apartamiento del equilibrio para la diferencia de potencial en la interfase.

9.2. CRECIMIENTO CRISTALINO

El proceso descrito para el depósito de un átomo metálico no es suficiente para conocer el mecanismo de crecimiento de un metal.

En el caso de planos libres de imperfecciones, se forma o “remueve” un plano completo de la red. Cuando se agregan cada vez más iones a un escalón, éste avanza, acercándose al borde del electrodo. Finalmente, el escalón desaparece de la superficie. Para que el proceso continúe a velocidad apreciable, debe existir un núcleo de crecimiento de determinado tamaño. Si las densidades de corriente son altas, la existencia de escalones no es imprescindible ya que los ad-iones pueden condensarse formando nuevos núcleos de crecimiento, pero a densidades de corriente bajas, es importante la presencia de escalones.

En la práctica, esta dificultad no se presenta ya que los cristales tienen **defectos** e imperfecciones que no desaparecen debido al depósito; esto es, el cristal tiene una **dislocación**.

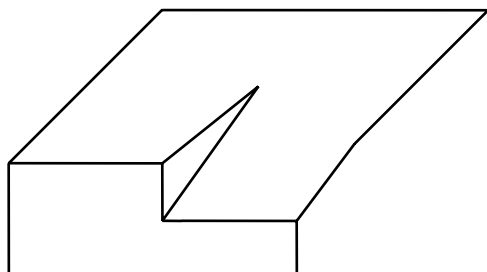


Figura 64. Representación de una dislocación en un cristal.

Este defecto origina un escalón en la superficie del cristal, y si se agregan ad-iones el escalón no desaparece, lo único que ocurre es que cambia su orientación respecto a la superficie. El escalón gira en torno al eje, y se enrolla como un tornillo (**dislocación**).

Si los ad-iones no se agregan formando una fila completa hasta el borde del cristal, se produce un crecimiento denominado **espiral**:

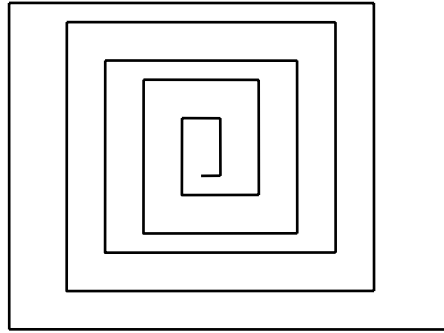


Figura 65. Representación de un crecimiento cristalino en espiral.

Los escalones descritos hasta ahora son **microescalones** de dimensiones atómicas. Pero si un microescalón deja de avanzar, por ejemplo por adsorción de impurezas de la solución, las nuevas capas que se formen sobre él sólo avanzarán hasta alcanzar el borde, al que encontrarán como una arista. Así los microescalones se acumulan formando **macroescalones**. Del mismo modo se forman **macroespirales**.

Los iones de un cristal metálico se presentan en un determinado empaquetamiento, con ordenaciones características que forman **caras o facetas**, y cada una de las caras –si tiene las microestructuras antes descritas– formaría **macro-facetas**. Es decir que la cara plana única sólo existe como condición de partida en un **monocristal** (cristal perfecto, sin defectos), pero a medida que avanza el depósito aparecen faltas de uniformidad en la superficie. En las protuberancias, el campo eléctrico es mayor, y por lo tanto, el crecimiento más rápido.

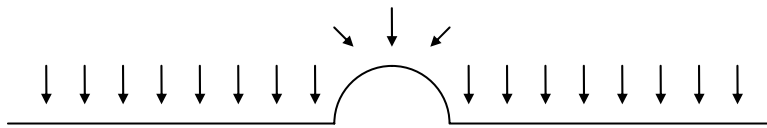


Figura 66. Representación de una superficie de electrodo con protuberancias, microrrugosidades.

Se han presentado argumentos que afirman que los sobrepotenciales de transferencia de carga y de masa en la punta de un **macroespiral** son mucho menores que en la superficie plana. De este modo, el crecimiento se dirige a las puntas, y se forman las llamadas **dendritas**, esto es, crecimientos ramificados como varillas de las ramas de un árbol (aspecto arborescente), o **whiskers**, sin ramificaciones (**crecimiento columnar**). El tipo de crecimiento depende de la naturaleza de la reacción, de la composición del electrolito, de la fluidodinámica del sistema y de la topografía de la superficie electródica.

10. MECANISMOS DE REACCIÓN: CASOS PARTICULARES

Las reacciones electroquímicas son, generalmente, reacciones en varias etapas, ya sea en serie o en paralelo. De la enorme cantidad de ejemplos posibles, se estudiarán aquí dos casos particulares: las reacciones paralelas y las reacciones en múltiples etapas.

10.1. REACCIONES PARALELAS

En el mismo electrodo pueden ocurrir dos o más reacciones simultáneamente. Estas reacciones pueden ocurrir “en el mismo sentido”, es decir que pueden ser todas electrooxidaciones o todas electrorreducciones, pero también puede ocurrir una electrooxidación y una electrorreducción, como sucede en la corrosión.

10.1.1. REACCIONES EN EL MISMO SENTIDO

Si en el electrodo ocurren varias reacciones simultáneamente:



La densidad de corriente en el electrodo será:

$$j = \sum_i j_i \quad (123)$$

siendo j_i la densidad de corriente que corresponde a la i -ésima reacción.

Evidentemente, la diferencia de potencial en el electrodo tiene un valor único, y existe un único valor de potencial de electrodo medible.

$$E = E_{(A_1/D_1\text{-Ref})} = E_{(A_2/D_2\text{-Ref})} = \dots = E_{(A_x/D_x\text{-Ref})} \quad (124)$$

que también puede escribirse como:

$$E = (E_{(A_1/D_1\text{-Ref})})_{I=0} + \eta_1 = \dots = (E_{(A_x/D_x\text{-Ref})})_{I=0} + \eta_x \quad (125)$$

Cada uno de los sobrepotenciales queda determinado por la velocidad de la reacción de interés, es decir por la densidad de corriente correspondiente: $\eta_i = f(j_i)$.

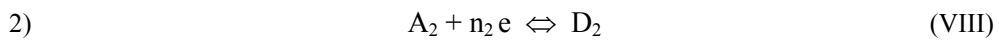
Se define **eficiencia de corriente** para la k -ésima reacción como la relación entre la densidad de corriente de la reacción de interés y la densidad total.

$$\varepsilon_k = j_k/j = j_k/\sum_i j_i \quad (126)$$

Ejemplos típicos de reacciones de este tipo son el depósito simultáneo de diferentes cristales o el desprendimiento de hidrógeno simultáneo al depósito de un metal.

10.1.2. REACCIONES EN DISTINTO SENTIDO

Cuando en el electrodo ocurren simultáneamente, una oxidación y una reducción, el electrodo se denomina **electrodo mixto**.



La densidad de corriente será:

$$j = j_1 + j_2 \quad (127)$$

Cuando la densidad de corriente neta en el electrodo vale cero (circuito abierto) se cumplirá:

$$j_1 = -j_2 \quad (128)$$

El potencial del electrodo correspondiente se denomina **potencial mixto**. Gráficamente se puede representar al proceso mixto como:

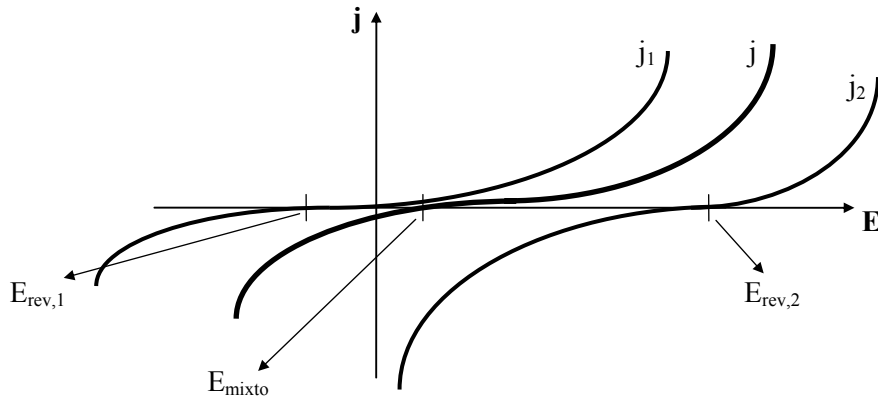


Figura 67. Representación de la curva densidad de corriente vs. potencial para un mecanismo de reacción en diferentes sentidos (oxidación y reducción). E_{mixto} representa el potencial mixto de la curva $j = j_1 + j_2$.

El **potencial mixto** tendrá un valor intermedio entre los potenciales de equilibrio de ambas reacciones.

Un ejemplo de este comportamiento es la corrosión de los metales.

10.2. REACCIONES EN MÚLTIPLES ETAPAS

Sea la reacción global



la cual tiene lugar mediante diferentes etapas sucesivas:



El estudio de estas reacciones es complejo, pero se simplifica si una etapa es la que determina la velocidad del proceso, por lo que todas las demás se pueden considerar en **estado estacionario**.

Sea r la **etapa determinante** de la velocidad de reacción, la cual debe efectuarse ν veces por cada vez que ocurre la reacción global. El parámetro ν se denomina **número estequiométrico** del mecanismo, y será mayor que 1 si se produce más de una partícula X_{r-1} antes de la etapa determinante de la velocidad, o si se necesita más de una partícula X_r después de la misma.

Si la velocidad de la etapa r está determinada por transferencia de carga, la densidad de corriente será:

$$j_r = (j_r)_{\text{ox}} + (j_r)_{\text{red}} \quad (129)$$

$$j_o = nF k_r a_{X_r} \exp\{(1-\beta_r)n_r FE_{i=0}/RT\} - n_r F k_r a_{X_{r-1}} \exp\{-\beta_r n_r FE/RT\} \quad (130)$$

Las actividades de X_r y X_{r-1} dependen de las demás etapas de la reacción. Si éstas se encuentran en equilibrio:

$$(j_r)_{\text{ox}} = - (j_r)_{\text{red}} \quad i \neq r \quad (131)$$

La resolución de las ecuaciones de transferencia de masa son aún más complejas y deben considerarse según el tratamiento realizado en las secciones anteriores de este capítulo (6.1) para cada mecanismo en particular y sobre una geometría de electrodo dada. Las ecuaciones diferenciales que surgen se resuelven usualmente por transformadas de Laplace.

ELECTRODOS DE DISCO Y DE DISCO-ANILLO ROTANTES

1. GENERALIDADES

LA APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS FLUIDODINÁMICOS EN ELECTROQUÍMICA permite estudiar los procesos que involucran transporte de masa. El manejo de la velocidad de transporte de materia permite, en forma relativamente rápida, llegar al estado estacionario en un sistema, y realizar medidas cinéticas reproducibles con precisión. La resolución de las ecuaciones diferenciales para un fluido newtoniano real es compleja y se puede llevar a cabo de dos formas. En una de ellas, se considera el modelo de la capa de difusión, en el que el movimiento por convección mantiene constante la distribución de concentración de las especies reactivas en la dirección perpendicular a la superficie del electrodo e igual a la del seno de la disolución. Así, a partir de cierta distancia y dentro de esta capa, el único fenómeno que limita la transferencia de materia es la difusión. En la otra, se utiliza el modelo de la capa hidrodinámica, cuyo espesor se define de acuerdo a las características del sistema, siendo éste aproximadamente 2 a 3 órdenes de magnitud mayor que el de la capa difusional.

El flujo de transporte de materia de una especie j , \mathbf{J}_j , en ausencia de procesos químicos acoplados, se puede expresar por la **ecuación de Nernst-Planck**:

$$\mathbf{J}_j = -D_j (\nabla C_j) - u_j C_j Z_j F(\nabla \phi) + C_j \mathbf{v}_j \quad (1)$$

donde D_j , C_j , u_j , y Z_j corresponden al coeficiente de difusión, la concentración de la especie en el seno de la disolución, la movilidad iónica y el estado de oxidación de la especie j .

Las derivadas parciales de la ecuación (1) representan los gradientes de concentración y del potencial eléctrico de la especie y del metal, respectivamente. El último término es el representante de la convección natural del sistema, siendo \mathbf{v} el vector velocidad de transporte fluidodinámico (no confundir con velocidad de reacción).

En presencia de un exceso de electrolito soporte el segundo término migratorio, $u_j C_j Z_j F(\partial \phi / \partial x)$ se puede despreciar y la (1) se reduce a:

$$\mathbf{J}_j = -D_j (\nabla C_j) + C_j \mathbf{v}_j \quad (2)$$

Por otro lado, interesa conocer la variación de la concentración de la especie reactiva con el tiempo, por lo que resulta útil aplicar la segunda ley de Fick:

$$\partial C_j / \partial t = \text{div}(\mathbf{J}_j) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_j \quad (3)$$

Entonces, combinando las ecuaciones (2) y (3) se obtiene finalmente la expresión temporal de la ecuación de difusión-convección:

$$\partial C_j / \partial t = D_j (\nabla^2 C_j) - (\nabla C_j) \cdot \mathbf{v}_j \quad (4)$$

2. MÉTODOS DE RESOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DE TRANSPORTE

Una forma de resolución sistemática de las ecuaciones de transporte de materia en el estado estacionario, engloba los siguientes pasos:

- i) elegir el marco de coordenadas adecuado para la geometría del sistema;
- ii) establecer las condiciones límites para el problema planteado;
- iii) transformar las ecuaciones diferenciales parciales en ordinarias por medio de variables adimensionales;
- iv) resolver la ecuación para hallar el perfil de concentración y la expresión del flujo local en base al perfil obtenido;
- v) calcular la densidad de corriente, \mathbf{j} , en la superficie del electrodo ($\mathbf{y} = \mathbf{0}$).

El perfil de velocidad para un fluido newtoniano en movimiento, fue deducido por von Kármán¹ y Cochran² [1, 2]. Para el caso de electrodos de disco montados con su cara activa en forma paralela a la base de la celda, se aconseja escribir las ecuaciones hidrodinámicas en coordenadas cilíndricas. Con estas coordenadas la velocidad hidrodinámica y el operador nabra (∇) se transforman en las expresiones:

$$\mathbf{v} = \bar{r}v_r + \bar{y}v_y + \bar{\phi}v_\phi \quad (5)$$

$$\nabla = \bar{r}(\partial/\partial r) + \bar{y}(\partial/\partial y) + \bar{\phi}(\partial/\partial \phi) \quad (6)$$

donde \bar{r} , \bar{y} y $\bar{\phi}$ son los versores en las direcciones positivas de los ejes r , y y ϕ en un punto dado. Como los versores \bar{r} y $\bar{\phi}$ poseen direcciones que dependen de la posición del punto, las expresiones de la divergencia y del laplaciano son más complejas:

-
1. Theodore Von Kármán (1881-1963) fue un Físico e Ingeniero húngaro (nació en Budapest y murió en Aquisgrán). Fue profesor en las universidades de Gotinga y Aquisgrán, y después en el Instituto Tecnológico de California. Al frente del Laboratorio Aeronáutico Guggenheim de Pasadena (1930-1949), se acreditó como una de las primeras autoridades mundiales en aerodinámica. Fue el que delimitó las ecuaciones de movimiento de remolinos y vórtices utilizados también en Cinética Electroquímica.
 2. William Gemmell Cochran nació el 15 de julio de 1909 en Rutherglen (Escocia) y murió en Orleans (EEUU) el 29 de marzo de 1980. Estudió en la Universidad de Glasgow Bursary obteniendo su doctorado en Matemática y Física en 1931. Se dedicó mayormente al diseño experimental y a la teoría estadística en Princeton.

$$\nabla v = 1/r^2 [\partial^2/\partial r^2 (v_r r^2) + \partial^2/\partial y^2 (v_y r^2) + \partial^2/\partial \phi^2 v_\phi] \quad (7)$$

$$\nabla^2 = 1/r [\partial^2/\partial r^2 (r \partial/\partial r) + \partial/\partial y (r \partial/\partial y) + \partial/\partial \phi (1/r \partial/\partial \phi)] \quad (8)$$

Del análisis cuantitativo del problema y de las condiciones de contorno, surgen las condiciones límite para la resolución de la ecuación diferencial (4). Por ejemplo, en la superficie del disco ($y = 0$) se cumple $v_r = v_y = 0$, $v_\phi = \omega r$, siendo ω la velocidad angular de rotación. En el seno de la disolución ($y \sim \infty$) se cumple que $v_r = v_\phi = 0$ y $v_y = U_0$ (**velocidad límite**).

Para pasar de las ecuaciones con derivadas parciales a ecuaciones diferenciales ordinarias se realiza una transformación a 3 variables adimensionales:

$$\xi = -(\omega/\nu)^{1/2} y \quad (9)$$

donde ξ es la variable adimensional y ν es la viscosidad cinemática del medio.

En esta forma v_r , v_y y v_ϕ serán función de ξ según:

$$v_r = \omega r F(\xi) \quad (10)$$

$$v_\phi = \omega r G(\xi) \quad (11)$$

$$v_y = (\omega \nu)^{1/2} H(\xi) \quad (12)$$

donde:

$$F(\xi) = (a \xi - 1/2 \xi^3 - 1/3 b \xi^3 + \dots) \quad (13)$$

$$G(\xi) = (1 + b \xi + 1/3 a \xi^2 + \dots) \quad (14)$$

$$H(\xi) = (-a \xi^2 + 1/3 \xi^3 + b/6 \xi^4 + \dots) \quad (15)$$

con $a = 0.51023$ y $b = 0.6159$.

Para el caso del electrodo de disco rotante, interesa solamente v_r y v_y . Dichas velocidades serán en las cercanías de la superficie del electrodo ($y \sim 0$, $\xi \sim 0$):

$$v_y = (\omega \nu)^{1/2} (-a \xi^2) = -0.51 (\omega/\nu)^{1/2} y^2 \quad (16)$$

$$v_r = \omega r a \xi = 0.51 (\omega/\nu)^{1/2} r y \quad (17)$$

La velocidad límite en la dirección y es:

$$U_0 = \lim_{y \rightarrow \infty} v_y = 0.88 (\omega \nu)^{1/2} \quad (18)$$

La distancia, y_h , que hace que $v_y = 0.8 U_0$, se define como el **espesor de la capa límite hidrodinámica**, δ_h , el cual vale:

$$\delta_h = 3.6 (\omega/\nu)^{-1/2} \quad (19)$$

En las Figs. 68 y 69 se muestran los diagramas de flujo en un electrodo de disco rotante según las tres coordenadas cilíndricas r , y y ϕ .

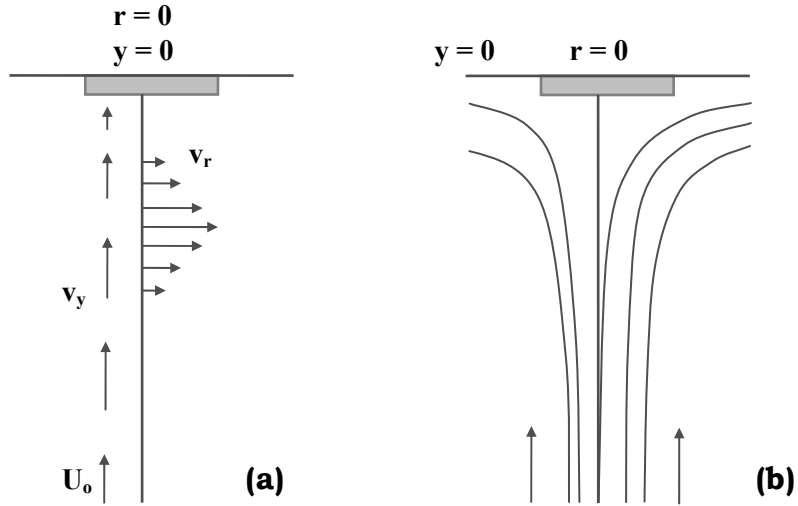


Figura 68. (a) Representación vectorial de las velocidades de flujo, v_r y v_y , cerca del electrodo de disco. U_0 es la velocidad límite. (b) Líneas de corriente que resultan en el plano $\phi = \text{constante}$.

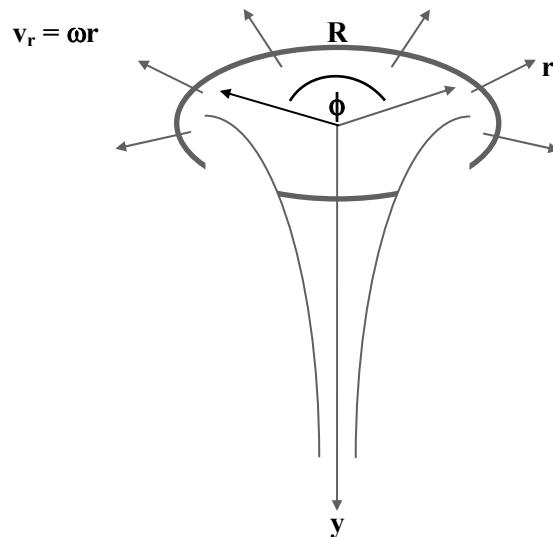


Figura 69. Representación tridimensional del diagrama de flujo hidrodinámico. v_r es la velocidad radial, R el radio del disco y ω la velocidad angular de rotación. Los ejes se indican como $[y, r \text{ y } \phi]$.

En contraste a los transitorios en disoluciones no agitadas de electrodos planos, la corriente de estado estacionario no se anula sino que llega a un valor constante.

En estas condiciones de trabajo, la concentración de la especie j en las cercanías del electrodo se hace independiente del tiempo, por lo que $\partial C_j / \partial t = 0$.

Para la condición límite se cumple, además, que la concentración de j no depende de ϕ , por lo que $\partial^2 C_j / \partial \phi^2 = \partial C_j / \partial \phi = 0$.

Por otro lado, se considera que en $y = 0$, $C_j = C_j^0$, es decir que la transferencia de electrones es rápida, y que en el seno de la disolución, la concentración de j no se perturba. Entonces, la expresión para esta condición será $\lim_{y \rightarrow \infty} C_j = C_j^0$.

Por el tipo de simetría, v_y no depende de r , por lo que se cumple que en la superficie del electrodo ($y = 0$). Entonces tendremos: $\partial C_j / \partial r = 0$.

Todo esto permite la simplificación de la ecuación de difusión-convección a la expresión:

$$v_y (\partial C_j / \partial y) = D_j (\partial^2 C_j / \partial y^2) \quad (20)$$

Resolviendo dicha ecuación, y considerando que la densidad de corriente, j , es proporcional al flujo en la superficie del electrodo:

$$j = n F D_j (\partial C_j / \partial y)_{y=0} \quad (21)$$

donde n es el número de electrones transferidos.

$$C_j(y=0) = 0.8934 (3D_j \omega^{-3/2} v^{1/2} / 0.51)^{1/3} (\partial C_j / \partial y)_{y=0} \quad (22)$$

Luego, resolviendo la (21) se tiene la siguiente ecuación para la densidad de corriente límite, presentada por primera vez por Levich³ en 1942 [14]:

$$j_{lim} = 0.620 n F D_j^{2/3} v^{-1/6} C_j^0 \omega^{1/2} \quad (23)$$

Por otro lado, Gregory y Riddiford resolvieron la ecuación diferencial de difusión-convección para el electrodo de disco rotante, tomando la distribución de velocidades hallada por Cochran, pero solamente hasta el término cúbico del desarrollo [4].

La ecuación obtenida es más compleja, pero el coeficiente numérico se aproxima al de Levich para el caso que $D_j/v \sim 0$.

La ecuación de Levich fue sometida a comprobación experimental encontrándose resultados satisfactorios, entre otros casos, para la reducción de I_3^- a I_2^- [5] en medio acuoso y a temperatura ambiente.

Newman⁴ también adoptó otro tipo de resolución para las ecuaciones integrales, para el perfil de concentración obtenido de las ecuaciones diferenciales de transporte de masa [6].

-
3. Veniamin Grigorievich Levich fue uno de los Electroquímicos más prominentes del siglo XX. En 1946 logra su postulación al Premio Nobel por su trabajo en difusión-convección en Electroquímica. Además, ha realizado numerosos aportes en cinética electroquímica y fluidodinámica aplicada a los procesos electroquímicos. Murió en 1987 en Estados Unidos.
 4. John Newman es Profesor Catedrático de Electroquímica de la Universidad de Berkeley. Ha trabajado en Ingeniería Electroquímica en el diseño de reactores electroquímicos, midiendo las propiedades de transporte en materiales complejos. Además, trabaja en conversión electroquímica de energía y en la complejidad de los fenómenos interfaciales.

3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

La aplicabilidad del electrodo de disco rotante para el cálculo de las constantes de velocidad de procesos de electrodo de cinética intermedia, se basa en el estudio de las curvas corriente potencial en electrodos de disco. Levich, y Frumkin⁵ y Tedoradse,⁶ estudiaron sobre un electrodo de disco rotante reacciones bajo control mixto, es decir, aquellas en las cuales la velocidad de los procesos de transferencia de materia es del mismo orden de magnitud que la velocidad de la reacción electrodi- ca.

Para ello consideremos una reacción simple de primer orden con ambas especies, Ox^{+Z} y $Red^{+(Z-n)}$, solubles:



La dependencia de la densidad de corriente, j , con el sobrepotencial, η , puede ser expresada en estas condiciones como:

$$j = j_0 \{ [C_{Red}(y=0)/C_{Red}^0] \exp[(1-\beta)nF\eta/RT] - [C_{Ox}(y=0)/C_{Ox}^0] \exp[-\beta nF\eta/RT] \} \quad (25)$$

donde: j_0 es la densidad de corriente de intercambio de la reacción en el equilibrio; β es el factor de simetría; η es el sobrepotencial definido como la diferencia entre el potencial de electrodo para densidad de corriente neta j y densidad de corriente nula, respectivamente. Los demás símbolos de la ecuación poseen su significado habitual.

Si en cambio se tiene una reacción de orden p con respecto de Ox^{+Z} según:



la dependencia de j con η será en este caso:

$$j = j_0 \{ [C_{Red}(y=0)/C_{Red}^0] \exp[(1-\beta)nF\eta/RT] - [C_{Ox}(y=0)/C_{Ox}^0]^p \exp[-\beta nF\eta/RT] \} \quad (27)$$

El objetivo en la resolución del problema apunta a la determinación de los parámetros j_0 , p y β , característicos de un sistema electrodi- co.

Por ejemplo, para una reacción de electrorreducción neta, la ecuación anterior se transforma en:

$$j = j_0 [C_{Ox}(y=0)/C_{Ox}^0]^p \exp[-\beta nF\eta/RT] \quad (28)$$

-
5. Alexander Naumovich Frumkin (Александр Наумович Фрумкин) nació en 1895 y fue el Electroquímico soviético más renombrado; fundador de la revista *Elektrokhimiya* y del Instituto de Electroquímica que ahora lleva su nombre. Ha recibido muchos honores por su trabajo en Fenómenos Electrocapilares y su vinculación con los potenciales de electrodos, introduciendo el concepto del potencial de carga cero.
 6. Georgi Tedoradse fue uno de los discípulos principales de Veniamin Grigorievich Levich, colaborando activamente en los estudios de cinética electroquímica, acoplado los factores de transferencia de materia. Elaboraron los métodos de resolución de ecuaciones cinéticas más importantes.

Designaremos a la densidad de corriente cinética, j_c , como:

$$j_c = j_o \exp[-\beta n F \eta / RT] \quad (29)$$

El significado corresponde a la densidad de corriente no afectada por las variaciones de concentración del reactivo en las cercanías del electrodo.

Por otro lado, la velocidad de transferencia de materia, expresada como densidad de corriente a nivel del modelo de la capa de difusión límite, j_d , para los procesos de electrooxidación y electrorreducción, será para $p = 1$:

$$(j_d)_{\text{anódico}} = \frac{Z_{\text{Red}} F D_{\text{Red}}}{\delta_{d,\text{Red}}} [C_{\text{Red}}^o - C_{\text{Red}}(y=0)] \quad (30)$$

$$(j_d)_{\text{catódico}} = \frac{Z_{\text{Ox}} F D_{\text{Ox}}}{\delta_{d,\text{Ox}}} [C_{\text{Ox}}^o - C_{\text{Ox}}(y=0)] \quad (31)$$

y las correspondientes expresiones límite serán:

$$(j_{d,\text{lim}})_{\text{anódico}} = \frac{Z_{\text{Red}} F D_{\text{Red}} C_{\text{Red}}^o}{\delta_{d,\text{Red}}} \quad (32)$$

$$(j_{d,\text{lim}})_{\text{catódico}} = \frac{Z_{\text{Ox}} F D_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}}^o}{\delta_{d,\text{Ox}}} \quad (33)$$

Combinando ambas expresiones se obtiene:

$$C_{\text{Red}}(y=0)/C_{\text{Red}}^o = 1 - (j_d / j_{d,\text{lim}})_{\text{anódico}} \quad (34)$$

$$C_{\text{Ox}}(y=0)/C_{\text{Ox}}^o = 1 - (j_d / j_{d,\text{lim}})_{\text{catódico}} \quad (35)$$

Sustituyendo la ecuación (33) en la expresión de la densidad de corriente total irreversible (27) se tiene la siguiente expresión [7]:

$$[(1 - j) / j_{d,\text{lim,anód}}]^p = j / j_c \quad (36)$$

Frumkin y Tedoradse, mediante un método gráfico, pudieron evaluar el orden de reacción, p , y la densidad de corriente cinética, j_c , para cada potencial de electrodo. Se establece así, un gráfico del tipo $j = f(\omega^{1/2})$ para el cálculo de las densidades de corriente cinéticas como se ve en la Fig. 70 (pág. siguiente).

A bajas velocidades de rotación, ω , los procesos de transporte predominan, por lo que $j_{d,\text{lim}} \ll j_c$, o sea que la densidad de corriente medida será aproximadamente igual a la difusional límite. Por otro lado, para altas velocidades de rotación, se cumple que la velocidad de transferencia de electrones es la limitante, $j_{d,\text{lim}} \gg j_c$ y la densidad medida en este caso es prácticamente la cinética.

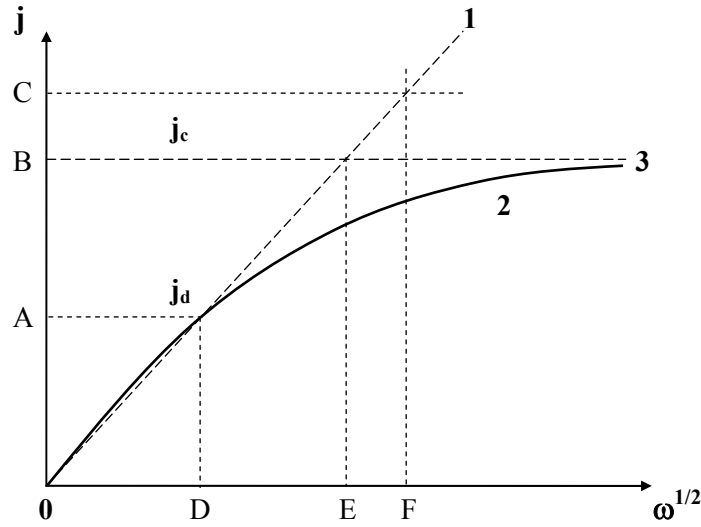


Figura 70. Esquema j vs. $\omega^{1/2}$ para la determinación gráfica del orden de reacción para un proceso electroquímico. Se señala como j_c a la densidad de corriente cinética pura y como j_d a la densidad de corriente de difusión. **1** es la curva para un proceso difusional puro, **2** es la curva experimental y **3** es la corriente cinética independiente de ω .

Si elegimos dos densidades de corriente, j_1 y j_2 como las indicadas en la Fig. 70, dados por los puntos A y C, las correspondientes velocidades angulares serán ω_1 y ω_2 y se indicarán en el gráfico como D y F. Según la ecuación anterior se cumplirá:

$$[1 - (j_1 / j_{lim,1})_{anód}]^p = j_1 / j_c \quad (37)$$

$$[1 - (j_2 / j_{lim,2})_{anód}]^p = j_2 / j_c \quad (38)$$

Haciendo un cociente entre las dos expresiones anteriores y tomando logaritmos en ambos miembros se obtiene:

$$p \ln \frac{1 - (j_1 / j_{lim,1})}{1 - (j_2 / j_{lim,2})} = \ln(j_1 / j_2) \quad (39)$$

donde los valores de las densidades de corriente límite difusionales se calculan utilizando la expresión de Levich para cada ω .

Gráficamente la ecuación es equivalente a:

$$p = \frac{\ln BF - \ln AD}{\ln CE - \ln AC - (\ln DF - \ln BD)} \quad (40)$$

por lo que la determinación del orden de reacción se realiza gráficamente en una forma sencilla.

Luego de haber obtenido el orden de reacción, se puede determinar j_c para cada potencial de trabajo de los datos experimentales, según:

$$j_c = j / [1 - (j/j_{lim})]^p \quad (41)$$

donde j_{lim} se calcula por la ecuación de Levich a la velocidad de rotación ω .

Para una cinética de primer orden, la ecuación anterior se simplifica a:

$$j_c = j j_{lim} / (j_{lim} - j) \quad (42)$$

o en forma equivalente en:

$$1/j = 1/j_c + 1/j_{lim} \quad (43)$$

Por lo tanto, si se grafica el recíproco de la densidad de corriente ($1/j$) encontrada para cada velocidad de rotación en función de $1/\omega$, se puede calcular la densidad de corriente cinética a partir de la ordenada en el origen de la recta obtenida (ver Fig. 71).

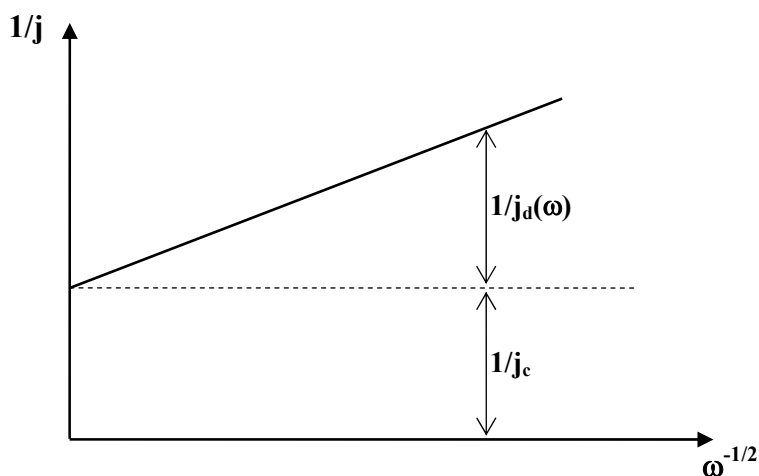


Figura 71. Esquema $1/j$ vs. $\omega^{-1/2}$ para la verificación gráfica del orden unidad de reacción a potencial constante. Se señala como j_c a la densidad de corriente cinética pura y j_d a la densidad de corriente de difusión.

En la Fig. 72 (pág. siguiente) se muestra el gráfico $1/j$ vs. $1/\omega^{1/2}$ (Gráfico de **Koutecký-Levich**) a dos potenciales diferentes. Para un potencial E_1 , la velocidad de transferencia de los electrones es lenta y actúa como limitante. En E_2 , en cambio, la cinética es muy rápida y se puede considerar que no hay efecto de transferencia de

7. Jaroslav Koutecký, electroquímico checo, realizó su tesis doctoral con Levich en Rusia. Se dedicó especialmente a los aspectos de la transferencia de masa acoplada a la cinética electroquímica. El desarrollo de sus ecuaciones sigue teniendo los aspectos fundamentales y de simplicidad que hasta el día de hoy sorprenden.

masa. La pendiente, en los dos casos, es la misma y es igual a la inversa del **coeficiente de Levich** ($0.620 n F C_j^0 D_j^{2/3}$), pues es la única porción dependiente de la velocidad angular [8]. Para una reacción electroquímica dada, la pendiente del gráfico nos permitirá obtener el producto de la concentración del seno de la disolución y la difusividad de la especie reaccionante, mientras que de las ordenadas en el origen a cada potencial, se obtienen los valores de las densidades de corriente cinéticas, j_c . El tratamiento de estas densidades de corriente, establecen directamente las **líneas de Tafel**, y sus parámetros cinéticos podrán ser calculados fácilmente a partir de ellas, *i.e.* **la densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia de la reacción**. Este tratamiento es válido solamente para una cinética de primer orden.

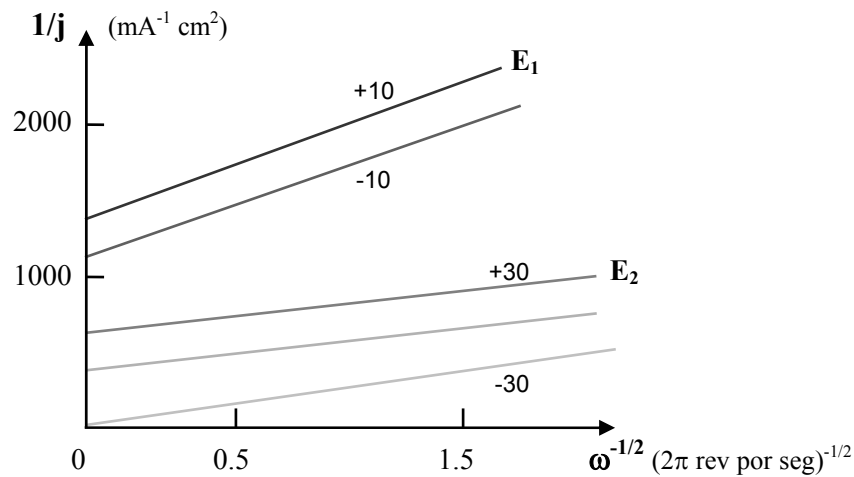


Figura 72. Gráfico $1/j$ vs. $\omega^{-1/2}$ para orden de reacción unidad a diferentes potenciales de electrodo. E_1 y E_2 (10, -10 mV y 30, -30 mV respectivamente) son dos potenciales utilizados para un control mixto del proceso. En el potencial E_2 el proceso se encuentra totalmente controlado por difusión.

Ecuaciones similares se pueden obtener para el caso de un proceso en cuasi-equilibrio, originándose curvas que son independientes de la velocidad de rotación del electrodo.

En el caso de una cinética de segundo orden tendremos:

$$j = j_c^2 - j(j/j_{lim})^2 \quad (44)$$

y en forma análoga para una cinética de orden 1/2:

$$j = j_c^{1/2} - j(j/j_{lim})^{1/2} \quad (45)$$

El método de cálculo desarrollado hasta ahora, no considera la existencia de un sobrepotencial óhmico que puede ser importante en el caso de estudios en disolventes no acuosos, o cuando se trabaja a densidades de corriente elevadas.

Si se considera que en determinado sistema electroquímico el sobrepotencial de concentración es despreciable, la expresión del sobrepotencial total será:

$$\eta_T = \eta_{\text{anód}} + \eta_{\text{ohm}} = (RT/\beta nF) \ln j_o - (RT/\beta nF) \ln j_c + R j_c \quad (46)$$

donde η_{ohm} representa al sobrepotencial de caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia para una reacción de reducción neta, y R es la resistencia electrolítica supuesta constante con los cambios en el potencial y la temperatura.

Tomando la derivada primera del η_T con respecto al logaritmo de la j_c , se obtiene:

$$(\partial \eta_T / \partial \log j_c)_T = -2.303RT/\beta nF + R j_c \quad (47)$$

La ecuación (46) muestra que la curva de j_c en función de E no será semi-logarítmica, pues la pendiente dependerá de la densidad de corriente en un factor proporcional a la resistencia. Si se graficaran las pendientes encontradas para las densidades de corriente estudiadas en función de estas últimas, la nueva pendiente será la resistencia óhmica y la ordenada en el origen será la pendiente de Tafel, ahora con significado cinético verdadero. Esto es, al graficar $(\partial \eta_T / \partial \log j_c)_T$ vs. j_c , la pendiente será entonces R y la ordenada en el origen $-RT/\beta nF$.

Una técnica que permite el estudio del mecanismo de una reacción y de los intermediarios de reacción que participan en la misma, es el denominado método del electrodo de disco-anillo rotante.

4. GENERALIDADES DEL ELECTRODO DE DISCO-ANILLO ROTANTE

En este caso, el electrodo de disco actúa como electrodo de trabajo generador y el electrodo de anillo concéntrico como indicador. Mediante este dispositivo es posible llevar los productos de reacción originados en el disco al anillo por convección radial y difusión, y analizarlos en la interfase anillo/disolución.

La teoría del electrodo de disco-anillo fue desarrollada por Levich e Ivanov⁸ para estudiar el mecanismo de las reacciones electródicas. Si el potencial del anillo se mantiene en un valor al cual tenga lugar la reacción inversa de la que se produce en el disco, el electrodo anular actúa como colector de los productos generados en el disco. Además, con la ventaja de que en el electrodo de anillo la velocidad de transferencia de masa es mayor, ya que la distribución de su área geométrica establece un transporte de sustancia en forma radial desde dentro del anillo y normalmente desde el seno de la disolución.

En este tipo de electrodos las características de las curvas j vs. E para el electrodo de disco no se ven afectadas por la presencia del anillo. Como las experiencias con el dispositivo de disco-anillo involucran el control de dos potenciales y el registro de dos corrientes, las medidas se llevan a cabo utilizando un bipotencios-

8. Yu. Viktor Ivanov nació en San Petersburgo y se graduó en Química a principios del Siglo XX. Trabajó con su director de Tesis, Levich, en Cinética Electroquímica con acoplamiento de difusión-convección, y luego en portadores de carga para polímeros conductores y cristales moleculares.

tato que permite ajustar separadamente ambos potenciales de trabajo. Entre la variedad de experiencias posibles resultan de mayor interés las de recolección de los productos de reacción generados en el disco que son analizadas luego en el anillo.

El tratamiento teórico es muy extenso y puede estudiarse en las referencias indicadas [11], por lo que se realizará solamente el desarrollo para el caso de la detección de intermediarios de reacción.

Si se plantea una experiencia en la que el disco se potencioestatiza a E_1 , en el que ocurre una electroreducción a la densidad de corriente j_1 , y el potencial del anillo se mantiene a un valor lo suficientemente positivo, E_2 , en el que se produce la electrooxidación de la especie electrogenerada, se observa una densidad de corriente j bajo una concentración de reactivo en el anillo nula.

La ecuación de difusión-convección de estado estacionario para el electrodo de anillo es:

$$r (\partial C_j / \partial r) - y (\partial C_j / \partial y) = D_j \frac{1}{B} y (\partial^2 C_j / \partial y^2) \quad (48)$$

donde j responde a la especie electrogenerada y $B = 0.51 \omega^{3/2} \nu^{1/2}$ se conoce como **Constante de Levich**. Se puede obtener la siguiente expresión:

$$I_A = n F D_j \frac{2}{r_2} \int_{r_2}^{r_3} r (\partial C_j / \partial y)_{y=0} dr \quad (49)$$

con r_2 y r_3 , radios interno y externo del anillo respectivamente.

La ecuación (49) se resuelve en términos de variables adimensionales usando transformadas de Laplace. Las funciones obtenidas, soluciones de la ecuación, corresponden a las llamadas **funciones de Airy**⁹ [12].

El resultado final es una relación de j_{anillo} con j_{disco} a través de la **eficiencia de recolección**, N , que depende de la geometría del electrodo y es independiente de ω , C_j , D_j , etc.

Por definición, N vale [13]:

$$N = - j_{\text{anillo}} / j_{\text{disco}} \quad (50)$$

y puede determinarse ya sea a partir de las corrientes del disco y de anillo, o usando las ecuaciones teóricas que vinculan a N con funciones de la geometría del electrodo. Los perfiles de concentración que se obtienen en las cercanías de la interfase se muestran en la Fig. 73 (pág. siguiente).

Las curvas típicas $j_{\text{anillo}}, j_{\text{disco}} = f(E_{\text{disco}})$ que se obtienen, se muestran en la Fig. 74 (pág. siguiente).

Las experiencias de disco-anillo rotante involucran el registro simultáneo de las corrientes de disco y anillo, I_{disco} e I_{anillo} , a diferentes velocidades angulares de rotación, ω , en función del potencial del disco, E_{disco} , para un potencial del anillo, E_{anillo} , constante.

9. Sir George Biddell Airy nació en Inglaterra en 1892. Fue un matemático y astrónomo que logró describir, mediante funciones que hoy llevan su nombre, el movimiento orbital planetario. Estableció en Greenwich la locación del primer meridiano. Además, trabajó en mecánica y fluidodinámica, estableciendo los cálculos de las funciones de movimiento en coordenadas cilíndricas y cónicas.

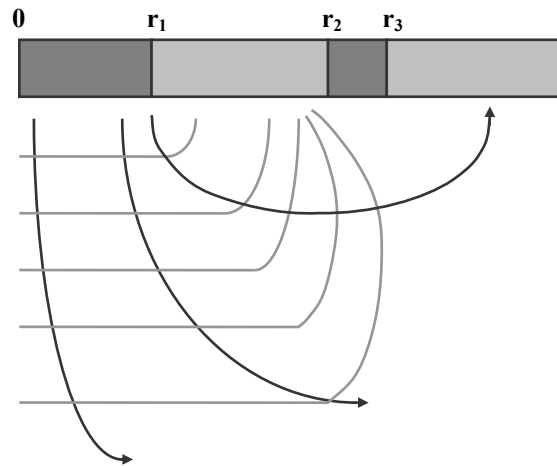


Figura 73. Perfiles de concentración para el electrodo de disco-anillo. r_1 es el radio del disco, r_2 es el radio interno del anillo, y r_3 es el radio externo del anillo.

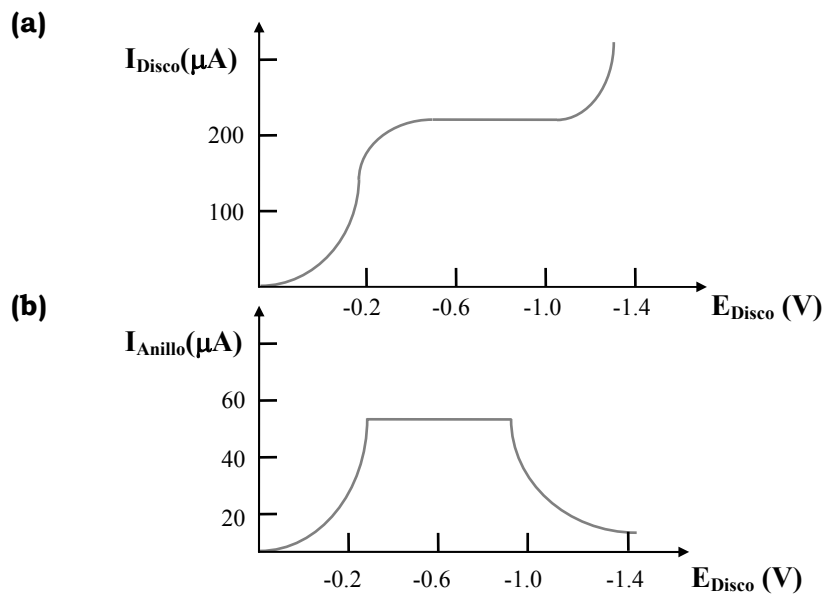


Figura 74. Curvas I_{disco} vs. E_{disco} e I_{anillo} vs. E_{disco} para el sistema de disco-anillo rotantes. La figura (a) se refiere al sistema de disco y la (b) al del anillo.

Para el caso de la reacción de electrorreducción de oxígeno, la función del electrodo de anillo consiste en la recolección del intermediario peróxido de hidrógeno a la densidad de corriente límite. Esto se realiza generalmente entre 1.10 y 1.30 V pa-

ra su electrooxidación a oxígeno bajo control difusional. Wróblowa¹⁰ reportó [18], sin embargo, una descomposición apreciable del peróxido en el electrodo de anillo, debido a que a esos potenciales existen óxidos de Pt. Esta autora sugiere sustituir el electrodo de Pt por uno de Au, pues a esos potenciales la superficie del último no presenta especies OH adsorbidas que catalizan la descomposición de peróxidos. A pesar de ello, es posible una detección cuantitativa aplicando pulsos potencioestáticos entre límites superior (> 2.1 V) e inferior (~ 0 V) adecuados sobre la superficie de Pt.

Para alcanzar un estado cuasiestacionario en las medidas de disco-anillo, se realizan en lugar de medidas potencioestáticas, barridos lineales de potencial E_{disco} a velocidades bajas de por ej. $v = 5 - 10$ mV/s.

Se puede decir que los productos formados son estables si N es independiente de ω y de j_{disco} . Si la especie se descompone a una velocidad suficientemente alta, tal que parte de ella se pierde por convección radial, N dependerá de ω y de j .

En los sistemas reales, las especies pueden adsorberse sobre la superficie electrodo a una velocidad relativamente lenta, influyendo en la cinética del proceso. Consideremos que la sustancia j al potencial E_{disco} se adsorbe en el electrodo pero sin reacción electroquímica. Luego de establecerse el equilibrio de adsorción, el potencial del disco se varía linealmente hasta un potencial en el que ocurre la reducción de la especie, mientras que el producto de reacción es completo o parcialmente desorbido del disco. Se elige luego el potencial del anillo de forma que la reacción inversa tenga lugar en condiciones límite para lograr una máxima sensibilidad en las medidas de la corriente del anillo.

En la Fig. 75 (pág. siguiente) se muestran las curvas de las corrientes de disco y anillo en función del potencial de disco a potencial del anillo constante, para los casos de transferencia de carga pura con y sin adsorción. Las curvas 1 y 3 responden a sustancias que no se adsorben en la interfase. La curva 2 corresponde a la de la corriente del disco respecto al potencial del disco cuando hay adsorción. La curva 4 es la del anillo cuando el producto se adsorbe más fuertemente que el reactivo, y la 5 corresponde al caso inverso, es decir, el producto está débilmente adsorbido con respecto al reactivo.

4.1. DISTINCIÓN ENTRE INTERMEDIARIOS PRODUCIDOS EN LA REACCIÓN PRINCIPAL Y EN REACCIONES LATERALES

Un método para detectar el tipo de intermediario que alcanza la capa de Helmholtz en una reacción electrodo, por ejemplo el H_2O_2 en la electrorreducción de O_2 , fue sugerido por Nekrasov *et al.* [14], utilizando el sistema de disco de trabajo con un anillo concéntrico colector de las especies intermediarias.

Si consideramos la reacción por dos caminos principales, uno de ellos sin producción de intermediarios para alcanzar a la capa de Helmholtz, tendremos para las especies oxidadas, Ox, y las reducidas, Red, el siguiente intercambio de electrones:



10. Halina S. Wróblowa nació en Polonia y fue la discípula más importante del Prof. J. O'Mara Bockris. Realizó aportes invaluable en la cinética de la reducción de oxígeno para celdas de combustible alcalinas. Tiene numerosas patentes en el desarrollo de baterías de sodio/azufre que fueron la base de nuevas industrias.

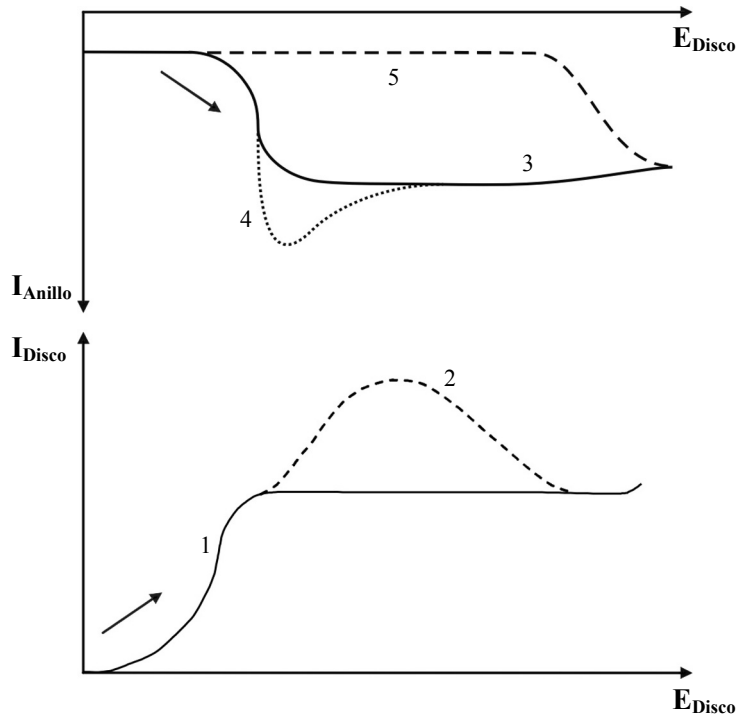


Figura 75. Representación esquemática de las curvas I_{disco} vs. E_{disco} e I_{anillo} vs. E_{disco} para diferentes tipos de sistemas.

y para la reacción con un intermediario, **Int**, la siguiente ecuación:



seguido de:

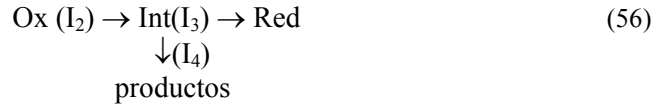


Para el caso que planteamos, Ivanov y Levich [15] presentaron la siguiente relación básica:

$$I_A = I_0 N / (1 + k_3 \delta / D_i) \quad (54)$$

donde I_A es la corriente del anillo, I_0 es la velocidad total de formación de intermediarios expresada en corriente eléctrica, δ es el espesor de la capa de difusión para una velocidad angular ω dada, y D_i es el coeficiente de difusión de la especie **Int**.

Cada una de estas constantes de velocidad, k_1 , k_2 y k_3 , establecen corrientes eléctricas, I_1 , I_2 e I_3 , y también se considera una I_4 que responde a la difusión-convectiva de **Int** al seno de la solución. Un esquema para la representación de esta propuesta, sería la siguiente:



En este caso, se cumple que la corriente del disco, I_D , y la velocidad total de formación de intermediarios, I_o , valen:

$$I_o = I_2 \quad (57)$$

$$I_D = I_1 + I_2 + I_3 \quad (58)$$

Además, por balance de masas para el esquema, y de acuerdo con la ecuación (56), tenemos:

$$I_2 = I_3 + I_4 \quad (59)$$

La densidad de corriente para ese proceso j_o correspondiente a la velocidad de formación de **Int**, será:

$$j_o = n F k_3 C_j - n F D_j (\partial C_j / \partial y)_{y=0} \quad (60)$$

con y , eje perpendicular a la superficie (eje azimutal). Además, el flujo difusional de intermediarios puede ser calculado fácilmente, entonces, la ecuación (60) se transforma en:

$$j_o = n F k_3 C_j + n F D_j C_j / \delta \quad (61)$$

De la observación de las ecuaciones anteriores, podemos llegar a las siguientes equivalencias:

$$I_4 = n F D_j C_j / \delta \quad (62)$$

$$I_2 = j_o A_D = I_o \quad (63)$$

donde A_D es el área del electrodo de trabajo de disco.

Reuniendo las ecuaciones (61) a la (63) obtenemos la siguiente relación:

$$I_2 = I_4 (1 + k_3 \delta / D_j) \quad (64)$$

Usando la ecuación de Ivanov y Levich (54) y sustituyéndola en la (64), obtenemos la siguiente relación entre las corrientes de anillo y la de difusión de Int:

$$I_A = I_4 N \quad (65)$$

Si sustituimos la (65) en la (59) obtenemos:

$$I_D = I_1 + 2I_2 - I_A / N \quad (66)$$

Damjanović¹¹ *et al.* [16] supusieron que la reacción de formación de **Int** podría ser una fracción de la directa, según:

$$I_1 = \alpha I_2 \quad (67)$$

donde α mide la relación entre ambas corrientes.

Sustituyendo (67) en (66) obtenemos:

$$I_2 = (I_D + I_A/N)/(\alpha + 2) \quad (68)$$

Usando la (54) en la anterior podemos obtener una relación entre las corrientes de disco y anillo:

$$I_D/I_A = (\alpha + 1)/N + (\alpha + 2) k_3 \delta / ND_j \quad (69)$$

Por otro lado, el espesor, δ , se relaciona con la velocidad angular mediante la ecuación de Levich:

$$\delta = 1.61 D_j^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (70)$$

por lo que sustituyendo la (70) en (69) queda la siguiente expresión para la relación entre las corrientes:

$$I_D/I_A = (\alpha + 1)/N + (\alpha + 2) k' / N\omega^{1/2} \quad (71)$$

donde: $k' = 1.61 D_j^{-2/3} \nu^{1/6} k_3$

La cinética del proceso puede ser manejada por medio de gráficos I_D/I_A en función de $\omega^{-1/2}$; la intersección es $(\alpha+1)/N$ y la pendiente $(\alpha+2)k'/N$.

La ventaja de este método es que se puede conocer α , la relación de las dos corrientes y k' que es equivalente a k_3 .

El análisis de las curvas I_D/I_A vs. $\omega^{-1/2}$, se realiza para la reacción de electrorreducción de O_2 en la siguiente sección.

5. APLICACIÓN AL ESTUDIO DE PROCESOS MÚLTIPLES

5.1. ELECTORREDUCCIÓN DE OXÍGENO MOLECULAR

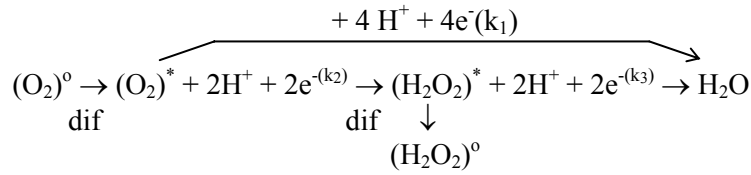
La cinética y el mecanismo de la electrorreducción de oxígeno es una de las más estudiadas debido a su importancia en dispositivos de conversión electroquímica de energía. Varios esquemas se han propuesto para explicar esta reacción, pero una de las dificultades más importantes que se plantean en el análisis, es que el número de constantes de velocidad (incógnitas) es mayor que el número de ecuaciones obtenidas en los **estudios de disco-anillo**. Como dijimos anteriormente, éste es un caso de un proceso electrodoico complejo que tiene lugar en varios pasos paralelos y

11. Stjepan Damjanović nació en Sarajevo y realizó aportes muy significativos a la reacción de reducción de oxígeno, descubriendo el intermediario del proceso. Fue uno de los científicos más prominentes de Serbia, pero realizó la mayoría de sus trabajos en Estados Unidos con el Prof. J. O'Mara Bockris.

consecutivos. El estudio de la reducción de oxígeno, tanto en medio ácido como alcalino, debe llevarse a cabo en un electrodo de disco-anillo rotante, el cual ilustra muy bien sus potencialidades.

5.1.1. ESQUEMA DE DAMJANOVIĆ

Uno de los primeros y más simples esquemas de reacción fue presentado por Damjanović *et al.* [17] y fue exitosamente aplicado para la cinética de la electrorreducción de oxígeno, tanto en medio ácido como alcalino en metales nobles. Éste responde al diagrama:



donde los superíndices **o** y ***** representan a las especies en el seno de la disolución y adsorbidas, respectivamente, y el término **dif** simboliza un proceso de difusión desde el seno de la disolución hacia el electrodo.

El oxígeno, al ingresar a la interfase, puede sufrir dos reacciones simultáneamente: pasar directamente a agua a través de la reacción (1) (u OH^- si es en medio alcalino) con el consumo de 4 electrones, o a H_2O_2 a través de la reacción (2) (u HO_2^- en medio alcalino) con el consumo de 2 electrones. El H_2O_2 puede pasar a HO^- a través del tercer paso solamente en forma electroquímica, puesto que la descomposición catalítica no se considera en el **Esquema de Damjanović**. Dependiendo de la relación de las constantes de velocidad electroquímicas k_1 , k_2 y k_3 , una cierta parte del HO_2^- generado puede difundir al seno de la disolución sin una posterior reducción.

Si bien el modelo parece ser lo suficientemente general para una buena consideración del sistema, las particularidades de cada etapa deben tenerse en cuenta [18, 19]. Esto se comprende mejor a través de los resultados experimentales.

El balance de masas para el proceso global en el electrodo de disco se puede expresar como:

$$D_{O_2} [\partial^2 C_{O_2}(q,t) / \partial q^2]_{q=0} = (k_1 + k_2) C_{O_2}(0,t) - k_2 C_{H_2O_2}(0,t) \quad (72)$$

$$D_{H_2O_2} [\partial^2 C_{H_2O_2}(q,t) / \partial q^2]_{q=0} = k_2 C_{O_2}(0,t) - (k_3 + k_2) C_{H_2O_2}(0,t) \quad (73)$$

donde **q** corresponde a la colección de coordenadas espaciales necesarias para la definición del sistema. En las derivadas de los términos difusionales, se suele aplicar la aproximación del espesor de la capa límite difusional de los correspondientes reactivos para simplificar el tratamiento matemático.

Por otro lado, la corriente en el disco será el resultado de todos los procesos de transferencia de carga del esquema, o sea:

$$I_D = \pi r_0^2 F [(4k_1 + 2k_2) C_{O_2}(0,t) + (2k_3 - 2k_2) C_{H_2O_2}^o] \quad (74)$$

donde r_0 es el **radio del electrodo de disco**.

El flujo por difusión del H_2O_2 de la superficie del disco, depende de la **eficiencia de recolección** en el anillo.

Si se transfieren 2 electrones en la reacción del H_2O_2 , la corriente del anillo será:

$$I_A = 2\pi r_o^2 FN D_{H_2O_2} C_{H_2O_2}(0,t) / \delta_{d,H_2O_2} \quad (75)$$

Luego de resolver el sistema de ecuaciones diferenciales anterior y sustituyendo en las ecuaciones (73) y (74), es posible calcular expresiones para ambas corrientes.

En el sistema de disco-anillo, se puede realizar un tratamiento similar al que se hizo con el electrodo de disco para la extrapolación de los datos de I_D a $\omega^{1/2}$ y calcular las corrientes cinéticas verdaderas.

Como vimos en la sección anterior, por medio de cálculos directos se puede encontrar una relación lineal entre el cociente de las corrientes de disco y anillo y la inversa a la raíz cuadrada de la velocidad angular. Pero también podemos encontrar una relación entre la diferencia de la corriente límite difusional del O_2 y la corriente del disco, en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular. La pendiente de estas curvas y las ordenadas en el origen, determinan una serie de expresiones que permiten el cálculo de las constantes de velocidad de las reacciones parciales.

En primera instancia, las suposiciones realizadas por el **Modelo de Damjanović** nos llevan a considerar que:

- i) no hay descomposición química del H_2O_2 , intermediario de la reacción;
- ii) la adsorción/desorción del H_2O_2 se consideran muy rápidas y en equilibrio;
- iii) la velocidad de electrooxidación del H_2O_2 es muy baja en el dominio de potenciales de la electroreducción del O_2 .

Balance de Masas:

Para la especie O_2 :

$$[Z_1 (C_{O_2}^0 - C_{O_2}(0,t) - (k_1 + k_2) C_{O_2}(0,t))] = 0 \quad (76)$$

Para la especie H_2O_2 :

$$k_2 C_{O_2}(0,t) - (k_3 + Z_2 \omega^{1/2}) C_{H_2O_2}(0,t) = 0 \quad (77)$$

Expresiones de corriente:

$$I_D = 2 A_D F [(2k_1 + k_2) C_{O_2}(0,t) + k_3 C_{H_2O_2}^0] \quad (78)$$

$$I_A = 2 A_D F N Z_2 C_{H_2O_2}(0,t) \omega^{1/2} \quad (79)$$

donde Z_1 y Z_2 son las constantes de Levich para el oxígeno y el peróxido de hidrógeno, respectivamente.

Las expresiones que se utilizan para el cálculo de las constantes de velocidad son:

$$I_D / I_A = 1/N [1 + 2k_1 / k_2 + 2(1 + k_1 / k_2) k_3 / Z_2 \omega^{-1/2}] \quad (80)$$

$$I_D / (I_{L,D} - I_D) = 1 + (k_1 + k_2) / Z_1 \omega^{-1/2} \quad (81)$$

Resultan así las siguientes expresiones de las constantes de velocidad:

$$k_1 = Z_1 S_2 (I_1 N - 1) / (I_1 N + 1) \quad (82)$$

$$k_2 = 2 Z_1 S_2 / (I_1 N + 1) \quad (83)$$

$$k_3 = Z_2 S_1 / (I_1 N + 1) \quad (84)$$

donde: I_1 y S_1 son la ordenada y pendiente de las curvas I_D/I_A vs. $\omega^{-1/2}$ para cada potencial del electrodo de disco, y S_2 es la pendiente del gráfico $I_D/(I_{L,D} - I_D)$ vs. $\omega^{-1/2}$ para cada potencial.

En la Fig. 76 se muestra la curva que resulta de graficar I_D/I_A vs. $\omega^{-1/2}$.

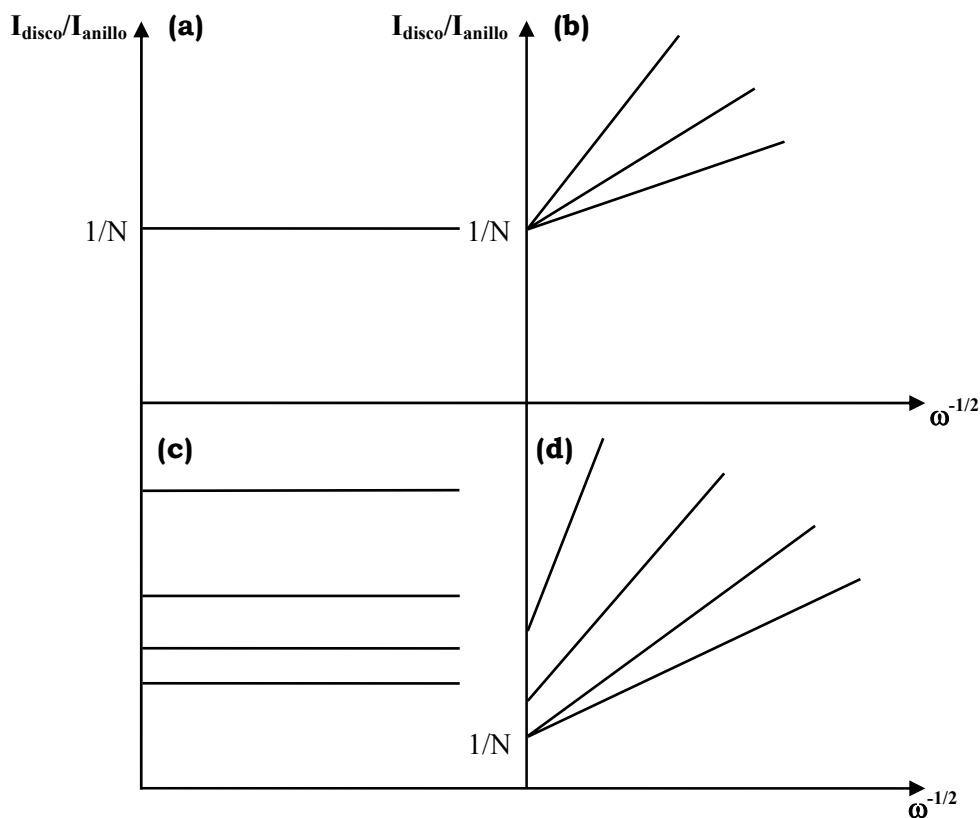


Figura 76. Representación gráfica de $I_{\text{disco}}/I_{\text{anillo}}$ vs. $\omega^{-1/2}$ para diferentes casos en la reacción de electroreducción de oxígeno molecular. (a) $k_1 = k_3 = 0$; (b) $k_1 = 0$; (c) $k_3 = 0$; (d) k_1, k_2 y $k_3 \neq 0$.

En la curva (a) se muestra el caso del H_2O_2 generado que no experimenta descomposición catalítica electroquímica ($k_3 = 0$). En este caso se excluye la posibilidad de formación directa de agua ($k_1 = 0$), pues las pendientes de las curvas son nulas.

La expresión de I_D/I_A que se obtiene es:

$$I_D/I_A = 1/N \quad (85)$$

Para el caso (c) se tiene una dependencia de la ordenada en el origen con el potencial, lo que indicaría un cambio de la **eficiencia de recolección**. En este caso, la reacción en paralelo de electrogeneración del H_2O_2 ocurre, pero no su descomposición posterior, o sea $k_3 = 0$. Por lo tanto, la relación de corrientes será:

$$I_D/I_A = (1+\alpha)/N \quad (86)$$

por lo que tendremos rectas paralelas a la abscisa pero de diferente ordenada en el origen a los distintos potenciales de trabajo.

En las curvas (b) tenemos un caso en el que no hay un mecanismo en paralelo, sino que solamente tenemos la etapa de 2 electrones con formación de peróxido y su posterior descomposición ($k_1 = 0$). Por lo tanto, α será nula y quedará establecida la siguiente expresión para la relación de corrientes:

$$I_D/I_A = 1/N + 2k'/N\omega^{1/2} \quad (87)$$

Al representar I_D/I_A vs. $\omega^{-1/2}$, las curvas tendrán una ordenada en el origen común e igual a $1/N$ para todos los potenciales de electrodo.

En el caso de las curvas (d), consideramos como posibles todas las reacciones planteadas ($k_1, k_2, k_3 \neq 0$). La ordenada en el origen dependerá de la relación k_1/k_2 y éstas a su vez dependerán del potencial. Las distintas pendientes observadas corresponden a distintos potenciales para la misma reacción, regulados principalmente por la velocidad de descomposición del H_2O_2 (k_3).

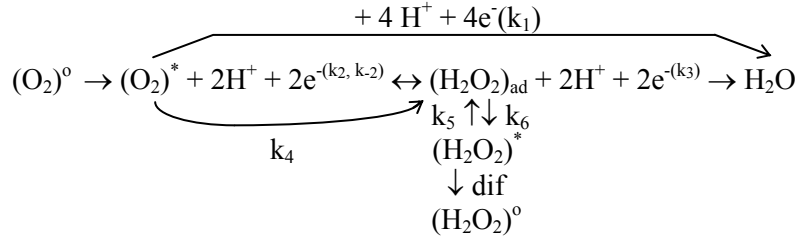
Las curvas I_D/I_A vs. $\omega^{-1/2}$ y $I_{L,D}/(I_{L,D} - I_D)$ en función de $\omega^{-1/2}$, sirven como criterio de diagnóstico para distinguir un mecanismo de pasos consecutivos de otro con pasos en paralelo, así como para la determinación de las constantes de velocidad de los pasos involucrados.

A pesar de la potencialidad de la técnica, existen posibilidades no contempladas en el mecanismo que harían dudosos los resultados e insuficiente al número de ecuaciones para la determinación de las constantes electroquímicas. Sin embargo, los datos experimentales pueden servir de guía para estos casos. Como ejemplo, el curvado en las representaciones I_D/I_A vs. $\omega^{-1/2}$ serían indicio de dependencias complejas con la concentración y el potencial, reacciones químicas acopladas, etc.

5.1.2. ESQUEMA DE WRÓBLOWA

Una desventaja importante del **Esquema de Damjanović** es que no considera el caso de adsorciones relativamente débiles para los participantes en la reacción, es decir, procesos de adsorción y desorción no necesariamente irreversibles. Para este caso se puede aplicar el mecanismo propuesto por Wróblowa [18], el cual tiene en cuenta los equilibrios de adsorción-desorción, tanto del reactivo O_2 como del intermediario propuesto, H_2O_2 .

Además, se considera la posibilidad de una descomposición del intermediario por medio de un proceso químico (4) y una constante k_4 ; este paso se hace significativo en medio ácido y a temperatura relativamente alta. El siguiente esquema muestra los pasos mencionados:



donde los índices **o**, ***** y **ad** corresponden a las especies en el seno de la disolución, en la interfase y adsorbida, respectivamente. Las constantes de velocidad **k** corresponde a la **i-sima** reacción de acuerdo a la siguiente notación: (1) reducción electroquímica de 4 electrones directa a agua (u OH⁻); (2) reducción de 2 electrones a H₂O₂ (o HO₂⁻); (3) oxidación del H₂O₂ a O₂; (4) reducción electroquímica de H₂O₂ (o HO₂⁻) a H₂O u OH⁻; (5) descomposición catalítica de H₂O₂ (o HO₂⁻) a O₂ y H₂O; (6) adsorción de H₂O₂ (o HO₂⁻), y (7) desorción de H₂O₂.

El tratamiento de estado estacionario en los electrodos de disco y de anillo lleva a la siguiente relación de corrientes para este esquema:

$$I_D/I_A = 1/N [1 + 2k_1/k_2 + A + (k_6/Z_2 \omega^{1/2}) A] \quad (88)$$

donde:

$$A \equiv (2k_1/k_2k_5)(k_2 + k_3 + k_4) + (2k_3 + k_4)/k_5 \quad (89)$$

La ecuación (87) muestra una linealidad de I_D/I_A vs. $\omega^{-1/2}$ a potencial constante. Un esquema más utilizado es el **Esquema modificado de Wróblowa**. Para este esquema se supone que:

- i) la velocidad de electrooxidación de H₂O₂ es muy baja en el dominio de potenciales de la electrorreducción de O₂;
- ii) la reacción de electrorreducción de O₂ a H₂O₂ es irreversible.

El Balance de masas para las especies involucradas es el siguiente:
Para la especie O₂:

$$\{Z_1 [C_{O_2}^o - C_{O_2}(0,t)]\omega^{1/2} + k_4 C_{O_2}^o\} = (k_1 + k_2) C_{O_2}(0,t) \quad (90)$$

Para el adsorbato de H₂O₂:

$$k_2 C_{O_2}(0,t) + k_6 C_{H_2O_2}(0,t) = (k_3 + k_4 + k_5) C_{H_2O_2}(ad) \quad (91)$$

Para la especie H₂O₂ en la superficie del electrodo:

$$k_5 C_{H_2O_2}(ad) = (k_6 + Z_1 \omega^{1/2}) C_{H_2O_2}(0,t) \quad (92)$$

Las expresiones de corriente son:

$$I_D = 2 A_D F [(2k_1 + k_2) C_{O_2}(0,t) + k_3 C_{H_2O_2}^o] \quad (78)$$

$$I_A = 2 A_D F N Z_2 C_{H_2O_2}(0,t) \omega^{1/2} \quad (79)$$

Las expresiones para el cálculo de las constantes de velocidad son las siguientes:

$$I_D/I_A = 1/N + 2k_1/k_2 + 2[k_1(k_3 + k_4)/k_2k_5 + (2k_3 + k_4)/k_5] + 2[k_1(k_3 + k_4)/Nk_2k_5 + k_6(2k_3 + k_4)/k_5Z_2]\omega^{1/2} \quad (93)$$

$$I_D/(I_{L,D} - I_D) = \frac{(k_1 + k_2 - Z_1\omega^{-1/2})}{\frac{[(k_4k_6 + k_4Z_2\omega^{-1/2})/k_5]}{2A_DFNZ_2C_{O_2}^0} - Z_1\omega^{-1/2}} \quad (94)$$

Las expresiones para las constantes de velocidad son:

$$k_1 = \frac{A_3[I_5N - 1 - (Z_2A_2S_7/A_1)]}{I_5N + 1 - (NZ_2A_2S_7/A_1)} \quad (95)$$

$$k_2 = 2A_3 / I_5N + 1 - (NZ_2A_2S_7/A_1) \quad (96)$$

$$k_3/k_5 = \frac{(NZ_2A_2S_7/A_1) - [I_5N - (NZ_2A_2S_7/A_1)]A_2}{2[I_5N + 1 - (NZ_2A_2S_7/A_1)]} \quad (97)$$

$$k_3/k_5 = A_2 \quad (98)$$

$$k_6 = A_1/A_2 \quad (99)$$

donde I_5 y S_7 son la ordenada en el origen y la pendiente de las curvas I_D/I_A vs. $\omega^{-1/2}$ a potencial constante. A_1 , A_2 y A_3 son las expresiones de ajuste de mínimos cuadrados.

$$A_1 + A_2 Z_2 \omega^{1/2} = 2 A_D F N Z_2 C_{O_2}^0 \omega^{1/2} \{A_3 + Z_1 \omega^{-1/2} [I_{L,D} / (I_{L,D} - I_D)]\} (I_{L,D} - I_D) / I_{L,D} I_D \quad (100)$$

$$A_1 = k_4 k_6 / k_5 \quad (101)$$

$$A_2 = k_4 / k_5 \quad (102)$$

$$A_3 = k_1 + k_2 \quad (103)$$

Algunos casos especiales se pueden derivar del **Esquema de reacción de Wróblowa**, los cuales fueron considerados previamente por otros autores.

a) Si k_1 es nula, la ecuación (88) se reduce a:

$$I_D/I_A = 1/N [1 + (2k_3 + k_4)/k_5 + (k_6/Z_2 \omega^{1/2})(2k_3 + k_4)/k_5] \quad (104)$$

que corresponde al caso considerado anteriormente por Tarasevich¹² *et al.* [20] y Zurrilla y Yeager¹³ [21] sin distinguir la forma en la que el intermediario postulado se descompone.

b) Si el intermediario se encuentra en equilibrio con especies en el seno de la disolución sin que participen adsorbatos, la relación entre las corrientes de disco y anillo será:

$$I_D/I_A = 1/N [1 + 2k_1/k_2 + (1/K Z_2 \omega^{1/2})A'] \quad (105)$$

donde:

$$K \equiv k_5/k_6 \quad \text{y} \quad A' \equiv 2k_3 + k_4 (2k_1/k_2)[k_2 + k_3 + k_4] \quad (106)$$

que corresponde a un mecanismo en serie, según se especifica en [7].

Por otro lado, se puede ver en la ecuación (88) que cuando no se establece un equilibrio de adsorción para el H₂O₂, las ordenadas en el origen para la familia de rectas I_D/I_A vs. $\omega^{-1/2}$ serán mucho mayor que 1/N, aún si k₁ fuera nula, por lo cual esos valores no servirían como criterio para decidir entre un mecanismo de pasos secuenciales (k₁ = 0) o de pasos paralelos (k₁ ≠ 0, k₂ ≠ 0) como usualmente se utiliza. Este tipo de distinción puede hacerse considerando la relación entre la ordenada en el origen, J, y la pendiente, S, del gráfico N I_D/I_A vs. $\omega^{-1/2}$ a diferentes potenciales. Esto fue planteado por primera vez por Wróblowa *et al.* [18] y luego generalizado por Adzić¹⁴ *et al.* [22]. Para k₁ = 0 y la constante de desorción de H₂O₂ controlando el equilibrio del intermediario (A ≠ 0), la expresión de J será:

$$J = 1 + (Z/k_6) S \quad (107)$$

con una ordenada en el origen, J', igual a 1 e independiente del potencial, pero solamente si k₆ es independiente del potencial.

En el caso que k₁ ≠ 0, y k₁ y k₂ tengan la misma dependencia con el potencial, el gráfico J vs. S también será lineal pero con una ordenada en el origen J' = 1 + 2k₁/k₂ > 1. En el caso que las dependencias con el potencial de k₁ y k₂ sean diferentes, el gráfico J vs. S ya no será lineal y las ordenadas en el origen variarán con el potencial en una forma no monótona.

En trabajos de revisión que enumeran los mecanismos anteriormente propuestos, se han establecido nuevos esquemas más generales con diferentes formas de cálculo [22-24]. Sin embargo, para Pt en medio alcalino o en disoluciones libres de aniones fuertemente adsorbibles, el mecanismo aceptado como más adecuado es el **Modelo de Damjanović**. En este sentido, se planteó el estudio del mecanismo de la

12. Yu. Yu. Tarasevich fue Profesor de Matemática e investigador en Electroquímica de la Academia de Ciencias de Moscú, trabajando activamente en transferencia de masa y la resolución de las ecuaciones para sistemas electroquímicos.

13. Ernest B. Yeager fue Profesor de la Universidad de Gainesville y de Florida donde desarrolló sus estudios sobre la reducción de oxígeno sobre diferentes sustratos de metales y compuestos coordinados, recibiendo el Premio De Nora en 1992. Sus trabajos son de referencia universal. En ellos se demostró la validez de las ecuaciones de Levich, Frumkin-Tedoradse y Koutecký-Levich. Murió en Estados Unidos en 1997.

14. Radoslav R. Adzić nació en Belgrado (Serbia) y se doctoró en Química. Con una formación en Electroquímica básica, dedicó todos sus esfuerzos a la cinética de la reducción de oxígeno en diferentes sustratos. Trasladándose a Estados Unidos, forma un grupo de Electrocatálisis en el Brookhaven National Laboratory.

electrorreducción de O₂ sobre superficies de Pt electrofacetadas, considerando primeramente el cálculo del orden de reacción respecto del O₂ a los diferentes potenciales, las curvas de polarización estacionarias a diferentes concentraciones y el cálculo de las constantes de velocidad electroquímicas de los pasos del modelo propuesto a diferentes potenciales de electrodo y concentraciones de electrolito.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Levich VG (1962): *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood, London.
- [2] Arvía AJ & Marchiano SL (1971): *Los fenómenos de transporte en electroquímica*, La Plata, Argentina.
- [3] Bard AJ & Faulkner LR (1980): *Electrochemical Methods*, Cap. 8, J. Wiley & Sons, N.Y.
- [4] Gregory DD & Riddiford AC, *J. Chem. Soc. (London)*, 3765 (1956).
- [5] Newson JD & Riddiford AC, *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1961) 695.
- [6] Newman J & Hsueh L, *Electrochim. Acta*, **12** (1967) 417.
- [7] Filinovskii VYu. & Pleskov Yu.V (1984): *Comprehensive treatise of electrochemistry*, vol. 19 (Yeager E, Bockris JO'M, Conway BE & Sarangapani S eds.) Plenum Press, New York.
- [8] Zurilla RW, Sen RK & Yeager E, *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 1103.
- [9] Sutton W, *Proc. Roy. Soc.*, **182** (1943) 48.
- [10] Frumkin AN, Nekrasov L, Levich VG & Ivanov Yu.B, *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1959-1960) 84.
- [11] Albery WJ, *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966) 1915.
- [12] Albery WJ & Hitchman ML (1971): *Ring-Disk electrodes*, Cap. 34, Clarendon Press, Oxford.
- [13] Albery WJ & Bruckenstein S, *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966) 1920.
- [14] Frumkin AN & Nekrasov LN, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **126** (1959) 115.
- [15] Ivanov YuB & Levich VG, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **126** (1959) 1026.
- [16] Damjanović A, Genshaw MA & Bockris JO'M, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 4057.
- [17] Tarasevich MR, Sadkowski A & Yeager E (1983): *Oxygen electrochemistry*, en Conway BE, Bockris JO'M, Yeager E, Khan S & White R (eds.): *Comprehensive treatise of electrochemistry*, vol. 7, Cap. 6, p. 301, Plenum Press, New York.
- [18] Wróblowa HS, Pan YC & Razumney G, *J. Electroanal. Chem.*, **69** (1976) 195.
- [19] Bagotskii VS, Tarasevich MR & Filinovskii VYu., *Elektrokhimiya*, **5** (1976) 1218.
- [20] Tarasevich MR, Radyushkina KA, Filinovskii VYu. & Burshtein RKh, *Elektrokhimiya*, **6** (1970) 1522.
- [21] Zurilla RW & Yeager EB (1969): *Technical Report No. 231*, Case Western Reserve University.
- [22] Anastasijević NA, Vesović V & Adzić RR, *J. Electroanal. Chem.*, **229** (1987) 305.
- [23] Hsueh KL, Chin DT & Srinivasan S, *J. Electroanal. Chem.*, **153** (1983) 79.
- [24] Vetter K (1961): *Elektrochemische Kinetik*, 2a. ed., Springer Verlag, Frankfurt.

PARES GALVÁNICOS EN CIRCUITO ABIERTO

1. INTRODUCCIÓN

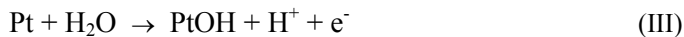
ANTES DE ANALIZAR EL TEMA ESPECÍFICO DE ESTE CAPÍTULO ES NECESARIO definir algunos términos que usualmente se utilizan en Electroquímica.

1.1. ELECTRODO Y POTENCIAL DE ELECTRODO

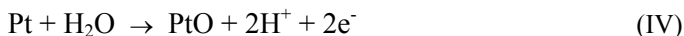
Sea una interfase electroquímica en equilibrio en la que ocurre una reacción reversible, llamamos **electrodo** al conjunto del conductor electrónico y conductor iónico que establece dicha reacción. Por ejemplo un sistema Ag^+/Ag , Cu^{2+}/Cu , etc, los cuales al definirlos ya sabemos que las reacciones de equilibrio son:



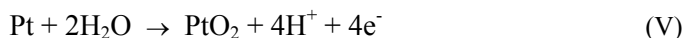
Si la reacción involucrada no es reversible (no invertible o irreversible) entonces el sistema se conoce como **interfase electrificada**. El caso típico es el de los metales nobles en medio ácido o básico. En estos casos, la reacción de oxidación es la del metal



y



y



y así sucesivamente, esto es, no es posible definir una única reacción de oxidación.

Lo mismo sucede con la reducción, *a priori* no tenemos una única reacción de reducción acoplada. Estos sistemas se conocen como **mixtos** pues hay varias formas de definir al sistema, por medio de numerosas ecuaciones, y solamente la situación experimental de trabajo define la condición dominante.

Potencial de electrodo es la diferencia de potencial de una celda de dos electrodos medida con un voltímetro electrónico de alta impedancia, siendo uno de ellos el *electrodo indicador* (electrodo donde transcurre la reacción de interés en equilibrio) y el otro *electrodo de referencia* (electrodo en el que la reacción de equilibrio es conocida perfectamente así como el valor de su potencial). Por convención se toma como electrodo de referencia universal al *electrodo normal de hidrógeno (ENH)*.

Se define como **potencial normal** a aquél que corresponde a las actividades y fugacidades de las especies electroactivas iguales a la unidad. La función actividad será considerada cuando las concentraciones de dichas especies sean mayores que 1 mM y la función fugacidad para presiones superiores a 10-100 atmósferas solamente.

Por convención el potencial normal del ENH, $E_{(H^+/H^2)}^0 \equiv 0$ V, es nulo para todas las temperaturas en disolvente agua para una actividad hidrogeniónica 1 y a una presión parcial de hidrógeno molecular 101325 Pa (1 atmósfera).

1.2. POTENCIAL ELECTROQUÍMICO DE UNA ESPECIE. ACTIVIDAD IÓNICA

Llamamos **potencial electroquímico** de una partícula **i** en una fase **α** a la variación de la energía libre electroquímica en función del número de moles de partículas **i** a presión, temperatura y el resto de la composición constante:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = (\partial \bar{G} / \partial n_i)_{P,T,n_k} \quad \text{con } k \neq i \quad (1)$$

Por otro lado, sabemos que las contribuciones eléctricas y químicas pueden ser separadas en algunos casos mediante sumas algebraicas, por lo que para el caso del potencial electroquímico, tendremos:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha \quad (2)$$

donde: Z_i es el estado o número de oxidación de la partícula, F la constante de Faraday, ϕ^α el potencial de la fase α en el equilibrio y μ_i^α es el potencial químico de la partícula **i** en la fase α definida como:

$$\mu_i^\alpha = (\partial G / \partial n_i)_{P,T,n_k} \quad (3)$$

Si se toman como referencia a la partícula en su estado puro o al disolvente considerado como potencial químicos de referencia, podemos establecer las variaciones con la concentración de la especie **i** según:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha \quad (4)$$

donde $\mu_i^{0,\alpha}$ es el potencial químico de la partícula considerada en el estado standard de referencia y a_i^α la actividad de la misma especie en la fase α .

La **actividad** es una función propia de cada especie, la cual evalúa en el caso de disoluciones electrolíticas, los efectos de las interacciones ion-ion, asociaciones iónicas, efectos de interacción de las esferas de solvatación, movimientos térmicos,

viscosos, etc., que hacen que la concentración esperada para la especie no sea tal. La actividad se expresa como el producto de la concentración de la especie por un coeficiente llamado **coeficiente de actividad**, γ_i , de la especie disuelta:

$$a_i = \gamma_i C_i / C_i^0 \quad (5)$$

Es común expresar la actividad molar o molal con sus respectivos coeficientes de actividad, las ecuaciones siguientes definen estas formas de expresar la actividad.

$$a_{i,m} = \gamma_{i,m} m_i / m_i^0 \quad (6)$$

$$a_{i,c} = \gamma_{i,c} C_i / C_i^0 \quad (7)$$

donde m_i y C_i son la molalidad y la concentración molar de la especie **i** respectivamente; m_i^0 y C_i^0 son la molalidad y concentración molar en el estado standard de la especie **i**, respectivamente, y cuyos valores son $m_i^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ y $C_i^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Para estas concentraciones en el sistema racional el coeficiente de actividad iónica es igual a la unidad; $\gamma_{i,m}^0 = 1$ para $m = 1$. Si el sistema racional no puede ser aplicado, y es necesario el sistema empírico, se requerirá otra formulación.

Por ejemplo, cuando la ecuación involucra a un metal puro, el coeficiente de actividad será igual a la unidad dado que al no estar contaminado, el sólido no se ve afectado por ningún otro componente y la relación $(m_i / m_i^0) = 1$. En consecuencia la actividad del sólido puro será la máxima posible, esto es, $a_{\text{metal puro}} = 1$.

La medida de los coeficientes de actividad es compleja y requiere de cierta sofisticación para disoluciones concentradas. Sin embargo, para el caso de electrolitos diluidos, Debye y Hückel lograron encontrar una relación sencilla que vincula los coeficientes de actividad con la concentración iónica total del medio.

La **Ley Límite de Debye-Hückel** establece que:

$$\log \gamma_i = -\Delta Z_i^2 \sqrt{I} \quad (8)$$

donde Δ es una constante que involucra al tipo de disolvente y a la temperatura de trabajo, que para el agua pura es $0.509 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$; **I** es la fuerza iónica del medio electrolítico definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (9)$$

La **fuerza iónica** es una propiedad que caracteriza a la conductividad eléctrica de todo el medio electrolítico, esto es de un compuesto en un disolvente, mientras que la **movilidad iónica** es una propiedad de un ion aislado.

En algunos casos es importante evaluar rápidamente la actividad media de un electrolito y no la de un ion. Para ello se define el **coeficiente medio de actividad iónica** γ_{\pm} , como la media geométrica de los coeficientes iónicos de actividad.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)} \quad (10)$$

donde los γ_+ y γ_- responden a los coeficientes de actividad y v_+ y v_- los números estequiométricos del catión y el anión respectivamente. Por ejemplo, para el sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ el coeficiente medio de actividad iónica es:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^2 \gamma_-^3)^{1/5} \quad (11)$$

puesto que el coeficiente estequiométrico para el ion aluminio es 2 y para el sulfato es 3.

Para un electrolito mono-monovalente tendríamos:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \quad (12)$$

pero además como las concentraciones iónicas para ambos son iguales, el coeficiente de actividad iónica para el cation es igual que el del anión. Entonces:

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+ = \gamma_- \quad (13)$$

Para el cálculo de estos coeficientes medios de actividad podemos usar la misma ecuación de la ley límite pero modificada de la forma siguiente:

$$\log \gamma_{\pm} = -\tilde{A} Z_+ Z_- \sqrt{I} \quad (14)$$

donde \tilde{A} es la misma constante que involucra al tipo de disolvente y a la temperatura de trabajo; I es la fuerza iónica del medio; Z_+ y Z_- son los números de oxidación del catión y anión, respectivamente.

Es común expresar la actividad molar o molal medida con sus respectivos coeficientes medios de actividad. Las ecuaciones siguientes las definen:

$$a_{\pm,m} = \gamma_{\pm,m} m/m^0 \quad (15)$$

donde m es la concentración molal y m^0 la concentración molal de referencia del electrolito en su conjunto.

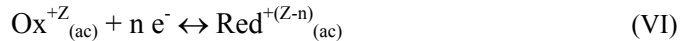
De la misma manera:

$$a_{\pm,c} = \gamma_{\pm,c} C/C^0 \quad (16)$$

es la expresión para la concentración molar, equivalente o fracción molar.

1.3. POTENCIAL DE ELECTRODO Y SU DEPENDENCIA CON LA CONCENTRACIÓN

Sea una interfase electroquímica en la que la reacción de electrodo es:



La reacción electroquímica anterior puede considerarse en equilibrio cuando la igualdad de sus **potenciales electroquímicos** $\bar{\mu}_i^\alpha$ lo permite.

$$\sum_i \bar{\mu}_i^\alpha \nu_i^\alpha = 0 \quad (17)$$

donde ν_i^α representa los coeficientes estequiométricos de la especie i en la fase α para la ecuación química establecida.

Para el caso de la reacción (VI) se cumple que:

$$\bar{\mu}_{\text{Red}} - \bar{\mu}_{\text{Ox}} - n \bar{\mu}_e = 0 \quad (18)$$

Si desarrollamos la expresión anterior:

$$\mu_{\text{Red}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Red}} + Z_{\text{Red}} F \phi^{\text{s}} - \mu_{\text{Ox}}^{\circ} - RT \ln a_{\text{Ox}} - Z_{\text{Ox}} F \phi^{\text{s}} - n (\mu_{\text{e}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{e}} + Z_{\text{e}} F \phi^{\text{M}}) = 0 \quad (19)$$

Pero $Z_{\text{Red}} = Z - n$, $Z_{\text{Ox}} = Z$ y $Z_{\text{e}} = -1$ y además los potenciales de las fases acuosa y metálica son respectivamente ϕ^{s} y ϕ^{M} .

Si agrupamos los términos independientes de la concentración y el potencial, tendremos:

$$\mu_{\text{Red}}^{\circ} - \mu_{\text{Ox}}^{\circ} + n \mu_{\text{e}}^{\circ} = RT \ln(a_{\text{Ox}} a_{\text{e}}/a_{\text{Red}}) + [Z - (Z - n)] F \phi^{\text{s}} - n F \phi^{\text{M}} \quad (20)$$

Además, la diferencia $\phi^{\text{s}} - \phi^{\text{M}}$ es la caída de potencial entre el metal y la disolución ($\Delta\phi = \phi^{\text{M}} - \phi^{\text{s}}$).

$$\mu_{\text{Red}}^{\circ} - \mu_{\text{Ox}}^{\circ} + n \mu_{\text{e}}^{\circ} = RT \ln(a_{\text{Ox}} a_{\text{e}}/a_{\text{Red}}) - n F \Delta\phi \quad (21)$$

Reordenando la ecuación anterior:

$$\Delta\phi = RT/nF \ln(a_{\text{Ox}} a_{\text{e}}/a_{\text{Red}}) + (\mu_{\text{Ox}}^{\circ} - \mu_{\text{Red}}^{\circ} - n\mu_{\text{e}}^{\circ})/nF \quad (22)$$

La caída de potencial $\Delta\phi$ es directamente el **potencial de electrodo** E, cuando midamos dicho valor con respecto a un electrodo de referencia.

Por otro lado se analizamos el segundo término del segundo miembro de la ecuación (22), lo que obtenemos es una entidad con unidades de potencial. Dado que los términos del potencial químico en el estado standard poseen unidades de energía, y el producto nF unidades de carga eléctrica, lo que obtenemos es un potencial de electrodo en el estado standard, esto es, el **potencial normal de electrodo** E° . Así la ecuación (22) resulta en:

$$E = E^{\circ} + RT/nF \ln(a_{\text{Ox}} a_{\text{e}}/a_{\text{Red}}) \quad (23)$$

R es la constante de los gases: $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

F es la constante de Faraday: 96487 C mol^{-1}

La actividad del electrón en el metal queda determinada por la concentración del mismo. Se conoce que los electrones de valencia son los encargados de transportar la electricidad y que tendremos, para los metales de transición, por lo menos dos por cada orbital *s*, 6 en los *p* y hasta 10 en los *d*. Entonces, la cantidad de electrones que tendremos disponibles en el contacto metálico es enormemente grande, más que el número de átomos por unidad de superficie. Si se calcula la distribución de átomos por unidad de superficie, obtendremos alrededor de 10^{15} átomos/cm². Son despreciables las variaciones en la concentración electrónica a partir de una reacción electroquímica en la que la cantidad de especies Red y Ox es menor que 2 M. Debido a ello la cantidad de electrones permanece prácticamente intacta (estado puro) y podremos considerarla de actividad unidad. Entonces:

$$E = E^{\circ} + RT/nF \ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}) \quad (24)$$

El potencial de un electrodo dado por la expresión (24) fue desarrollado por Nernst, y se conoce como **Ecuación de Nernst**.

Para la reacción (VI), el potencial de electrodo medido respecto a un electrodo de referencia universal será entonces:

$$E_{(\text{Ox}^{+z}/\text{Red}^{+(z-n)})\text{-ENH}} = E^{\circ}_{(\text{Ox}^{+z}/\text{Red}^{+(z-n)})\text{-ENH}} + RT/nF \ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}) \quad (25)$$

Por supuesto que si en lugar de utilizarse el electrodo de hidrógeno se usara otro, la ecuación (25) cambiaría a:

$$E_{(\text{Ox}^{+z}/\text{Red}^{+(z-n)})\text{-ERef}} = E^{\circ}_{(\text{Ox}^{+z}/\text{Red}^{+(z-n)})\text{-ERef}} + RT/nF \ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}) \quad (26)$$

teniéndose otro valor para el potencial de electrodo.

Por convención el potencial de electrodo se toma como potencial de reducción por lo que los coeficientes estequiométricos corresponden a la reacción electroquímica de reducción.

Si las actividades de las especies fueran bajas, las mismas podrían reemplazarse directamente por las concentraciones correspondientes.

La **Ecuación de Nernst** se cumple perfectamente para sistemas reversibles y la reacción electroquímica se escribe como una en equilibrio.

El equilibrio mencionado anteriormente entre la especie metálica y disuelta (o entre dos disueltas) establece una idéntica probabilidad en la dirección del intercambio electrónico. Esta es la condición verdadera de equilibrio en una interfase electroquímica y se conoce como condición de **reversibilidad ideal**. La misma se logra cuando se trabaja en **condiciones de circuito abierto**.

Sin embargo, que una interfase esté en circuito abierto (interruptor abierto) –es decir, cuando no hay pasaje de corriente– no significa que esta condición establezca reacciones reversibles. Por ejemplo, el caso de la corrosión de un metal en el que se oxida el metal a un ion positivo, la contrarreacción es la reducción del oxígeno molecular, el hidrogenión en caso de medio ácido, etc., y no el depósito del ion formado. En este caso, no existe una misma reacción en los dos sentidos y la reacción electroquímica no puede ser reversible. Este tipo de procesos se conocen como **sistemas mixtos**.

Por el contrario, si aún en condiciones de circuito abierto hay una misma reacción que ocurre en los dos sentidos (oxidación y reducción), pero las dos reacciones no son igualmente probables, no existe la reversibilidad.

Si la reacción en un sentido es menos probable que en otro decimos que el sistema es **cuasirreversible o seudorreversible**, mientras que si la probabilidad para una de las reacciones es tendiente a cero, se dice que la misma es **irreversible**.

2. CLASIFICACIÓN DE ELECTRODOS

2.1. INTRODUCCIÓN

Esta clasificación surge como consecuencia del variado tipo de electrodos: metal-ion metálico, metal-óxido insoluble del metal, gases, especies disueltas, etc., de uso práctico e industrial.

2.1.1. ELECTRODOS DE PRIMERA CLASE

Este tipo de electrodos consiste de un metal en contacto con una disolución electrolítica que contiene al ion metálico con respecto al cual el electrodo es reversible. La reacción electroquímica para tal electrodo es:



El potencial de electrodo estará expresado en forma general por la ecuación:

$$E_{(M^{+n}/M-ENH)} = E^{\circ}_{(M^{+n}/M-ENH)} + (RT/nF) \ln(a_{M^{+n}}/a_M) \quad (27)$$

donde a_M es la actividad de la especie metálica que en caso de tratarse de un puro será igual a 1, y $a_{M^{+n}}$ es la actividad del ion metálico en disolución.

Dicho electrodo se simboliza de la siguiente forma:



donde la barra inclinada indica separación de dos fases diferentes.

A continuación enumeraremos algunos ejemplos de electrodos primera clase:

• electrodo de plata



$$E^{\circ}_{(Ag^{+}/Ag-ENH)} = 0.799 \text{ V}$$

• electrodo de cobre



$$E^{\circ}_{(Cu^{2+}/Cu-ENH)} = 0.339 \text{ V}$$

• electrodo de zinc



$$E^{\circ}_{(Zn^{2+}/Zn-ENH)} = -0.762 \text{ V}$$

2.1.2. ELECTRODOS DE SEGUNDA CLASE

Los electrodos de segunda clase están constituidos por metales (sólidos o líquidos) recubiertos de su sal u óxido insoluble con un anión común al insoluble reversible al mismo.

En forma general, se puede establecer la siguiente expresión para un electrodo de segunda clase:



con:

$$E_{(MA_m/M-ENH)} = E^{\circ}_{(MA_m/M-ENH)} + (RT/mnF) \ln(a_{A^{n-}})^m \quad (28)$$

Usando el producto de solubilidad de la sal MA_m ,

$$K_{ps} = a_M (a_A)^m \quad (29)$$

el potencial reversible se puede escribir como:

$$E_{(MA_m/M-ENH)} = E^\circ_{(MA_m/M-ENH)} + (RT/mnF) \ln(a_M/K_{ps})^m \quad (30)$$

Combinando el K_{ps} y el E° dentro una nueva constante, se obtiene la siguiente expresión;

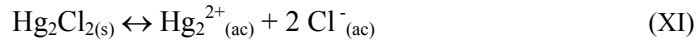
$$E_{(MA_m/M-ENH)} = E^\circ_{(M^{+m}/M-ENH)} + (RT/nF) \ln(a_M) \quad (31)$$

donde:

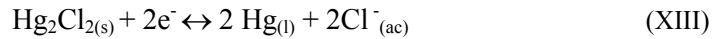
$$E^\circ_{(M^{+m}/M-ENH)} = E^\circ_{(MA_m/M-ENH)} - (RT/nF) \ln(K_{ps}) \quad (32)$$

Este tipo de electrodos se presenta comúnmente en **baterías** (arreglo en serie y/o en paralelo de pilas) en medios acuosos, bajo la forma de interfases metal-óxido del metal. Por ejemplo, las baterías alcalinas que usan electrodos de $Ag_{(s)}/Ag_2O_{(s)}/OH^-_{(ac)}$ y $Hg_{(l)}/HgO_{(s)}/OH^-_{(ac)}$; y las posteriores, de $Cd_{(s)}/CdO_{(s)}/OH^-_{(ac)}$ y en medio ácido $Pb_{(s)}/PbO_{(s)}/H^+_{(ac)}$.

Una importante diferencia con los electrodos de primera clase es que en los primeros, el equilibrio está asociado con la deposición o disolución de iones metálicos, mientras que en los electrodos de segunda clase, el equilibrio puede asociarse con el transporte de aniones (ya sea en la descarga del ion metálico o en su disolución). Por ejemplo, para el **electrodo de calomel**, (utilizado también como electrodo de referencia), los siguientes dos equilibrios pueden ser establecidos:



y el equilibrio resultante es:



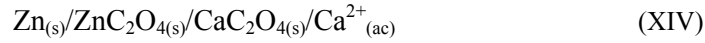
Ejemplos típicos de electrodos de segunda clase que involucren sales insolubles son el electrodo de plata-cloruro de plata en una disolución de ácido clorhídrico, y el de calomel nombrado anteriormente, en contacto con una disolución de cloruro de potasio generalmente saturado (3.4 M): $E^\circ_{(Hg_2Cl_2/Hg-ENH)} = 0.2680 \text{ V}$

2.1.3. ELECTRODOS DE TERCERA CLASE

Los electrodos de este tipo son generalmente los menos usados. Ellos son empleados cuando uno desea un electrodo reversible a un ion metálico en el cual no se presenta un sistema reversible. Por ejemplo $Ca_{(s)}/Ca^{2+}_{(ac)}$, $Ba_{(s)}/Ba^{2+}_{(ac)}$, etc. En la escala de potencial de reducción éstos presentan un valor muy negativo, y por su naturaleza reaccionan violentamente provocando su descomposición en electrolitos acuosos. Para sobrellevar este inconveniente es necesario preparar un electrodo re-

versible a dicho metal a partir de una mezcla de sales de ese metal manteniendo el anión y cambiando de ion metálico de forma de lograr en la superficie del electrodo la reversibilidad.

Para el caso del ion calcio en un electrolito acuoso, el electrodo se puede construir acorde al siguiente esquema:



El electrodo consiste de un metal recubierto con su sal insoluble y el anión correspondiente que está formando una segunda capa de otra sal insoluble con el catión deseado en disolución (en este caso el ion calcio). Este electrodo es sumergido en una disolución conteniendo el catión calcio.

Del producto de solubilidad de ambas sales se ilustra la siguiente dependencia:

$$Kps_1 = a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \quad (33)$$

$$Kps_2 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \quad (34)$$

y asumiendo que la actividad de los iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ es la misma en disolución saturada en ambas capas, se puede obtener la actividad del ion Zn^{2+} :

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = (Kps_1/Kps_2)a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (35)$$

y sustituyendo en la ecuación de Nernst para un electrodo simple de zinc:

$$E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}-\text{ENH})} = E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}-\text{ENH})} + (RT/2F) \ln(a_{\text{Zn}^{2+}}) \quad (36)$$

se obtiene:

$$E_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}-\text{ENH})} = E^{\circ}_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}-\text{ENH})} - (RT/2F) \ln(Kps_2/Kps_1)(1/a_{\text{Ca}^{2+}}) \quad (37)$$

Combinando las constantes del producto de solubilidad de cada especie y el potencial normal, resulta la siguiente expresión dependiente de la concentración en ion calcio:

$$E_{(\text{Zn}/\text{ZnC}_2\text{O}_4/\text{Ca C}_2\text{O}_4/\text{Ca}^{2+}-\text{ENH})} = E^{\circ}_{(\text{Zn}/\text{Zn C}_2\text{O}_4/\text{Ca C}_2\text{O}_4/\text{Ca}^{2+}-\text{ENH})} + (RT/2F) \ln a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (38)$$

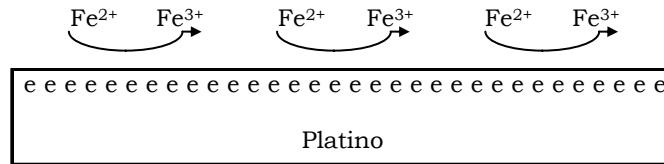
con:

$$E^{\circ}_{(\text{Zn}/\text{ZnC}_2\text{O}_4/\text{CaC}_2\text{O}_4/\text{Ca}^{2+}-\text{ENH})} \equiv E^{\circ}_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}-\text{ENH})} - RT/2F \ln(Kps_2/Kps_1) \quad (39)$$

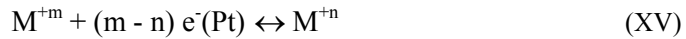
2.1.4. ELECTRODOS DE CUARTA CLASE

Este tipo de electrodos está compuesto por un metal (conductor electrónico) inerte y no atacable, sumergido en una disolución que contiene las dos formas constituyentes de un *par redox*. El metal puede ser perfectamente uno noble como platino, oro, rodio, etc., el cual no participa químicamente de la reacción pero si entrega o acepta electrones del par redox. Este último está formado por la especie oxidada y la especie reducida del mismo, ya sea en forma de iones solvatados simplemente o complejos de dicho iones. Es importante hacer notar que el par redox es

aquel cuya reacción tiene lugar sin la necesidad de una superficie de electrodo, esto es, la reacción tiene lugar en disolución y la superficie solamente oficia de fuente o sumidero de electrones para la medida del potencial.



Para un electrodo de cuarta clase simple, donde se involucran dos estados de oxidación de un catión, la reacción se puede expresar de la forma:

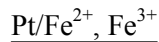


donde el electrón se indica que es del platino.

El potencial correspondiente está dado por la expresión:

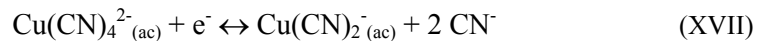
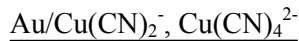
$$E_{(M^{+m}/M^{+n})-ENH} = E^{\circ}_{(M^{+m}/M^{+n})-ENH} + [RT/(m-n)F] \ln(a_{M^{+m}}/a_{M^{+n}}) \quad (40)$$

Como sistemas de cuarta clase tenemos los siguientes ejemplos:



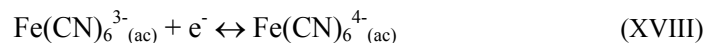
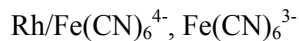
$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})-ENH} = E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})-ENH} + (RT/F) \ln(a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}) \quad (41)$$

$$E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})-ENH} = 0.410 \text{ V}$$



$$E_{(Cu(CN)_4^{2-}/Cu(CN)_2^-)-ENH} = E^{\circ}_{(Cu(CN)_4^{2-}/Cu(CN)_2^-)-ENH} + (RT/F) \ln(a_{Cu(CN)_4^{2-}}/a_{Cu(CN)_2^-} \cdot a_{(CN^-)^2}) \quad (42)$$

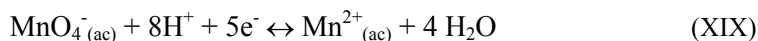
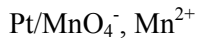
$$\underline{E^{\circ}_{(Cu(CN)_4^{2-}/Cu(CN)_2^-)-ENH} = 0.133 \text{ V}}$$



$$E_{(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-})-ENH} = E^{\circ}_{(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-})-ENH} + (RT/F) \ln(a_{Fe(CN)_6^{3-}}/a_{Fe(CN)_6^{4-}}) \quad (43)$$

$$E^{\circ}_{(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-})-ENH} = 0.358 \text{ V}$$

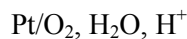
Para el caso en que la reacción del par redox involucre cambios químicos en la forma del ion reaccionante, tenemos por ejemplo:



$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}\text{-ENH})} = E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}\text{-ENH})} + \text{RT}/5\text{F} \ln[(a_{\text{H}^+})^8 a_{\text{MnO}_4^-}/a_{\text{Mn}^{2+}}] \quad (44)$$

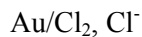
$$E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}\text{-ENH})} = 1.507 \text{ V}$$

Otro tipo de electrodos redox pueden involucrar sólidos o gases. Se citan algunos ejemplos a continuación:



$$E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}\text{-ENH})} = E^\circ_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}\text{-ENH})} + \text{RT}/4\text{F} \ln[(a_{\text{H}^+})^4 p_{\text{O}_2}] \quad (45)$$

$$E^\circ_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}\text{-ENH})} = 1.299 \text{ V}$$



$$E_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-\text{-ENH})} = E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-\text{-ENH})} + \text{RT}/2\text{F} \ln[p_{\text{Cl}_2}/(a_{\text{Cl}^-})^2] \quad (46)$$

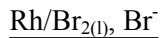
$$E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-\text{-ENH})} = 1.358 \text{ V}$$



$$E_{(\text{I}_2/\text{I}^-\text{-ENH})} = E^\circ_{(\text{I}_2/\text{I}^-\text{-ENH})} + \text{RT}/2\text{F} \ln[1/(a_{\text{I}^-})^2] \quad (47)$$

pues la actividad del yodo sólido se considera igual a la unidad en el estado puro.

$$E^\circ_{(\text{I}_2/\text{I}^-\text{-ENH})} = 0.636 \text{ V}$$



$$E_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-\text{-ENH})} = E^\circ_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-\text{-ENH})} + \text{RT}/2\text{F} \ln[1/(a_{\text{Br}^-})^2] \quad (48)$$

pues la actividad del bromo líquido se considera igual a la unidad ya que forma parte de una fase no acuosa en estado puro.

$$E^\circ_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-\text{-ENH})} = 0.861 \text{ V}$$

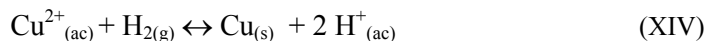
3. CELDAS GALVÁNICAS

3.1. INTRODUCCIÓN

Una *celda galvánica* es un dispositivo (arreglo) de dos electrodos en los cuales transcurren las reacciones electroquímicas en forma espontánea. Así, una reacción de reducción y otra de oxidación tienen lugar en la celda, estableciendo el pasaje de electrones a través de los cables conductores. Se suelen unir los terminales por una resistencia, un motor, esto es, un consumidor de energía. La celda galvánica es entonces un generador de energía eléctrica.

Para trabajar con una celda galvánica se suelen establecer sus condiciones de trabajo para su situación de equilibrio, es decir, para cuando la corriente que circula sea cero. Esta condición es la que habitualmente llamamos de *circuito abierto* y es la que tomaremos para la celda galvánica en el equilibrio.

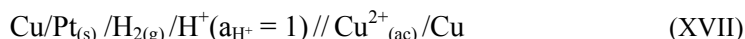
Por ejemplo para el sistema:



las semirreacciones en circuito abierto son las siguientes:



El *diagrama* de una celda galvánica es la representación simplificada de los procesos y los estados físicos de las reacciones electroquímicas en la celda. Para el ejemplo anterior, el diagrama de la celda galvánica es el siguiente:



$$P_{\text{H}_{2(g)}} = 101.325 \text{ Pa}$$

donde la doble barra define al potencial de unión líquida, la simple barra define un cambio de fase y la coma se utiliza para distinguir la especies pertenecientes a un par redox en disolución, o diferentes especies que coexisten en una misma fase.

El esquema físico de la celda galvánica sería el que se muestra en la Fig. 77 (pág. siguiente).

Para el caso en que la celda se encuentre en equilibrio, al electrodo que se usa para realizar la medida de la magnitud de interés, concentración de iones cúprico, se le llama *electrodo indicador*. El segundo electrodo es el que permite la medida y solamente se usa para cerrar el circuito. Si el mismo mantiene su potencial constante durante la(s) medida(s) recibe el nombre de *electrodo de referencia*. En este caso, electrodo de referencia usado es el normal de hidrógeno y se abrevia como *ENH*. El potencial de medida se escribe en este caso, como: $E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}\text{-ENH})}$.

El fundamento de la medida del potencial en condiciones de circuito abierto se explica más adelante.

El potencial de un electrodo de referencia, debe mantenerse virtualmente constante bajo las condiciones establecidas en la medición eléctrica. La forma de asegurar esto, es utilizar un electrodo que no reaccione, ni química ni electroquímicamente

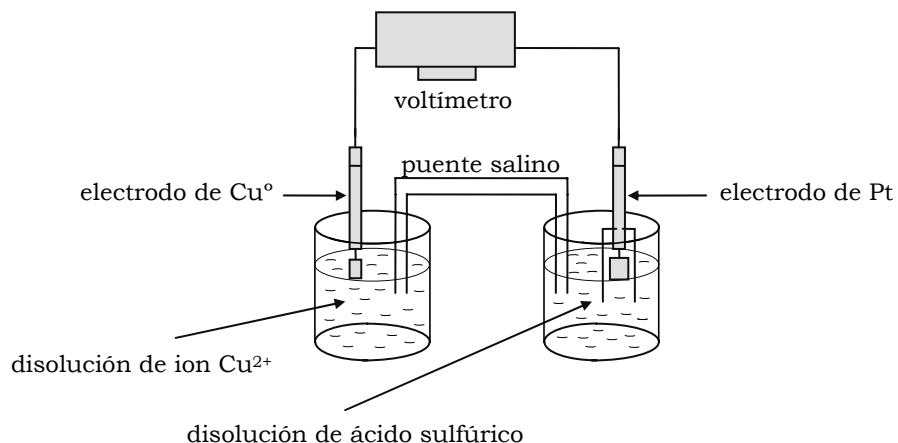


Figura 77. Representación de una celda galvánica. Se indican los electrodos en las disoluciones correspondientes, así como también el puente salino y el voltímetro de medida.

con la disolución. Pero además se requiere de un voltímetro especial de medida, es decir, un voltímetro electrónico de alta impedancia. El mismo obliga a la celda a permanecer en condiciones de circuito abierto imponiendo una resistencia muy alta (virtualmente infinita) de forma tal que la corriente que circule por el circuito sea prácticamente nula y no perturbe el equilibrio.

Los electrodos de referencia comercialmente más conocidos son los de **calomel** y **plata-cloruro de plata**. El potencial electródico de estos electrodos, es dependiente (en ambos casos) de la concentración de cloruro, siendo de uso más frecuente el de concentración 1.0 M y 0.1 M o saturado (4.3 M a 25°C). En los mismos el coeficiente de temperatura, es decir, la variación del potencial con la temperatura es menor cuanto menor sea la concentración de ion cloruro.

Otro electrodo usado como referencia es el **electrodo de quinhidrona**; es decir, un alambre de platino sumergido en una disolución saturada de quinona equimolecularmente repartida con hidroquinona, a pH constante menor que 8.0. El sistema constituye un sistema de cuarta clase donde el intercambio electrónico se daría entre la quinona y la hidroquinona en disolución, y el electrodo de platino solamente actúa como dispositivo de medida sin actuar en la reacción.

El *ENH* es escasamente utilizado por las dificultades prácticas en su construcción. La misma se realiza montando una superficie de platino o de cualquier metal noble en una camisa, por ejemplo de vidrio. Al metal noble se le realiza un depósito fino del mismo metal de forma de aumentar el área de contacto con la disolución, la cual es un ácido de actividad unidad. La superficie metálica está saturada con hidrógeno gas a la presión de una atmósfera. Este electrodo es la referencia universal de potencial absoluto nulo por definición.¹

1. No es posible medir el potencial absoluto de un electrodo, ya que los instrumentos de que se dispone poseen por lo menos dos terminales. La medida del potencial es sustituida por el cálculo del mismo mediante magnitudes conocidas, como el nivel de Fermi del electrón en el metal, la polarizabilidad del ion hidronio sobre el metal y la función trabajo del electrón en el mismo. El cálculo del potencial absoluto del electrodo normal de hidrógeno fue realizado por S. Trasatti en 1978, encontrándose un valor cercano a -3.4 V a 0 K. Sin embargo, la escala relativa de potenciales se sigue refiriendo al valor arbitrario de 0 V a todas las temperaturas, según la Convención de Definiciones, Nomenclatura y Símbolos de la Comisión de Electroquímica de la *Pure and Applied Chemistry*.

3.2. MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE ELECTRODO

La medición o seguimiento del potencial de un electrodo indicador en una celda galvánica se realiza mediante el registro de la diferencia de potencial resultante de dicho electrodo contra un electrodo de referencia cuando la corriente circulante es nula o prácticamente nula.

Como decíamos anteriormente se requiere de un voltímetro especial de medida, es decir, un **voltímetro electrónico de alta impedancia**. El mismo obliga a la celda a permanecer en condiciones de circuito abierto imponiendo una resistencia muy alta (virtualmente infinita) de forma tal que la corriente que circule por el circuito sea prácticamente nula. La pregunta sería cuánto es esa resistencia y cuán pequeña debe ser la corriente. Los valores que se consiguen con los equipos actuales son resistencias del orden del $M\Omega$ ($10^6 \Omega$) y las corrientes asociadas del orden de los μA ($10^{-12} A$).

Sin embargo, existen metodologías de medida en las cuales se compensa exactamente el potencial del electrodo, aplicando un potencial externo similar al de nuestro electrodo. Como en principio este valor no lo conocemos, ensayamos aplicando por defecto y exceso un potencial hasta que los mismos se igualen. El instrumento que utiliza esta metodología se conoce como **potenciómetro**.

Un potenciómetro permite medir la diferencia de potencial del par electrodo en el punto de equilibrio de la celda formada, es decir, sin flujo neto de corriente a través de la misma. Esto se consigue con el circuito de la Fig. 78, que permite emplear el **método por compensación de Poggendorff**.

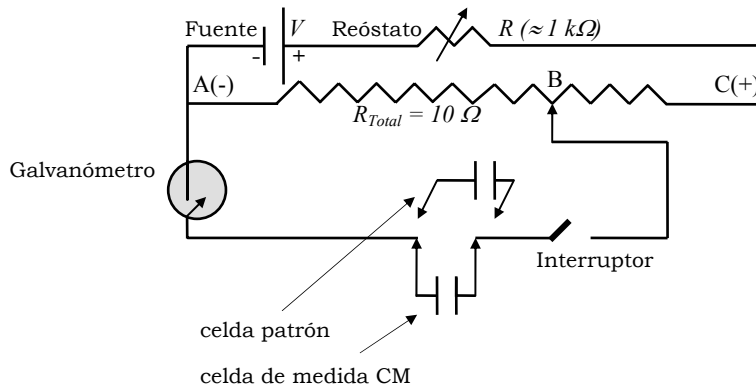


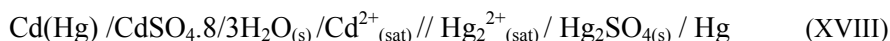
Figura 78. Representación del esquema del circuito de compensación de Poggendorff para la medida del potencial de un electrodo.

A la diferencia de potencial de la celda se le opone la de una fuente de corriente continua (V), cuya diferencia de potencial se regula por medio de un reóstato R. La misma se equilibra por medio de la resistencia variable de hilo de platino (AC) que se aplica a la celda de medida (CM). El galvanómetro (G) indicará el punto en el que se anule el pasaje de corriente desde cualquiera de los dos sentidos indicando el equilibrio del puente potenciométrico. El hilo de platino se calibra mediante una pila patrón primario, de potencial conocido, como la **pila Weston** con la cual se pa-

troniza el potenciómetro. De esta forma se puede referenciar la escala del potenciómetro frente a un valor patrón de potencial. Una vez calibrada la resistencia de platino con la pila patrón se puede realizar un balance para el puente con la celda y establecer una relación entre la resistencia y la diferencia de potencial en los dos casos para el galvanómetro sin deflexión (valor nulo de corriente).

Una celda patrón es aquella que puede reproducir con exactitud una diferencia de potencial con cuatro cifras significativas, mantener ese valor durante la experiencia (y por sobretodo durante toda la vida de la pila) y con un bajo coeficiente de temperatura. Las celdas patrón más conocidas son la Weston y la Clark.

La pila de Weston saturada se usa como patrón dado que su potencial es muy estable y reproducible. El diagrama de la celda es el siguiente:



Esta celda galvánica tiene de acuerdo al diagrama las siguientes reacciones:



y la reacción química de la celda es:



La presencia de los sólidos de sulfato mercurioso y de cadmio hace que se mantenga la condición de saturación, por lo que el potencial no variará durante la experiencia. Se conoce además, que entre 5 y 50°C el potencial referido a la temperatura de 25°C vale:

$$E = 1.01840 - 4.93 \cdot 10^{-3} (t - 25) - 8.0 \cdot 10^{-7} (t - 25)^2 \quad (49)$$

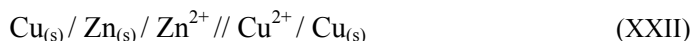
También se puede utilizar la **Celda Clark** cuya diferencia de potencial a 20°C es 1.0110 V, en la que en lugar de utilizarse un electrodo de Cd(Hg)/CdSO₄ se usa uno de Zn/ZnSO₄.

3.3. MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE UNA CELDA GALVÁNICA

Se puede decir, en general, que la diferencia de potencial encontrada en una celda galvánica será la resultante de enfrentar el potencial de dos electrodos, el de la derecha contra el potencial del electrodo de la izquierda. Se supone que las cargas positivas fluyen de izquierda a derecha por el interior de la célula galvánica. En el sistema electródico de la izquierda, se produce una reacción de oxidación, y en el sistema electródico de la derecha se produce una reacción de reducción. Por lo tanto, el electrodo que se encuentra a la **izquierda** está cargado **negativamente** y el de la **derecha** cargado **positivamente**.

A modo de ejemplo se muestra el esquema de la **celda Daniell** en la Fig. 79 (pág. siguiente).

El diagrama de la **celda Daniell** es el siguiente:



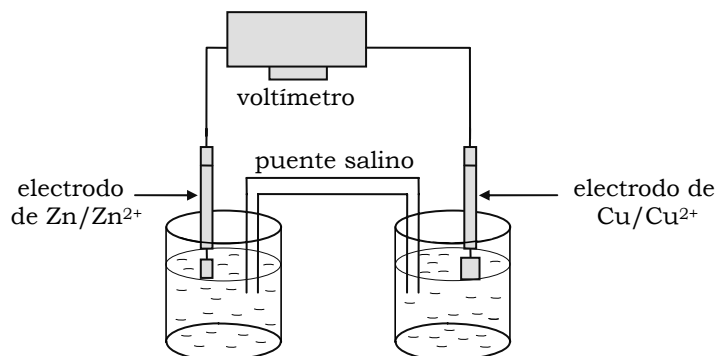


Figura 79. Representación de la celda galvánica de Daniell con el instrumento de medida.

Los electrodos del sistema (cobre y zinc) se ensamblan al voltímetro mediante conductores electrónicos de un metal en común, por ejemplo cobre. La forma de describir esto en el diagrama de celda es mediante la representación de otra interfase para cada electrodo.

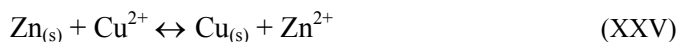
Como el electrodo que está a la derecha se encuentra cargado positivamente, en el mismo ocurre una reducción, es decir:



Como el electrodo que está a la izquierda se encuentra cargado negativamente, en el mismo ocurre una oxidación, es decir:



Así la reacción química total será:



La diferencia de potencial que se obtiene para la celda galvánica, es la brindada por la diferencia de potencial del electrodo de cobre/ion cúprico respecto al *ENH* y el electrodo de zinc/ion zinc respecto al *ENH*.

$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{2-}\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu-ENH})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn-ENH})} \quad (50)$$

El potencial de celda queda determinado mediante la ecuación de Nernst (16)

$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{2-}\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu-ENH})} + A/2 \log (\text{Cu}^{2+}) - E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn-ENH})} - A/2 \log (\text{Zn}^{2+}) \quad (51)$$

o lo que es lo mismo:

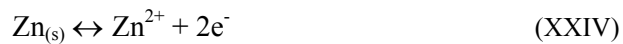
$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{2-}\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu-ENH})} - E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn-ENH})} - A/2 \log [(\text{Zn}^{2+})/(\text{Cu}^{2+})] \quad (52)$$

donde el factor *A* se define como $2.303 RT/F = 0.0591 \text{ V}$ a 25° C y los valores de los potenciales normales a la misma temperatura son: $E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu-ENH})} = 0.3419 \text{ V}$ y $E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn-ENH})} = -0.7618 \text{ V}$.

Sustituyendo estos datos en la expresión anterior resulta:

$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{2+}\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 1.1037 - 0.0591/2 \log[(\text{Zn}^{2+})/(\text{Cu}^{2+})] \quad (53)$$

Cuando se conectan los electrodos a un potenciómetro o voltímetro de alta impedancia y circula por el circuito exterior una corriente tendiente a cero, la reacción puede ocurrir en ambos sentidos, mientras se ajusta la lectura. Si la corriente eléctrica circula por el circuito exterior del electrodo negativo (-) al electrodo positivo (+) las reacciones electródicas ocurrirán así:



La diferencia de potencial entre el electrodo Zn^{2+}/Zn y el electrodo Cu^{2+}/Cu , hace que circulen los electrones, por el circuito exterior, de izquierda a derecha, o sea desde el potencial más negativo al más positivo.

4. TERMODINÁMICA ELECTROQUÍMICA

4.1. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LAS CELDAS GALVÁNICAS BAJO CONDICIONES DE CIRCUITO ABIERTO

Es obvio que el sentido en el que se realice la reacción espontánea de una celda galvánica depende del signo del cambio de energía libre para la reacción química total, ΔG .

De acuerdo con la Termodinámica Electroquímica, se puede establecer en condiciones de equilibrio que a temperatura y presión constantes:

$$\Delta G = -n F E_{(\text{D-I})} \quad (54)$$

En esta ecuación el $E_{(\text{D-I})}$ es la diferencia de potencial para la celda armada con el electrodo de la derecha con respecto al electrodo de la izquierda. Si $E_{(\text{D-I})}$ es positivo entonces $\Delta G < 0$ y las reacciones electródicas que hemos supuesto son las que ocurren espontáneamente.

Si $\Delta G > 0$, la reacción espontánea será la opuesta a la que se supuso y debemos poner los electrodos en posición opuesta, esto es, el que estaba a la derecha a la izquierda y viceversa.

Si el potencial de la celda de la izquierda es el mismo que el de la derecha, la diferencia de potencial para la celda es nula y el $\Delta G = 0$. En este caso estamos en el equilibrio químico. En esta situación se cumple que:

$$E^{\circ} = - (RT/nF) \ln K_{\text{eq}} \quad (55)$$

Es decir que el único potencial que surge es el potencial normal como consecuencia de la constante de equilibrio lograda.

4.2. TRABAJO ELÉCTRICO EN CELDAS GALVÁNICAS

Sea un sistema electroquímico generador de energía en el que ocurre una circulación libre de cargas de acuerdo con:

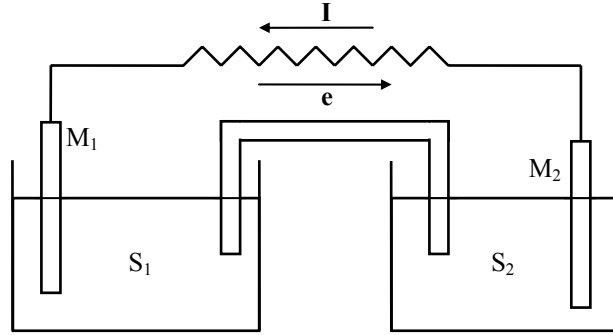


Figura 80. Esquema simplificado de un par galvánico liberado a la circulación de cargas externas.

Se considera que en un intervalo de tiempo infinitesimal, dt , se transporta un número diferencial de moles de electrones, dn_e , a través del circuito exterior. Entonces, la intensidad de corriente vale:

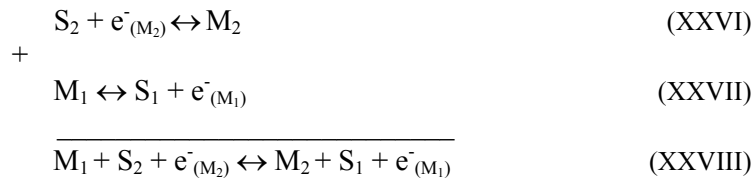
$$I = F (dn_e/dt) \quad (56)$$

Mientras se están transportando cargas por el circuito externo, entre la disolución y el metal de cada compartimento ocurre la reacción electroquímica de nexo:



en las interfases M_2/S_2 y M_1/S_1 considerándose para la posición de los electrones en las fases metálicas M_2 y M_1 sin pasar a la disolución.

El proceso visto globalmente implica la contribución de ambas reacciones al circuito externo balanceando los electrones en la circulación. Así podemos considerar la suma de las dos reacciones para establecer una "reacción química" para la celda galvánica:



Desde el punto de vista termodinámico, el sistema es cerrado puesto que los electrones que abandonan M_1 ingresan en M_2 permaneciendo constante la masa total del sistema.

El **trabajo eléctrico** realizado por el sistema electroquímico (celda galvánica) sobre el ambiente (resistencia o motor) cuando se transportan dn_e moles de electrones

desde M_1 hasta M_2 es igual al producto de la carga transportada por la diferencia de potencial entre los extremos de las fases M_1 y M_2 .

$$\delta W = dn_e F (E_{M_2} - E_{M_1}) \quad (57)$$

El símbolo δ en la variación del trabajo eléctrico δW , se usa para indicar que no es una diferencial exacta, ya que éste, así como el calor intercambiado por el sistema, no son funciones de estado termodinámicas; su variación depende del camino seguido por el proceso.

Cuando la transferencia de electrones es espontánea en la celda, tendremos que $E_{M_2} > E_{M_1}$ por lo que $\delta W > 0$, es decir, que se realiza trabajo eléctrico con el exterior. Si por el contrario $E_{M_2} < E_{M_1}$, el sistema no actúa espontáneamente y el trabajo eléctrico deberá ser realizado desde el exterior para que el sistema pudiera actuar.

Por otro lado, como los metales M_1 y M_2 son diferentes entre sí, la presencia de electrones en ellos establece una diferencia entre los potenciales químicos para los mismos. El resultado de ello es la generación de un trabajo de origen químico entre los dos metales que se puede traducir como:

$$\delta W' = dn_e (\mu^{M_2} - \mu^{M_1}) \quad (58)$$

El símbolo $\delta W'$ es el trabajo químico consumido por el pasaje del electrón de M_1 a M_2 . Como el trabajo que estamos considerando es el realizado por el sistema, el trabajo total para el proceso es:

$$\delta W + \delta W' = dn_e [F (E_{M_2} - E_{M_1}) - (\mu^{M_2} - \mu^{M_1})] \quad (59)$$

o como es lo mismo por la ecuación (2):

$$\delta W + \delta W' = - dn_e (\bar{\mu}^{M_2} - \bar{\mu}^{M_1}) \quad (60)$$

Cuando la transferencia de electrones ocurre entre metales idénticos, el trabajo químico deja de tener significado físico y solamente tiene importancia la componente eléctrica:

$$\delta W = dn_e F (E_{M_2} - E_{M_1}) \quad (61)$$

De acuerdo con esto, solamente consideraremos los casos en los que la celda posee terminales idénticos. Así el esquema de la misma será:

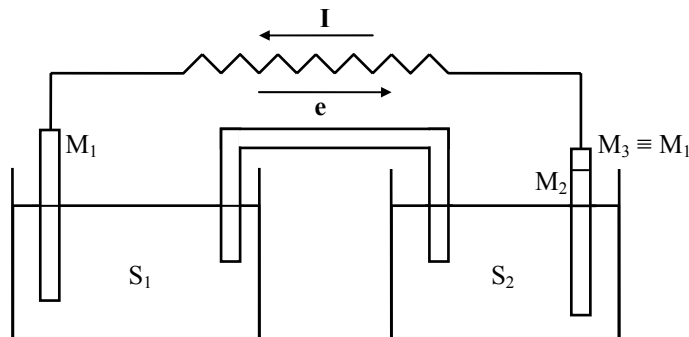


Figura 81. Esquema simplificado de un par galvánico liberado a la circulación de cargas externas bajo terminales idénticos a la resistencia externa.

4.3. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA EN CELDAS GALVÁNICAS

En un sistema cerrado, el cambio de energía interna dU para un intervalo de tiempo dt es:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (62)$$

donde δQ es el calor recibido y δW es el trabajo total realizado por el sistema.

i) En ausencia de un campo eléctrico y a presión constante el único trabajo realizado es el de expansión-compresión, es decir:

$$\delta W = p dV \quad (63)$$

donde p es la presión constante exterior que en forma cuasiestática avanza sobre el sistema o viceversa y dV es la diferencia de volúmenes al principio y final de la experiencia.

Entonces:

$$dU = \delta Q - p dV \quad (64)$$

ii) En caso de que además exista trabajo eléctrico debemos considerarlo también. Como el potencial reversible es constante, la variación en el trabajo eléctrico se va a deber solamente al transporte de cargas:

$$\delta W = p dV + dn_e F (E_{M_3} - E_{M_1}) \quad (65)$$

por lo que el cambio de energía interna será:

$$dU = \delta Q - p dV - dn_e F (E_{M_3} - E_{M_1}) \quad (66)$$

usualmente en los sistemas electroquímicos no hay cambio de volumen ya que mayormente son sistemas de interfases metal-disolución.

$$dU = \delta Q - dn_e F (E_{M_3} - E_{M_1}) \quad (67)$$

Entonces el cambio de energía interna será la contribución del calor reversiblemente intercambiado y el trabajo eléctrico realizado o consumido por el sistema de la celda galvánica.

Podemos calcular además la variación de entalpía para el sistema ($H = U + PV$):

$$dH = \delta Q + V dp - dn_e F (E_{M_3} - E_{M_1}) \quad (68)$$

la cual nos ofrece la posibilidad de calcular una propiedad termodinámica de sumo interés en Fisicoquímica de los pares galvánicos.

4.4. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA EN CELDAS GALVÁNICAS

Para una transformación reversible, la variación de entropía es:

$$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T \quad (69)$$

Sin embargo, el caso de procesos reversibles responde solamente a una ínfima parte de los sistemas electroquímicos. Un proceso se dice **reversible** desde el punto de vista termodinámico cuando es posible de inversión (en este caso de electrorreducción a electrooxidación y viceversa) sin efectos sobre el ambiente, esto es sin un trabajo diferente de cero sobre el ambiente. Por otro lado, el **corolario del segundo principio de la Termodinámica** establece que *toda transformación que ocurre espontáneamente transcurre en forma irreversible*, por lo que debemos de introducir algunas modificaciones a nuestras consideraciones.

Por el primer principio se cumple que:

$$dU = \delta Q - p dV - dn_e F (E_{M_3} - E_{M_1}) \quad (70)$$

Aplicando el segundo principio obtenemos:

$$dU = TdS - p dV - dn_e F (E_{M_3} - E_{M_1}) \quad (71)$$

Cuando el proceso no se lleva a cabo en forma reversible, el término dS tendrá el mismo valor por ser función de estado pero se cumplirá la siguiente desigualdad:

$$dS > \delta Q/T \quad (72)$$

puesto que existe un calor intercambiado en forma irreversible que supera al que ocurriría en forma reversible.

Esta variación de entropía se puede separar en dos términos, que corresponden al intercambio de calor de la celda galvánica con el ambiente, y a la irreversibilidad propia del sistema. Este último se conoce como **calor irreversiblemente producido** determinando la **producción de entropía**.

$$dS = d_{\text{rev}} S + d_{\text{irrev}} S \quad (73)$$

donde: $d_{\text{rev}} S = \delta Q_{\text{rev}}/T$ y $d_{\text{irrev}} S$ responde a la producción de entropía.

El término de la producción de entropía es la consecuencia del **calor no compensado $\delta Q'$** que es el resultado termodinámico de la irreversibilidad.

$$\delta Q' = TdS - \delta Q \quad (74)$$

por lo que:

$$d_{\text{irrev}} S = \delta Q'/T \quad (75)$$

4.4.1. PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN UN SISTEMA QUÍMICO

Si en el sistema hay variación en el número de moles de las especies que lo integran sin trabajo eléctrico se cumple la siguiente relación derivada del primer principio:

$$dU = TdS - p dV - \sum_i \mu_i dn_i \quad (76)$$

donde los términos responden a la simbología común utilizada hasta ahora.

Aplicando el primer principio tenemos:

$$\delta Q = p dV + dU \quad (77)$$

y sustituyendo por la (76):

$$\delta Q = TdS - \sum_i \mu_i dn_i \quad (78)$$

Se define como **grado de avance** ξ de una reacción química, a la variación en el número de moles de la especie considerada sobre el coeficiente estequiométrico de dicha especie ν .

$$d\xi = dn_i/\nu_i \quad (79)$$

Así la ecuación (78) la podemos escribir como:

$$\delta Q = TdS - \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (80)$$

o como es lo mismo por la (3):

$$\delta Q = TdS - \Delta G d\xi \quad (81)$$

Comparando esta ecuación con la (74) vemos que el calor no compensado $\delta Q'$ será:

$$\delta Q' = - \Delta G d\xi \quad (82)$$

y la producción de entropía correspondiente:

$$d_{\text{irrev}} S = - (\Delta G/T) d\xi \quad (83)$$

Notar que para las condiciones de equilibrio, $\Delta G = 0$, no existe producción de entropía.

4.4.2. PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN UN SISTEMA ELECTROQUÍMICO PRODUCTOR DE ENERGÍA (CELDA GALVÁNICA)

De acuerdo con el primer principio de la Termodinámica para un sistema electroquímico generador de energía, se cumple:

$$dU = \delta Q - p dV - dn_e F (E_{M_3} - E_{M_1}) \quad (84)$$

Esto es:

$$\delta Q = dU + p dV + dn_e F (E_{M_3} - E_{M_1}) \quad (85)$$

La expresión anterior la podemos reducir a la correspondiente a un sistema químico para cuando la celda se encuentra en cortocircuito, es decir, $E_{M_1} = E_{M_3}$.

$$(\delta Q)_{\text{corto circ.}} = dU + p dV = TdS - \Delta G d\xi \quad (86)$$

Fuera del cortocircuito se cumple:

$$\delta Q = (\delta Q)_{\text{corto circ.}} + dn_e F (E_{M_3} - E_{M_1}) \quad (87)$$

Por lo tanto, el calor no compensado para una celda galvánica vale ahora:

$$\delta Q' = - \Delta G d\xi - dn_e F (E_{M_3} - E_{M_1}) \quad (88)$$

o lo que es lo mismo:

$$\delta Q' = - [\Delta G/n + F (E_{M_3} - E_{M_1})] dn_e \quad (89)$$

Por otro lado, la generación de energía establece un pasaje de corriente dado por la ecuación (56):

$$\delta Q' = - [\Delta G/n + F(E_{M_3} - E_{M_1})] (I/F)dt \quad (90)$$

El calor no compensado es siempre positivo (o a lo sumo nulo para el equilibrio) siempre y cuando la reacción electroquímica en consideración sea espontánea. Para que esto ocurra, el cambio de energía libre debe ser negativo y en valor absoluto de valor significativamente mayor que la contribución eléctrica. Si el valor de la diferencia de potencial es lo suficientemente grande como para superar al cambio de energía libre químico, el proceso deja de actuar como celda galvánica y no es posible de realizar un tratamiento termodinámico. El sistema, en este caso, pasa a ser un sistema electrolítico y las consideraciones sobre el calor no compensado deben ser realizadas desde el punto de vista cinético.

El análisis de la expresión (90) nos lleva a considerar que los símbolos entre corchetes responden a un término que definimos al principio de este capítulo, la **energía libre electroquímica \bar{G}** . Entonces la ecuación (90) la podemos condensar en:

$$\delta Q' = - (\Delta \bar{G}) (I/nF) dt \quad (91)$$

Por lo tanto, el balance a considerar debe ser planteado a través de la ecuación (90) para los diferentes potenciales de operación de la celda.

4.5. RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y ELÉCTRICAS EN SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS PRODUCTORES DE ENERGÍA

Consideremos una celda galvánica como la de la Fig. 81 (pág. 192). Si la misma se descarga a través de una resistencia infinita, la corriente por el circuito será prácticamente cero. En estas condiciones, se puede decir que el proceso está operando en forma **termodinámicamente reversible**. Así la diferencia de poten-

cial de equilibrio tiene un valor que se conoce como **diferencia de potencial de equilibrio o de circuito abierto**, pues la misma tiene lugar como si el sistema estuviera en esas condiciones. Este potencial es el que se conoció hasta el año 1940 como *fem* (fuerza electromotriz), la cual no responde a ninguna fuerza puesto que es un potencial y tampoco a una situación dinámica neta (motriz) ya que el sistema se encuentra en equilibrio. Si la extensión de la reacción es lo suficientemente pequeña como para que todas las actividades permanezcan constantes, la diferencia de potencial también lo hace y a presión y temperatura constantes, se cumple que:

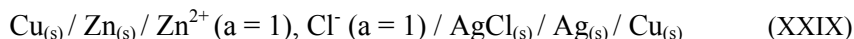
$$\Delta G = - n F E \quad (92)$$

El cambio de energía libre tiene un signo asociado con el sentido de la reacción neta de la celda galvánica. Si invertimos el sentido de la reacción cambiará el signo del ΔG .

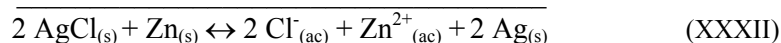
Por otra parte, un cambio infinitesimal en la diferencia de potencial de la celda es capaz de invertir el sentido de la reacción, es decir que la diferencia de potencial entre los extremos del sistema es un valor independiente del sentido de la transformación reversible. Se está relacionando una magnitud dependiente del sentido de la reacción (propiedad termodinámica energía libre) con una magnitud electrostática observable (potencial eléctrico) que no depende de la forma de operación. Se utiliza el valor del potencial de circuito abierto como índice de análisis sobre el comportamiento de una reacción. Este potencial debe asociarse a una reacción y no a una celda galvánica. Para lograr esto debemos armar una celda la cual posea un electrodo cuyo potencial sea conocido y definido como nulo, el *ENH*, y posteriormente definirnos una convención en el armado de la celda para poder considerar que el signo que surge de la misma responde a una reacción de reducción u oxidación.

Así, el electrodo que se coloca a la derecha es el que se estudia y se considera siempre con una reacción de reducción asociada, mientras que el electrodo colocado a la izquierda responde a una oxidación. Si el cambio de energía libre para el proceso es negativo significa que el proceso planteado de esa manera es el que ocurre espontáneamente. Si en cambio el proceso define una energía libre positiva implica que el planteo realizado es erróneo y las reacciones opuestas son las que podrían ocurrir.

Por ejemplo:



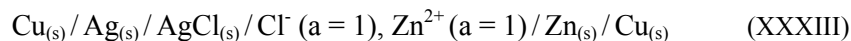
El diagrama de la celda nos lleva a las siguientes reacciones:



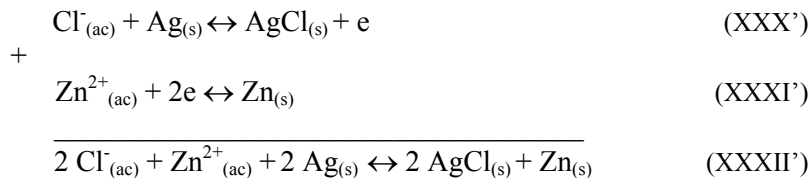
La diferencia de potencial de circuito abierto se define para el electrodo de la derecha con respecto al electrodo de la izquierda. Si el potencial obtenido es positivo (cambio de energía libre negativo) la celda armada como tal se comporta como un par galvánico, ocurriendo las reacciones en forma espontánea.

La medida del potencial de la celda (XXIX) es 0.985 V y como tal el sistema actúa espontáneamente con la reducción del cloruro de plata y la oxidación del zinc.

Si por el contrario armamos una celda de esta manera:



Las reacciones serán:



La medida del potencial de esta celda establece -0.985 V, por lo que el cambio de energía libre es positivo y la reacción química (XXXII') no ocurre.

Criterios similares pueden establecerse para otras propiedades termodinámicas como el cambio de entropía y de entalpía. Así por la primera ley de Maxwell de la Termodinámica se cumple que:

$$\Delta S = - (\partial \Delta G / \partial T)_P \quad (93)$$

por lo que utilizando la ecuación (92):

$$\Delta S = nF (\partial E / \partial T)_P \quad (94)$$

A presión y temperatura constantes, tendremos:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (95)$$

por lo que el cambio de entalpía será:

$$\Delta H = n F [T(\partial E / \partial T)_P - E] \quad (96)$$

Las ecuaciones (96), (94) y (92) también se cumplen para las condiciones normales de trabajo (standard o tipo), ΔG° , ΔH° , ΔS° y E° .

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ \quad (97)$$

$$\Delta S^\circ = nF (\partial E^\circ / \partial T)_P \quad (98)$$

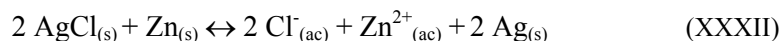
$$\Delta H^\circ = n F [T(\partial E^\circ / \partial T)_P - E^\circ] \quad (99)$$

Evidentemente el uso de la diferencia de potencial de circuito abierto nos permite balancear de alguna manera las fuerzas químicas que como consecuencia de la reacción tienden a separar cargas eléctricas dentro de la celda, dada por el cambio de energía libre de la misma.

Si la diferencia de potencial es positiva significa que existen “fuerzas no eléctricas” que tienden a hacer circular cargas positivas dentro de la celda de izquierda a derecha o cargas negativas en sentido inverso. Esta diferencia de potencial es de origen químico y cuando liberamos del equilibrio a la celda lo que se obtiene es un potencial que surge puramente por fenómenos eléctricos sobre la base de equilibrio de un fenómeno químico. La diferencia entre estos dos valores es dependiente de la corriente que circula, siendo proporcional a ésta. Si fuera del equilibrio tenemos una disminución del potencial de la celda significa que el par galvánico está operando espontáneamente. No es posible observar aumentos con respecto del valor de equilibrio en forma espontánea, si los mismos se desean se debe de suministrar energía externa desde una fuente de poder.

4.6. INTERCAMBIO DE CALOR EN PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Supongamos que la reacción:

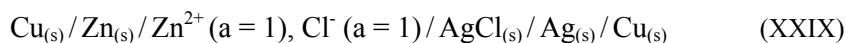


tiene lugar en forma reversible.

Tenemos dos formas de producir esta reacción; química o electroquímicamente.

En primer lugar, si se mezclan zinc y cloruro de plata en un calorímetro ideal a presión constante y temperatura ambiente, la reacción anterior tendrá lugar libremente. Supongamos por simplicidad que la misma tiene lugar en una extensión tan pequeña que las actividades de todas las especies permanecen constantes e incambiables durante la experiencia. Se encuentra que cuando todas las sustancias se hallan en sus estados tipo se libera una cantidad de calor igual a $-233 \text{ kJ (mol de Zn)}^{-1}$. Dado que estamos trabajando a presión constante el cambio de entalpía será igual a ese mismo valor.

La misma reacción puede ser obtenida cuando tenemos una celda armada con dos electrodos, uno de Zn/Zn^{2+} y otro de Ag/AgCl . Para lograr la oxidación del Zn y la reducción del AgCl debemos armar la celda de esta manera:



Supongamos que como en el caso anterior, la reacción tiene lugar en una extensión muy pequeña (colocando una resistencia externa de valor infinito) y que la misma tiene lugar junto con el resistor en un calorímetro idéntico al caso anterior. Si se evalúa el calor que evoluciona desde la celda y el resistor al ambiente se encuentra que el calor total es $-233 \text{ kJ (mol de Zn)}^{-1}$. Por lo tanto la entalpía para la reacción es la misma.

Si en cambio se colocan en dos calorímetros separados la celda y el resistor, se encuentra que la celda absorbe calor $43 \text{ kJ (mol de Zn)}^{-1}$ y que el resistor disipa $-190 \text{ kJ (mol de Zn)}^{-1}$. A medida que aumenta el valor de la resistencia externa disminuye el valor del calor absorbido por la celda y aumenta el valor absoluto del calor disipado por el resistor. En este último caso, se obtuvo una energía eléctrica la que posteriormente se puede convertir en otro tipo de formas de energía. Evidentemente, este calor disipado es un trabajo eléctrico, $W = 190 \text{ kJ (mol de Zn)}^{-1}$, o $\Delta G^{\circ} = -190 \text{ kJ (mol de Zn)}^{-1}$.

El mismo es todo trabajo eléctrico pues no existe trabajo mecánico en el sistema.

Por el contrario, el calor absorbido por la celda es un cambio de energía que aparece solamente como calor, y para el caso de una resistencia infinita el sistema se comportará reversiblemente y $Q_{\text{rev}} = 43 \text{ kJ (mol de Zn)}^{-1} = T\Delta S^\circ$, por lo que $\Delta S^\circ = 144.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

A través de la ecuación de Gibbs-Helmholtz, podremos calcular el ΔH° del proceso: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, por lo que tenemos:

$$\Delta H^\circ = -190\,000 + (298)144.3 = -233\,000 \text{ J mol}^{-1}$$

esto es, volvemos al valor inicial.

Es importante hacer notar que este tipo de consideraciones solamente son válidas cuando la extensión de la reacción es lo suficientemente pequeña como para que las actividades se mantengan constantes durante la experiencia.²

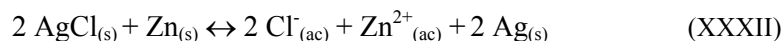
La celda como tal puede ser capaz de absorber o liberar calor dependiendo del signo de ΔS . Se absorberá calor si $\Delta G < \Delta H$ y se liberará calor si por el contrario $\Delta G > \Delta H$.

4.7. REVERSIBILIDAD, IRREVERSIBILIDAD E INVERTIBILIDAD DE REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

Se define como **reacción invertible** aquella que puede tener lugar en los dos sentidos. Por ejemplo, para el sistema:



Las reacciones espontáneas son tales que la reacción química es:



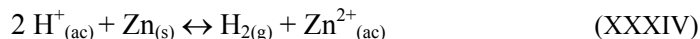
Si por el contrario la celda se arma a la inversa como vimos anteriormente, no es posible de establecer una reacción espontánea, a no ser que apliquemos una diferencia de potencial por medio de una fuente externa. Si esto último sucede podemos provocar sin problemas:



Cuando esta situación es posible, se dice que la reacción es **invertible**. Por otro lado, tomemos el diagrama siguiente de una celda:

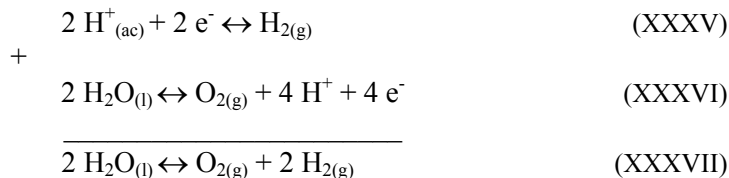


La reacción química que ocurre espontáneamente es:



2. El valor de ΔG° puede ser verificado si se conocen los valores de E° de cada una de las reacciones. Como el $E^\circ_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = -0.788 \text{ V}$ y $E^\circ_{(\text{Ag}/\text{AgCl})} = 0.222 \text{ V}$, entonces el potencial de la celda será: $E^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Ag} - \text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = 1.010 \text{ V}$. Dado que el cambio electrónico de la reacción total es 2, el ΔG° será $\Delta G^\circ = -2 F E^\circ = -194\,987 \text{ J mol}^{-1}$ que es prácticamente el valor indicado.

Sin embargo, si se aplica una diferencia de potencial, la reacción observada es:



En este caso, la reacción espontánea no se puede revertir al sentido contrario y por lo tanto se dice que la misma es **no invertible**.

Es de hacer notar que siempre existe una confusión de esta terminología con el concepto termodinámico de **reversibilidad**. Se dice que una reacción es reversible cuando la misma es posible de invertir sin dejar ningún efecto en el ambiente. Esto significa que sería posible de realizar la inversión del sentido de la reacción pero sin que resulte un trabajo no nulo con el exterior, es decir, utilizando, por ejemplo, otra sustancia reaccionante, catalizadores o fuentes externas de poder. Por lo tanto, la única manera de estar frente a una reacción reversible es mantener al sistema electroquímico en el equilibrio. Para estudiar la reversibilidad termodinámica de un sistema es necesario un instrumento de medida que no perturbe el equilibrio. Sin embargo, las condiciones experimentales de detección implican el pasaje de una intensidad de corriente, tendiendo a cero pero de valor finito para que la reacción tenga lugar. Por lo tanto, cuando una reacción electroquímica está en observación no puede estar en equilibrio.

A pesar de que la definición de reversibilidad es termodinámica, la misma lleva a consideraciones tales que obligan a que la reacción en un sentido u otro tenga lugar instantáneamente con una desviación infinitesimal de la posición de equilibrio. Esta desviación deberá provocar un pasaje neto de corriente. En este sentido, aparecen consideraciones cinéticas para el concepto que como el mismo se define termodinámicamente las debemos evaluar como probabilidad de los sucesos. Así, la probabilidad de cambio de la fuerza directriz del proceso debe ser alta así como la posibilidad de restablecer la condición de equilibrio perturbada.

Por supuesto que la reversibilidad como tal no existe, sino que es simplemente una abstracción teórica de la realidad. Todos los procesos reales ocurren a corrientes finitas, por lo que no tienen lugar con una rigurosa reversibilidad. A pesar de ello, existen algunos casos en los que se puede aplicar el principio de reversibilidad. En este caso, el tiempo de la medida juega un rol importante. Si la reacción alcanza la condición de equilibrio en un tiempo muy corto, o mejor dicho, mayor que el de medida, se puede considerar que el sistema puede trabajar bajo reversibilidad termodinámica. Esto es, un sistema puede comportarse como reversible o irreversible según las condiciones experimentales de trabajo.

4.8. EQUILIBRIO QUÍMICO Y ELECTROQUÍMICO

La condición de equilibrio de una interfase implica ausencia de fuerzas netas actuando sobre los componentes de cada una de las fases. El potencial electroquímico de la especie considerada en una fase es una medida de la energía en la misma. Una diferencia entre los potenciales electroquímicos de la misma partícula entre las dos fases produce transporte de partículas a través de la interfase hasta alcanzar el equilibrio. La **condición de equilibrio electroquímico** en la interfase será la

igualdad de dichos potenciales para cada una de las especies presentes. De la misma manera podemos establecer una condición de equilibrio para más de dos especies en una misma fase.

En todos los casos el balance a plantear será:

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i^\alpha = 0 \quad (100)$$

donde los ν_i son los números estequiométricos en la reacción electroquímica considerada, positivos para los productos y negativos para los reactivos.

Por ejemplo, para la reacción electroquímica:



el balance para el equilibrio electroquímico (circuito abierto) será:

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^D + 2 \bar{\mu}_{e^-}^M - \bar{\mu}_{\text{Zn}}^M = 0 \quad (101)$$

donde los supraíndices responden a D y M correspondientes a las fases disolución y metal respectivamente.

Pero podemos desarrollar las expresiones anteriores del potencial electroquímico a través de las ecuaciones (2) y (4) para las diferentes especies y obtener una expresión más simple para el equilibrio electroquímico:

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{o,D} + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} + 2 F \phi^D + 2 \bar{\mu}_{e^-}^{o,D} + 2 RT \ln a_{e^-} - 2 F \phi^M - \mu_{\text{Zn}}^{o,M} - RT \ln a_{\text{Zn}} = 0 \quad (102)$$

Los símbolos con supraíndice **o** responden a los potenciales químicos standard, que según el caso responderán a la especie en disolución o en la fase metálica. Como la concentración de las especies en exceso (electrón) no perciben variación en la actividad, y como también las fases puras y en exceso (zinc) tampoco permiten una variación significativa de las mismas durante la reacción, ambas se consideran bajo actividad unidad. Así:

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{o,D} + 2 \bar{\mu}_{e^-}^{o,D} - \mu_{\text{Zn}}^{o,M} + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} - 2 F (\phi^M - \phi^D) = 0 \quad (103)$$

Si consideramos además, que la ecuación (3) nos permite evaluar el cambio de energía libre químico para la interfase Zn/Zn²⁺, tendremos:

$$\Delta G^\circ + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = 2 F \Delta \phi \quad (104)$$

donde:

$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{o,D} + 2 \bar{\mu}_{e^-}^{o,D} - \mu_{\text{Zn}}^{o,M} \quad (105)$$

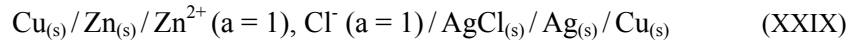
es el cambio de energía libre en el estado normal para la interfase y

$$\Delta \phi = (\phi^M - \phi^D) \quad (106)$$

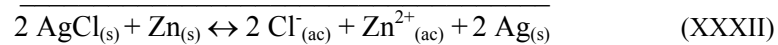
es la caída de potencial entre el metal Zn y la disolución de iones Zn²⁺.

La ecuación (104) es una ecuación similar a la de Nernst pero solamente para una interfase aislada en circuito abierto.

Si por el contrario planteamos la condición de equilibrio de la ecuación (100) para el siguiente par galvánico:



El diagrama de la celda nos lleva a las siguientes reacciones:



tendremos:

$$\bar{\mu}^D_{\text{Zn}^{2+}} + 2 \bar{\mu}^D_{\text{Cl}^-} + 2 \bar{\mu}^M_{\text{Ag}} = 2 \bar{\mu}^M_{\text{AgCl}} + \bar{\mu}^M_{\text{Zn}} \quad (107)$$

Desarrollando de la misma manera esta ecuación llegamos a:

$$\Delta G^0 + RT \ln (a_{\text{Cl}^-})^2 a_{\text{Zn}^{2+}} = 2 F (\Delta \phi^{\text{Ag}} - \Delta \phi^{\text{Zn}}) \quad (108)$$

donde ΔG^0 es el cambio de energía libre en el estado normal para la celda galvánica y $(\Delta \phi^{\text{Ag}} - \Delta \phi^{\text{Zn}})$ es la diferencia de potencial entre los terminales del electrodo de Ag/AgCl y el electrodo de Zn/Zn²⁺, es decir el potencial de la celda galvánica.

El resultado de esta condición de equilibrio planteada a través de los potenciales electroquímicos para la celda, es otra vez la ecuación de Nernst pero para una celda galvánica balanceada químicamente. Esta **condición de equilibrio** es **químic**. Por lo tanto:

$$\Delta G^0 + RT \ln (a_{\text{Cl}^-})^2 a_{\text{Zn}^{2+}} = 2 F E \quad (109)$$

En resumen, la condición de equilibrio electroquímico se aplica a una interfase aislada (circuito abierto) y la de equilibrio químico a una celda galvánica en circuito abierto.

QUÍMICA COLOIDAL Y FENÓMENOS ELECTROCINÉTICOS

1. COLOIDOQUÍMICA

EL PROBLEMA EN LA DEFINICIÓN DE UN COLOIDE ES UN TEMA DE INTERÉS desde principios del siglo XX. Cuando definimos una *interfase* como la reunión de dos o más fases, nunca se estableció una cota inferior o superior en sus dimensiones, simplemente propusimos esa definición. La pregunta que surge es si las propiedades de una interfase electrificada cambian o no al modificarse las dimensiones de las fases que la componen.

Para entender la fenomenología que viene pongamos un ejemplo. Si un metal como mercurio se encuentra en contacto con agua pura, el mismo tendrá una forma esférica a consecuencia de su naturaleza física y de la tensión superficial que ejerce sobre el agua. Por otro lado, el radio de la esfera de mercurio será mucho más grande que el espesor de la doble capa, κ^{-1} , formada al poner en contacto el metal con el solvente puro. Estas esferas solamente caen al fondo de la vasija sin ninguna interacción con el solvente; no hay reacción. ¿Qué sucede si ahora disminuimos el radio de esas esferas hasta prácticamente llegar a las dimensiones del espesor de la doble capa?. Debemos tener cuidado con nuestras conclusiones. Es bien sabido por los ingenieros que un escalado dinámico (hacia arriba o abajo) generalmente resulta en cambios drásticos de los resultados experimentales. Supongamos que se llega a dimensiones tales que las esferas alcanzan los 10000 Å, es decir, a dimensiones menores o iguales a la longitud de onda usada en los microscopios comunes. Estas partículas comienzan a exhibir un comportamiento conocido como **estado coloidal**. Este nuevo estado es un compromiso entre el comportamiento netamente microscópico (10 Å para abajo) y el macroscópico (por encima de 100000 Å). En este estado de la materia las partículas son demasiado grandes para ser descritas como átomos o iones, y demasiado pequeñas para revelar propiedades como fenómenos de convección en su transporte.

¿Cómo podemos saber si estamos en presencia de un estado coloidal?. Simplemente estudiando sus propiedades. La Química Coloidal es la que estudia la naturaleza de los coloides a través de las interfases que los definen. La Coloidoquímica es entonces Electroquímica.

Cuanto más pequeña es la dimensión de la partícula, es más susceptible de ser tratada microscópicamente y su movimiento puede ser fácilmente descrito por la mecánica estadística. El movimiento térmico al azar surge como consecuencia de las colisiones de las partículas entre sí y con el solvente. Estos movimientos térmicos poseen leyes definidas. Lamentablemente, para el caso de los coloides, debido a sus grandes dimensiones, la transferencia de momento mecánico (o cantidad de movimiento) se ve compensado por sus grandes masas cancelándose las componentes vectoriales en el tiempo. Hay otras fuerzas de mayor magnitud que las gobiernan y las debemos considerar en este capítulo, sobre todo en el movimiento de las partículas bajo un campo eléctrico, pues es un caso de amplia aplicación en Bioquímica. Muchos aspectos de la Química Coloidal tienen que ver con lo que sucede cuando dos coloides colisionan en el curso de su trayecto. El caso de mayor interés es la estabilidad del medio sanguíneo donde la Coloidoquímica determina las condiciones para que las partículas que lo componen (eritrocitos, leucocitos, etc.) se puedan mantener estables evitando su agregado y posterior separación del plasma (coagulación). Esto queda prácticamente determinado por el valor del *potencial de la capa difusa* del coloide o *potencial zeta* como veremos posteriormente.

1.1. LA NATURALEZA COLOIDAL

El estudio de los sistemas coloidales puede ser realizado desde el punto de vista macroscópico o por estudios interfaciales. Desde el primer punto de vista los primeros estudios fueron realizados por Langmuir en 1917 y posteriormente con aportes de Donnan. Si bien la mayoría de los sistemas coloidales son muy diferentes entre sí, la aproximación interfacial es la más apropiada para comprender la naturaleza de los mismos. Como ejemplos de sistemas interfaciales susceptibles de poseer coloides o transformarse en los mismos, podemos citar a la interfase gas o vapor/líquido (burbujas con detergencias), líquido/líquido (fases inmiscibles aceite y agua o nitrobenzeno/electrolitos) y sólido/líquido (condensaciones poliméricas/compuestos orgánicos).

La Fig. 82 (pág. siguiente) muestra un coloide típico de hidróxido férrico, cuyos iones hidroxilo estequiométricos definen un lugar geométrico conocido como *IHP* (Inner Helmholtz Plane), esto es, iones adsorbidos por contacto al ión central, luego la primera esfera constituida por moléculas de agua y finalmente la segunda esfera de solvatación, delimitando el *OHP* (Outer Helmholtz Plane) con moléculas de agua e iones hidroxilo en exceso. Debido a la naturaleza del compuesto numerosas hidrólisis son posibles definiendo una carga neta diferente según el pH de la solución. Por simplicidad tomaremos el pH levemente ácido para evitar una hidrólisis avanzada del mismo. La carga neta en este tipo de hidróxidos generalmente resulta negativa debido al exceso de iones hidroxilo atrapados en el trayecto del coloide y no por el pH de la solución. Éstos se suelen “alojar” en la segunda esfera de coordinación, estableciendo una densidad de carga negativa y fraccionaria ya que la misma no responde a la estequiometría del compuesto.

1.2. SOLUCIONES COLOIDALES

Una propiedad de sumo interés que debe ser evaluada en el estudio de una interfase (sea de la naturaleza que sea) es la *tensión superficial*. Esta propiedad fue comentada en el capítulo 2 de este libro y para el caso de los procesos electroquímicos (adsorciones y reacciones) demostramos que además dependía del potencial eléctrico.

La *tensión superficial* en un electrodo (o superficie) fue definida anteriormente por lo que no volveremos sobre la misma. Para el caso que nos compete en este ca-

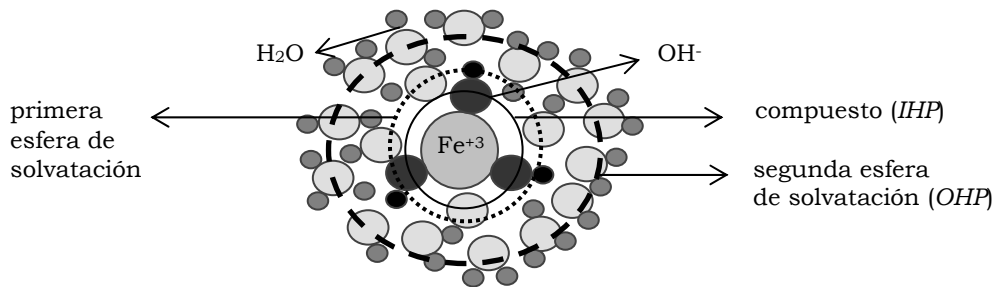


Figura 82. Esquema simplificado de un coloide de hidróxido de hierro (+3). La esfera central representa al ión férrico, las tres esferas más oscuras a los iones hidroxilo y el resto son moléculas de agua. Se indican en circunferencias continua, punteada y rayada las proyecciones planas de las esferas correspondientes al *IHP* y primera esfera de solvatación (solvente interactuando con la primera esfera) y el elipsoide del *OHP* (segunda de solvatación) para el coloide, respectivamente.

pítulo, lo haremos para el efecto de *tensión interfacial* entre las dos superficies coloidales en contacto o un coloide en un medio continuo.

La *tensión interfacial* es la fuerza que actúa en una unidad de longitud de partícula en contra del aumento del área de la misma por efecto de contacto con la otra o con el medio en cuestión. A partir de la ley de la tensión superficial de Laplace es posible obtener la magnitud de la fuerza correspondiente y evaluar las características interfaciales de la partícula.

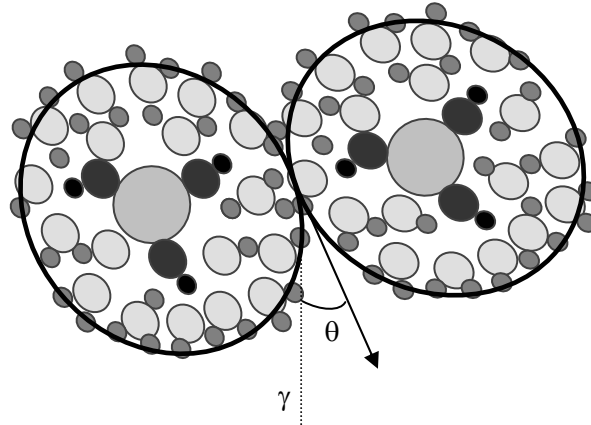


Figura 83. Esquema simplificado de dos coloides de hidróxido de hierro (+3) interactuando a nivel de sus *OHP*. La tensión superficial entre ambos está dada por el símbolo γ y el ángulo de contacto se simboliza como θ .

La región de la interfase donde se produce el fenómeno de tensión interfacial es muy pequeña, siendo de 0.3 nm para la interfase coloide-coloide.

Una situación similar, pero quizás más simplificada, la podemos encontrar para el caso del estudio de la tensión superficial originada por la interacción de un coloide en un medio líquido. En este caso, Gibbs y Donnan interpretaron la situación con el modelo propuesto por Langmuir para la adsorción más simple posible (sin in-

teracciones laterales o sitios preferenciales). En este caso, se podía estudiar la situación fácilmente a través de las isotermas de adsorción de Gibbs, teniendo la salvedad de las consideraciones pertinentes a ese caso, es decir que el proceso en cuestión no sea una adsorción verdadera sino los primeros estadios de una *solución coloidal*. Tomando las consideraciones realizadas en el capítulo 2 de este libro para la tensión superficial, podemos llegar a la expresión general:

$$d\gamma = -(S/A) dT + h dp - \Gamma_{\text{col}} d\mu_{\text{col}} - \Gamma_{\text{solv}} d\mu_{\text{solv}} \quad (1)$$

donde S es la entropía del sistema (coloide y solvente), A es el área de contacto del coloide con el líquido, h es la longitud del segmento de recta de contacto, p y T son la presión parcial y la temperatura absoluta, Γ_i es el exceso superficial del coloide o el solvente generados en el líquido, y μ_i el potencial químico del coloide o el solvente en el mismo líquido.

La expresión (1), **isoterma de Gibbs**, la podemos llevar a nuestro caso en el que se trabaja a presión y temperatura constantes, por lo que la misma se reduce a:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2)$$

es decir:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d(\ln a_i^o) \quad (3)$$

En medios diluidos, la actividad de la especie se aproxima a la concentración, por lo que:

$$d\gamma = -\sum_i (\Gamma_i / C_i^o) dC_i^o \quad (4)$$

De la ecuación anterior se puede concluir que cuando el exceso superficial y la concentración en el seno de la solución coinciden, no existe tensión superficial a presión y temperatura constantes. Este sería el caso de una solución coloidal extremadamente diluida.

Generalmente las especies coloidales son cargadas, por lo que los potenciales químicos son en realidad electroquímicos. Trabajando a temperatura y presión constantes se cumplirá:

$$A d\gamma + \sum_i n_i d\bar{\mu}_i = 0 \quad (5)$$

Desarrollando el potencial electroquímico de la especie coloidal y considerando que para el medio líquido no tenemos componente eléctrica neta, se llega a:

$$d\gamma = -(q_{\text{col}}/A) d\zeta - \Gamma_{\text{solv}} d\mu_{\text{solv}} \quad (6)$$

donde q_{col} es la carga neta en exceso del coloide, y ζ es el potencial entre el *OHP* y la solución conocido como **potencial zeta o de la capa difusa**.

Como se considera que la solución es eléctricamente neutra, la densidad de carga en el coloide será la suma de las densidades de carga en exceso a lo largo de toda la solución en contacto con el mismo.

Simbolizando a la relación carga/área de la sección del coloide como σ_{col} (densidad superficial de carga), tendremos la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\text{col}} = -(\partial\gamma / \partial\zeta)_{p,T,\mu_i} \quad (7)$$

El estudio de las variaciones de carga en el coloide (de valores fraccionarios o enteros) surge de la dependencia de la tensión superficial con el *potencial zeta*. Este potencial es el de la capa difusa, el cual se encuentra sumamente influenciado por las condiciones experimentales de trabajo y las características intrínsecas del coloide.

Si se estudia la dependencia de γ con ζ , veremos que el comportamiento es cuasi-parabólico y asimétrico con un máximo similar al de las curvas electrocapilares. El máximo de la curva es el valor de potencial en el que la densidad de carga en el coloide es nula. A este potencial se lo conoce como **potencial electroforético** y es una propiedad característica del coloide en el líquido. El mismo depende de la naturaleza de la solución (disolvente, soluto, etc.), concentración del coloide, temperatura y presión.

1.3. DESCRIPCIÓN DE LAS SOLUCIONES COLOIDALES

Debye y Hückel formularon un modelo muy simple para describir la distribución temporal iónica en las disoluciones diluidas de electrolitos. Este tipo de distribuciones fue posteriormente extrapolado al caso de las soluciones coloidales. En ella se considera que la solución está formada por complejas estructuras de coloides solvatados rodeada de varias esferas del solvente. Del mismo modo que para el caso de los electrolitos, el primer paso de la aproximación de Debye-Hückel es escoger arbitrariamente cualquier coloide del conjunto y llamarle **coloide de referencia** o **central**. Es el único coloide en el que se considera la existencia de una carga discreta (pero repartida entre todo su extenso volumen). En la teoría clásica, las moléculas del solvente se consideran como un medio dieléctrico continuo, y los otros coloides de la disolución (todos excepto el central) no se consideran individualmente sino que sus cargas se funden en una distribución espacial continua de carga.

Si el coloide central es, por ejemplo, negativo, éste ejercerá atracción eléctrica sobre los coloides positivos. Por lo tanto, en torno a un coloide negativo habrá mayor concentración de positivos que de negativos y la densidad volumétrica de carga neta será $\rho \neq 0$. Al mismo tiempo, las fuerzas térmicas de carácter estadístico están impulsando a los coloides en todas direcciones para lograr la electroneutralidad. De este modo, la media en el tiempo de las fuerzas térmicas que tienden al desorden, es un exceso local de carga positiva cerca de un coloide negativo y viceversa.

El coloide central está rodeado de una atmósfera formada por coloides o subpartículas de ambos signos. En un instante cualquiera puede tener un exceso de carga de signo alternante, pero como media en el tiempo tiene carga igual y opuesta a la del coloide central.

Contrariamente a la teoría de Debye y Hückel, las fuerzas de interacción coulombianas entre coloides rinden expresiones para el potencial eléctrico (ψ) y la distribución espacial de densidad de carga (ρ) en función de la distancia (r) al centro del coloide central. Para ello se debe resolver la ecuación de Poisson para el dieléctrico. De la resolución de la misma (ver 1.2.) se obtiene el potencial eléctrico y la densidad volumétrica de carga para el coloide.

$$\psi = \frac{Z_i e}{\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{r} \exp(-\kappa r) \quad (8)$$

$$\rho = -\frac{Z_i e \kappa^2}{4\pi} \frac{1}{r} \exp(-\kappa r) \quad (9)$$

donde Z_i es la carga del coloide central, e es la carga elemental, ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío, ϵ es constante dieléctrica del disolvente y r es la distancia medida desde el centro del coloide al infinito (seno de la solución coloidal).

Esa distancia r debe ser corregida de acuerdo con el espesor de la capa difusa del coloide, esto es, el radio real del coloide con su *OHP* que considera la nube que lo rodea. Esta corrección hace llevar a que la distancia sea la diferencia entre r y cierto valor que calcularemos más adelante.

1.4. LA ESTABILIDAD DE LAS SOLUCIONES COLOIDALES

Para estudiar la estabilidad de una solución coloidal debemos estudiar lo que sucede con las regiones de las capas difusas que rodean a los mismos. Si consideramos por simplicidad una solución diluida, las capas difusas de los coloides estarán formadas según lo explicado en el apartado 1.1. Entonces, las capas difusas de dos (o más) coloides en contacto tendrán el mismo exceso de carga y de idéntico signo. De acuerdo con esto se observará una repulsión culombiana, cuya magnitud dependerá de la distancia r del centro del coloide al centro del otro inmediato. En el **Apéndice** de este capítulo se demuestran las ecuaciones (8) y (9) de forma de poder comprender mejor el tratamiento siguiente.

Si bien el tratamiento matemático fue bastante simplificado en el Apéndice, esto es necesario para otorgar un significado físico a nuestro modelo simple. El modelo establece un coloide de referencia rodeado de una nube o capa difusa a una distancia dada todavía no conocida. Para poder mantener la electroneutralidad de la solución coloidal debemos cumplir con la relación:

$$\sum_i Z_i n_i^0 e = Z_{\text{coloide}} e n_{\text{coloide}}^0 + Z_{\text{nube}} e n_{\text{nube}}^0 = 0 \quad (10)$$

Debido a ello debemos calcular la carga neta en cada punto. Volvemos a tomar por simplicidad que tenemos un coloide puntiforme rodeado de un casquete esférico de área $4\pi r^2$. El potencial y la carga correspondiente a la distancia de equilibrio medida desde el centro del coloide de referencia, son magnitudes interesantes de evaluar para poder discutir sobre la estabilidad de los coloides en solución.

$$q_{\text{nube}} = \int_{r=0}^{r \rightarrow \infty} \rho_r 4\pi r^2 dr \quad (11)$$

Sustituyendo por la expresión de ρ en (9) tendremos:

$$q_{\text{nube}} = \int_{r=0}^{r \rightarrow \infty} -\frac{Z_i e \kappa^2}{4\pi r} \exp(-\kappa r) 4\pi r^2 dr = -Z_i e \int_{r=0}^{r \rightarrow \infty} \kappa r \exp(-\kappa r) d(\kappa r) \quad (12)$$

La integración de la expresión (12) puede ser realizada por partes para encontrar a la función primitiva correspondiente. Dado que la integral entre cero y más infinito es igual a la unidad, obtenemos:

$$q_{\text{nube}} = -Z_i e \quad (13)$$

Esto significa que a cierta distancia la carga neta de la capa difusa será igual a la que tiene el coloide. Nos queda por calcular el potencial electrostático para la nube y la distancia en la que es posible obtener esa “contracarga” para el coloide.

Como ya sabemos que el potencial eléctrico de la nube responde a la expresión

$$\Psi_{\text{nube}} = \frac{q_{\text{nube}}}{\epsilon\epsilon_0 r_{\text{nube}}} = -\frac{Z_i e}{\epsilon\epsilon_0 r_{\text{nube}}} \quad (14)$$

solamente debemos evaluar la distancia en la que la nube adquiere la “contracarga” del coloide.

$$dq_{\text{nube}} = \rho_r 4\pi r^2 dr \quad (15)$$

Podemos considerar que la variación de la carga de la nube con la distancia del centro del coloide adquiere su valor máximo cuando se alcanza la carga que contrarresta la del propio coloide. Por lo tanto, si tomamos la derivada de la (15) y se sustituye por la expresión de ρ_r , encontramos que:

$$\frac{dq_{\text{nube}}}{dr} = -Z_i e \kappa^2 r \exp(-\kappa r) = 0 \quad (16)$$

Entonces, derivando la carga de la nube para encontrar su valor de distancia de equilibrio:

$$\frac{-d[Z_i e \kappa^2 r \exp(-\kappa r)]}{dr} = -Z_i e \kappa^2 [\exp(-\kappa r) - r \kappa \exp(-\kappa r)] = 0 \quad (17)$$

Esta condición se alcanza para $r = \kappa^{-1}$. Si se estudia la carga contenida en un casquete esférico de espesor δr a una distancia r respecto del coloide central, se encuentra que ésta varía estableciendo un máximo de carga a una distancia κ^{-1} del coloide central.

Si se calcula el valor de este espesor por medio de las ecuaciones de Poisson, se obtiene la siguiente expresión:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{4\pi \sum_j n_j^0 e^2 Z_j^2} \right)^{1/2} \quad (18)$$

donde k es la constante de Boltzmann (R/N_A), T es la temperatura absoluta, n_j^0 es el número volumétrico de partículas j de carga Z_j lejos del coloide central i .

Debido a las particularidades anteriores, κ^{-1} se conoce como *radio de la capa difusa* o *longitud recíproca de Debye-Hückel* para un coloide. Como se deduce de la expresión matemática de κ^{-1} (ecuación 18), al disminuir la concentración del coloide la nube se extiende aumentando el valor de κ^{-1} .

Dado que ya conocemos más acerca de los coloides, debemos estudiar qué es lo que sucede con la estabilidad de los mismos. Cuando dos coloides se aproximan, según las cargas que contengan podremos encontrar un fenómeno de repulsión o de atracción. Si tenemos una solución con un solo tipo de coloide, el fenómeno esperado es de repulsión, ya que los dos estarán igualmente cargados. Esta energía (o potencial eléctrico) de repulsión, depende de la forma indicada en la ecuación (8).

$$\psi = \frac{Z_i e}{\epsilon \epsilon_0 r} \exp(-\kappa r) = \psi_0 \exp(-\kappa r) \quad (19)$$

Lo que se está planteando en estos momentos es que la estabilidad de los coloides depende del resultado de la interacción de sus doble-capas eléctricas. Pero debemos además, recordar que los coloides no son solamente capas difusas, sino que también sus centros tienen importancias, o sea, iones metálicos, o metales, o compuestos orgánicos, etc. La interacción entre cada uno de esos centros es también para considerar. Consideraremos por simplicidad que tenemos un ión metálico central para la formación del coloide con una capa difusa. La interacción de capas difusas se da por el cálculo de la energía eléctrica a partir del potencial electrostático dado por la ecuación (19), mientras que los centros o iones metálicos (en este caso) interactúan por *fuerzas de atracción de van der Waals* (capítulo 2) y *de repulsión o dispersión* entre las capas electrónicas.

Las *fuerzas de van der Waals* para el caso de nuestros iones centrales, corresponderían solamente a las leyes *de Keeson* (interacción directa entre dos especies con separaciones de carga) y *de Debye* (interacción directa entre una especie, por ejemplo, una capa difusa de moléculas grandes con el ión central). Ambas fuerzas definen una energía de atracción que depende de la inversa de la sexta potencia de la distancia entre las especies interactuantes.

Por otro lado, las energías de repulsión de las capas electrónicas dependen de la inversa de la doceava potencia de la distancia entre las capas.

En resumen, podemos establecer la siguiente ecuación de balance energético para estudiar la estabilidad de un coloide:

$$E_{\text{Total}} = \frac{Z_i^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 r} \exp(-\kappa r) - A_{\text{Keeson}}/r^6 - A_{\text{Debye}}/r^6 + B_{\text{elec}}/r^{12} \quad (20)$$

o en forma simplificada:

$$E_{\text{Total}} = \psi_0 \exp(-\kappa r) - A/r^6 + B/r^{12} \quad (21)$$

De forma de aclarar esta compleja situación, preferimos mostrar las dependencias de las componentes energéticas en un diagrama de energía.

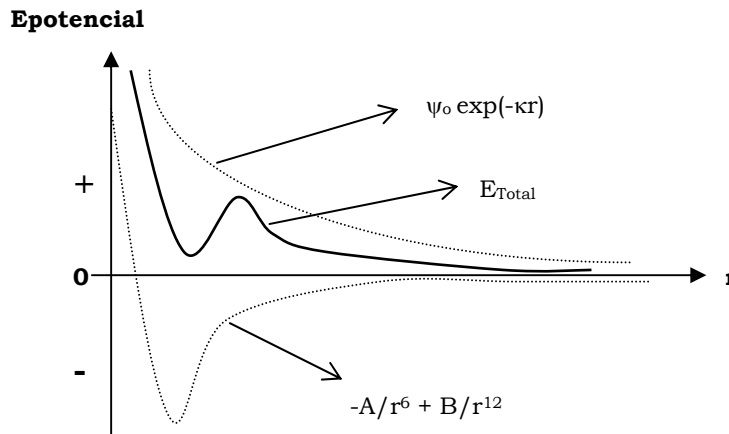


Figura 84. Diagrama de energía potencial con las dos componentes principales, $\psi_0 \exp(-\kappa r)$ y $-A/r^6 + B/r^{12}$.

La información que se obtiene del diagrama explica lo que sucede cuando dos coloides del mismo tipo se encuentran. La energía potencial total o resultante, indicada en la Fig. 84 en línea gruesa, muestra un valor máximo y uno mínimo pero por encima del cero energético. Esto significa que la energía electrostática repulsiva es dominante del proceso, o dicho en otras palabras, los dos coloides no se *agregan* (se repelen). Si observamos la forma del gráfico debemos hacer predominar las componentes de van der Waals por encima de las de repulsión coloidales. En los capítulos anteriores hemos descrito que la estructura y propiedades de una interfase electrificada (en este caso de un coloide) depende en mayor medida de la composición y concentración del electrolito o solución. Si volvemos a la expresión (18):

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\text{cte}}{\sum_j n_j^0 Z_j^2 e^2} \right)^{1/2} \quad (18')$$

veremos que cuanto más concentrada es la solución en los otros componentes (por ejemplo, en un electrolito soporte), menor será el espesor de la capa difusa para el coloide. ¿Qué efecto trae esto para la forma del gráfico de energía potencial? El resultado es una modificación de ambas curvas debido a una caída más abrupta del potencial $\psi_o' = Z_i e / \epsilon' \epsilon_0 r$, ya que la constante dieléctrica ϵ' aumenta considerablemente. Por otro lado, el potencial ψ' cae más abruptamente debido a que el valor de κ' también es mucho más grande (ecuación 18'). Por otro lado, la presencia de una mayor cantidad de iones comienza a poblar el *IHP* permitiendo el contacto de los centros de los coloides (iones o átomos metálicos) provocando una gran caída de potencial. La Fig. 85 muestra esta nueva situación.

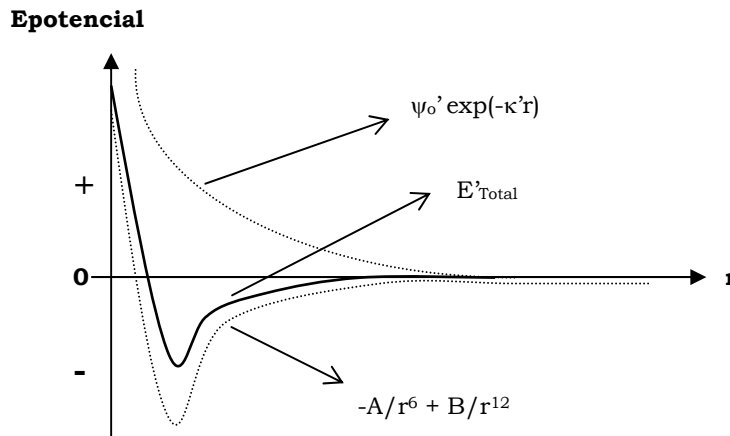


Figura 85. Diagrama de energía potencial modificado por una alta concentración de electrolito soporte con las dos componentes principales, $\psi_o' \exp(-\kappa^2 r)$ y $-A/r^6 + B/r^{12}$.

Cuando dos coloides logran agregarse, el proceso puede continuar hasta que el estado coloidal se pierde por completo. Este proceso se conoce como *coagulación* o *floculación*. La floculación del sistema coloidal es un proceso irreversible, más aún cuando el electrolito ha sido altamente incrementado en concentración.

Otra forma de lograr este proceso de floculación es aumentando la presencia de iones adsorbibles específicamente, sin incrementar la concentración total de la solución. Estos iones son los que se adsorben a la superficie del átomo o ión central con una fuerza superior a la dada por las leyes de la Electroestática, por la presencia de afinidades químicas. En algunos casos prácticamente se forman enlaces químicos covalentes como en el ión yoduro, o adsorciones muy fuertes como en el caso del ión fosfato y sulfato. El efecto es otra vez una población importante del *IHP*, reduciéndose significativamente el valor de ψ_0 sin cambiar la concentración del seno de la solución. La Fig. 86 muestra esta nueva situación.

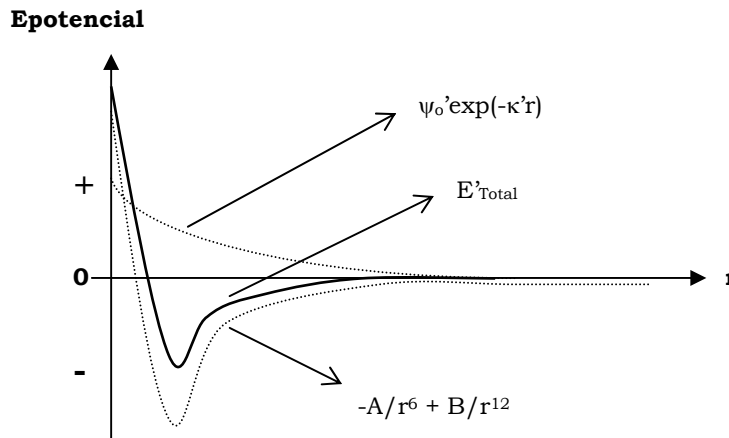


Figura 86. Diagrama de energía potencial modificado por la presencia de iones específicamente adsorbibles con $\psi_0 \exp(-\kappa r)$ y $-A/r^6 + B/r^{12}$.

La esencia de la naturaleza coloidal, es que las interacciones de las capas difusas son tan significativas como las propias del seno de la solución. Dicho de otra manera, las interacciones superficiales y volumétricas son igualmente importantes.

Dos situaciones debemos distinguir. Supongamos que tenemos un coloide constituido por un ión metálico o un metal rodeado de esferas de solvatación con iones adsorbidos como los indicados hasta ahora. Los mismos poseen la posibilidades de moverse y reagruparse en todas las dimensiones espaciales posibles sin ninguna restricción. El movimiento del coloide está regido por las leyes de la termodinámica estadística (clásica) o movimiento browniano. La solución coloidal se la llama **suspensión coloidal**. Las partículas agregadas adquieren una distribución discreta en un medio que se considera continuo. A esta *suspensión* se la llama **sol**. También se pueden tener casos en los que las partículas se mueven solamente a lo largo de dos dimensiones provocando especies de distribución discreta en forma de segmentos de recta con cierto espesor.

Por otro lado, supongamos que ahora en lugar de tener una distribución discontinua de partículas en una fase continua (partículas separadas), tenemos una distribución casi homogénea (matriz continua) con poros de muy finas dimensiones que se mueven a lo largo de la misma. Esta "masa porosa" se conoce como **gel**. En este caso las interacciones entre las partículas, o mejor dicho, entre los poros, dependen altamente de las interacciones de sus doble capas.

El caso de *soles* y *geles* es sumamente importante en Bioquímica y Biología. Una célula viviente está separada del medio extracelular por medio de una membrana

que es un *gel*, y dentro de la célula encontramos una *suspensión coloidal*. En el caso de la formación de los coágulos de sangre, la situación es típicamente la indicada por nosotros aquí. Si se coloca una *suspensión coloidal* de sangre en una celda electroquímica, se podrá encontrar un potencial adecuado para su *coagulación*. El conocimiento del potencial de la capa difusa ζ , permite el control de la actividad bioquímica del medio. Esto trae la consecuencia inmediata de poder controlar la trombosis.

Algunas *suspensiones coloidales* requieren de un agente externo o interno para mantener la situación de ese estado de la materia. Un ejemplo típico es el de las espumas. Los principales agentes espumosos incluyen los jabones, algunas proteínas y saponinas. El requerimiento para mantener una espuma estable, es que las burbujas formadas se encuentren protegidas mecánicamente de agentes externos indeseados como golpes o vibraciones no periódicas. Una de las dos condiciones principales para mantener la suspensión estable, es la disminución de la tensión superficial en la burbuja por adsorción de especies espumantes. La otra condición, quizás más importante, es que el agente estabilizante adicionado para estos fines forme una película estable mecánicamente.

Los agregados en las *suspensiones coloidales* de jabones se conocen comúnmente como **miscelas**. Algunas *miscelas* son iónicas y otras neutras, pero en general las estables son las iónicas, puesto que los iones que rodean a los jabones son los que estabilizan a la *miscela*. La *miscela iónica* de un jabón está constituida por iones de cadenas de parafinas de geometría elipsoidal con sus grupos polares orientados hacia la solución acuosa. El origen de esa distribución surge de que la parte más polar de la *miscela* es atraída por la solución acuosa, haciendo que la parte hidrocarbonada quede encerrada dentro de la misma. No cualquier concentración de *miscela* en la suspensión coloidal es posible obtener en forma estable. Un número de 50 agregados (moléculas) de *miscelas* en condiciones experimentales simples como un pH levemente alcalino, es un número crítico para su concentración. Esto hace que el peso molecular obtenido sea mayor o igual a 15000.

Si a un agregado de *miscelas* se le agrega ese tercer agente estabilizante, podemos tener diferentes resultados si es que estamos en presencia de espumas o no. Si tenemos una espuma, la situación siempre es muy compleja y en general se puede decir que la presencia de oleato o estearato de sodio (sales de ácidos grasos) forman una película casi plástica en las burbujas que forman la espuma. La adición de proteínas como tercer agente estabilizante también da buenos resultados, pues se forman películas adherentes y sólidas en las burbujas de la espuma. No obstante, la incorporación de iones específicamente adsorbibles pueden fácilmente destruir la espuma y provocar la llamada *desnaturalización superficial*. En resumen, la forma de estabilizar una espuma es la consecuencia de estabilizar a las burbujas de las espumas, esto es, estudiando la tensión superficial de las mismas.

Otra situación interesante sobre la necesidad de agregar un tercer elemento como estabilizante, es en la formación de una **emulsión**. Cuando dos líquidos inmiscibles se ponen en contacto entre sí, no sucede nada. Si los mismos son agitados por un tiempo considerable se produce una emulsión de uno sobre el otro, es decir que aparecen una serie de gotas de un líquido finamente repartidas en un todo del otro líquido. Un ejemplo típico es la formación de finas gotas de aceite en agua. Se forma la interfase gota de aceite en agua. La inestabilidad finalmente gobierna el proceso y ambos líquidos se vuelven a separar. La energía residente en la interfase aceite/agua (proveniente del agente mecánico mezclante) es la que permite luego la ruptura de la *emulsión*. Esto se debe al hecho resultante del proceso que es el enorme aumento del área interfacial luego de la emulsificación. Este tipo de emulsiones ya no son suspensiones coloidales sino dispersiones. Una **dispersión** es una solución de emulsiones. No es una solución verdadera pero tampoco es una suspensión. Los agentes que son capaces de estabilizar a las *dispersiones* son diferen-

tes según el tipo de *emulsión*. Generalmente son aceites en muy baja concentración (0.10%) los cuales son adicionados en forma de *soles* acuosos. Si la *emulsión* es de aceite en agua, la *dispersión* será estable en presencia de ácidos grasos de alto peso molecular o agentes detergentes como sales de amonio cuaternarias o de piridonio, sulfatos de parafina de alto peso y ácidos sulfónicos. También algunos *soles* como gomas y *geles* como gelatina y agar-agar se pueden usar para estabilizar las emulsiones de aceite en agua. Por otro lado, si la *emulsión* es de agua en aceite los jabones de cationes bi o tri-valentes son buenos agentes de estabilización. Del mismo modo, agentes sólidos también estabilizan a estas *emulsiones* como carbón vegetal y alúmina hidratada. En resumen, la forma de estabilización de las *emulsiones* radica principalmente en el estudio de la tensión superficial originada en las gotas formadas.

2. FENÓMENOS ELECTROKINÉTICOS

En el capítulo 2 de *doble capa electroquímica* tratábamos a la interfase como a una entidad estática, estableciendo que la variación de sus propiedades a lo largo del tiempo produciría efectos definitivos en la cinética electroquímica. Sin embargo, cuando una de las fases se pone en movimiento con respecto a la otra, se producen interesantes fenómenos que se conocen como **fenómenos electrocinéticos**.

Ilustraremos en forma descriptiva los *fenómenos electrocinéticos* más importantes que tienen lugar con aplicaciones: *electroforesis*, *electroósmosis*, *potencial de sedimentación* y *potencial de flujo*. Estos fenómenos se conocen en la práctica como los cuatro *procesos unitarios* de la Electroquímica.

2.1. ELECTROFORESIS Y TRANSPORTE DE COLOIDES

2.1.1. FUNDAMENTOS DE LA ELECTROFORESIS

Consideremos una solución que contiene partículas coloidales, la cual es sometida a la acción de un campo eléctrico exterior que provoca el movimiento por migración de los coloides respecto de un líquido (medio) inmóvil. Se denomina *electroforesis* al movimiento de los coloides respecto de una solución estática.

La carga en la capa difusa en torno a la partícula coloidal que se mueve en un campo eléctrico, presenta las mismas propiedades que la nube iónica en torno a un ión que se desplaza. Por un lado trata de desplazarse con la partícula coloidal a la que está unida, y por otro se encuentra influenciada por el campo eléctrico que la “empuja” al sentido opuesto. El resultado es un coloide que vence o no el movimiento de la nube iónica, según el tamaño relativo y la densidad de carga entre uno y otro. El movimiento de un coloide con su capa difusa a través de un medio estático, es posible siempre y cuando el coloide vaya abandonando la nube primera y en su trayecto vaya regenerando una nueva, esto es, abandonando parte de la misma por detrás y regenerándola en su parte anterior mientras se desplaza. Los iones de la capa difusa muestran tendencia a desplazarse en sentido opuesto al movimiento de las partículas coloidales y esto tiene a su vez efecto en el mismo coloide. Así se produce un impedimento en el movimiento del coloide afectándose su movilidad efectiva.

Es importante tener una medida cuantitativa de dicho proceso. Para ello consideremos los procesos que tienen lugar antes de la aplicación del campo eléctrico a nuestra solución coloidal. En el transcurso de los procesos de difusión los coloides ejecutan complejos “arranques”, colisiones, aceleraciones, “detenciones”, etc., que se conocen abreviadamente como *desplazamientos al azar*.

El estudio realizado en 1924 a partir de la teoría de la capa difusa por Debye y Hückel, es válido para analizar las propiedades de equilibrio de las disoluciones, ya que las fuerzas que actúan sobre el coloide central están dirigidas en todo el espa-

cio. El resultado es solo un movimiento al azar de los coloides descrito por las leyes de la Termodinámica Estadística, cuya distancia media recorrida en el tiempo es cero. Sin embargo, se requiere un nuevo tratamiento para el estudio de las capas difusas en torno a coloides en movimiento. Al igual que para los iones, se deben considerar dos efectos originados en la interacción entre un coloide y su capa difusa; el *efecto de relajación* y el *efecto electroforético*. Estos efectos ya fueron comentados en el capítulo 3 de este libro.

El campo eléctrico aplicado externamente actúa sobre el coloide central, pero también sobre su atmósfera iónica de carga opuesta. Este efecto es más importante para campos eléctricos intensos. Por lo tanto el coloide y su capa difusa tienden a moverse en sentidos opuestos.

La atmósfera coloidal, a diferencia de la iónica, se puede considerar como un elipsoide cargado de radio mayor κ^{-1} y de radio menor determinado por la velocidad de transporte bajo el campo eléctrico. El espesor de esta atmósfera en una solución 10^{-6} M de un electrolito mono-monovalente es aproximadamente cien veces mayor que la iónica (100 Å).

Cuando una partícula coloidal está realizando un movimiento al azar, queda sometida a la fuerza de rozamiento viscoso ejercida por la solución. La aplicación de la *Ley de Stokes* a estos movimientos al azar no es un problema sencillo. Sin embargo, con la salvedad de considerar al coloide como una partícula de geometría definida (como aproximación burda) se puede escribir la siguiente expresión:

$$\mathbf{F}_{\text{viscosa}} = C \pi r_{\text{dif}} \eta \mathbf{v} \quad (21)$$

donde r_{dif} es el radio de la capa difusa, η es el coeficiente de viscosidad dinámico del medio, \mathbf{v} es la velocidad que experimenta la partícula al moverse sin aceleración y C es el factor que surge de considerar la forma del coloide: 6 para una esfera y 4 para un cilindro con el eje paralelo a la dirección del campo eléctrico.

Cuando se aplica un campo eléctrico exterior, la fuerza ejercida sobre el coloide y su capa difusa viene dada por:

$$\mathbf{F}_{\text{eléctrica}} = q_{\text{dif}} \mathbf{E} \quad (22)$$

donde q_{dif} es la carga neta en la capa difusa que rodea al coloide y \mathbf{E} es la intensidad del campo eléctrico aplicado. Esta expresión fue deducida en 1879 por Helmholtz considerando el verdadero potencial eléctrico que tiene acción sobre la partícula coloidal.

Como el valor de q_{dif} es difícil de calcular, se recurre al cálculo del potencial interfacial donde ocurre el deslizamiento relativo de una fase con respecto a la otra. Como aquí se considera como fenómeno electroforético al movimiento de un coloide en un medio continuo, el potencial eléctrico que responde a este movimiento sería entre la capa más externa de la doble capa difusa y la solución. A este potencial lo llamamos anteriormente *potencial zeta* de origen difusional. Bajo interacciones coulombianas el mismo puede ser calculado como:

$$\zeta = q_{\text{dif}} / \epsilon \epsilon_0 (r_{\text{dif}} + r_{\text{col}}) \quad (23)$$

donde r_{col} es el radio del coloide.

Sustituyendo (23) en (22) obtenemos:

$$\mathbf{F}_{\text{eléctrica}} = \zeta \epsilon \epsilon_0 (r_{\text{dif}} + r_{\text{col}}) \mathbf{E} \quad (24)$$

Cuando el coloide alcanza la velocidad correspondiente al estado estacionario en su movimiento a través del líquido, ambas fuerzas actuantes deben igualarse, (24) con (21):

$$\zeta \varepsilon \varepsilon_0 (r_{\text{dif}} + r_{\text{col}}) \mathbf{E} = C \pi r_{\text{dif}} \eta \mathbf{v}_{\text{est.estac.}} \quad (25)$$

Tomando en consideración que el espesor de la capa difusa del coloide es mucho mayor que el del propio coloide, la expresión anterior se reduce a:

$$\zeta \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E} = C \pi \eta \mathbf{v}_{\text{est.estac.}} \quad (26)$$

o

$$\mathbf{v}_{\text{est.estac.}} = \zeta \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E} / C \pi \eta \quad (27)$$

Por otro lado, de acuerdo con la definición de movilidad, la velocidad de transporte de una partícula cargada está dada por la ecuación (41) del capítulo 3:

$$\mathbf{v}_i = u_i \mathbf{E} \quad (42)$$

por lo que se cumplirá para el coloide la siguiente expresión de movilidad:

$$u_{\text{est.estac.}} = \zeta \varepsilon \varepsilon_0 / C \pi \eta \quad (28)$$

La expresión (28) representa la movilidad de una especie coloidal en el fenómeno electroforético. Si la velocidad de desplazamiento no es muy grande, fenómeno usual en coloides, la constante C valdrá 6, ya que podremos aproximar la forma del mismo a una esfera.

$$u_{\text{est.estac.}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{6\pi \eta} \quad (29)$$

De la misma manera que para los iones, es más usual estudiar y reportar los valores del número de transporte para los coloides que su movilidad.

$$t_j = \frac{u_{\text{est.estac. } j} C_j}{\sum_i u_{\text{est.estac. } i} C_i} \quad (30)$$

donde t_j es el número de transporte para el coloide de interés y las demás magnitudes poseen el significado usual.

2.1.2. APLICACIONES DE LA ELECTROFORESIS

La Electroforesis es, desde el punto de vista de su utilidad en Bioquímica, un excelente método de separación, donde la formación de sustancias lábiles de fluidos biológicos es el punto más alto de importancia. Uno de los primeros métodos fue desarrollado por Tiselius¹ y consistía en una electroforesis libre común. Debido a

1. Abraham Arnhe Tiselius nació el 10 de agosto de 1902 en la ciudad de Estocolmo. Se trasladó a Gotemburgo donde ingresó en la escuela. Después de su graduación en el "Real-gymnasium" en 1921, estudió química en la Universidad de Uppsala. Posteriormente pasó a ser asistente de investigación en el laboratorio de Theodor Svedberg en 1925 y se doctoró en 1930 sobre el método de la fase móvil en su estudio de electroforesis aplicada a proteínas, para lo que utilizó un aparato conocido actualmente como tubo de Tiselius. Fue nom-

las dificultades del método, la misma fue casi totalmente desplazada por métodos que involucran medios porosos. Entre ellos se encuentran los que posibilitan separar sustancias de peso molecular, tanto bajo como alto, requiriéndose cantidades mínimas de material, lo que permite trabajar en una forma más económica. La ventaja principal consiste en la posibilidad de obtener una completa separación de las sustancias constituyentes del fluido en zonas perfectamente delimitadas.

En la Fig. 87 se muestra un esquema de electroforesis de papel horizontal. Este tipo de separación generalmente se realiza en acetato de celulosa (o polvo de celulosa, almidón, agar, sílice, etc.), el cual se debe impregnar de una solución electrolítica, que para el caso de proteínas son generalmente soluciones buffer. La muestra se lleva al centro del papel por medio de una micropipeta, y el mismo se coloca por medio de sus extremos en soluciones electrolíticas sobre las que se aplica una diferencia de potencial entre 100 y 200 V durante varias horas. Frecuentemente, y para evitar la evaporación, se colocan tapas de vidrio o líquidos refrigerantes como tetracloruro de carbono en recipientes contenedores de todo el sistema. En este último caso, es posible llegar a producir corrientes hasta 50 mA sin calentamiento apreciable para una diferencia de potencial media de 200 V. Cuando ha pasado un tiempo suficiente en el cual se ha logrado la separación deseada, se quita el papel y luego de secado se procede al "revelado" o identificación de los productos, paso para el que se dispone de una variada gama de técnicas. Entre ellas se encuentran desde la colorimetría hasta una coulombimetría a potencial constante. El revelado se realiza posteriormente al procedimiento de liberación del producto obtenido del soporte (papel) por lavado con electrolito soporte.

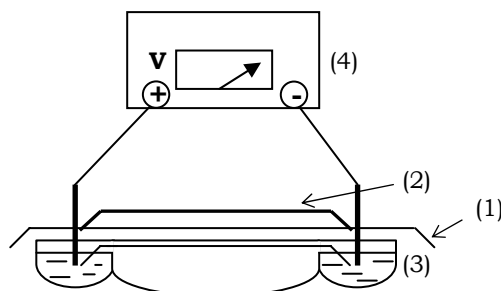


Figura 87. Esquema de una electroforesis porosa (papel) horizontal. (1) papel; (2) tapa de vidrio; (3) vasija de tres compartimentos; (4) fuentes de poder.

Un factor que se debe tener en cuenta en la electroforesis es el pH de la solución electrolítica, puesto que determinará en mayor o menor medida el estado protónico de las especies. Esto permite muchas veces efectivizar la separación de las sustancias. Como ejemplos de separaciones rutinarias de laboratorio tenemos las de alcaloides, aminoácidos, péptidos, polifenoles, proteínas e iones inorgánicos.

Si deseamos relacionar la movilidad de una **electroforesis zonal** con la movilidad iónica libre, se deben tener en cuenta tres factores: efecto de adsorción sobre el soporte que afecte la migración, evaporación durante el proceso que haga cambiar el transporte por migración, y el llamado *factor de tortuosidad*, que se refiere al intrincado camino real que debe atravesar sobre el soporte con respecto a la longitud aparente geométrica.

brado catedrático de química en 1938 y director del Instituto de Bioquímica en 1946. Murió el 29 de octubre de 1971 en la ciudad de Uppsala.

Otras aplicaciones importantes, pero desde el punto de vista industrial, son las conocidas **protecciones metálicas cataforéticas**, o sea, electroforesis de partículas coloidales cargadas positivamente. En este proceso se cubre a un material, como por ejemplo la carrocería de un auto, con soluciones acuosas obtenidas de pinturas u otro tipo de resinas de base epóxido (insolubles en agua). La solubilización acuosa tiene lugar por medio de un tratamiento con aminas secundarias, con formación de un aducto epoxi-aminado, permitiendo su solubilización por adición de ácidos carboxílicos. En el cátodo tiene lugar la migración de coloides cargados positivamente, y en el ánodo (carrocería) ocurre luego el depósito bajo forma de un compuesto epoxi-amino neutro insoluble en agua y la simultánea evolución de hidrógeno. Por otro lado, en el ánodo tiene lugar la evolución de oxígeno. Una vez concluido el depósito se debe proceder al secado y a la liberación del electrolito en exceso hasta obtener una película seca y adherente.

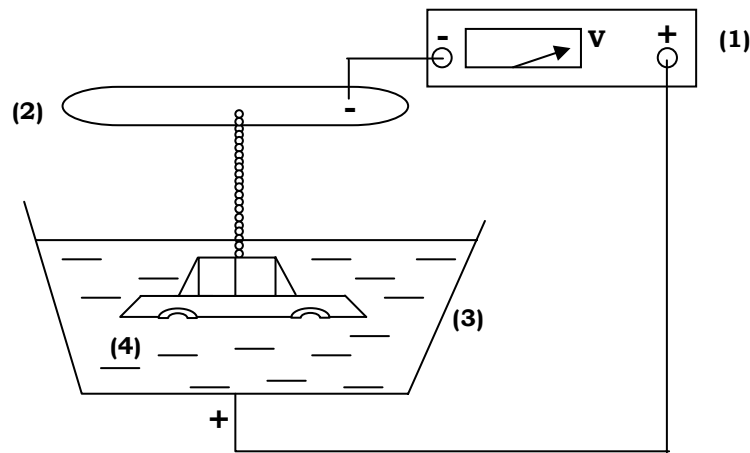


Figura 88. Esquema global de un proceso de cataforesis. (1) fuente de poder; (2) banda transportadora; (3) celda conductora; (4) solución electrolítica de carboxilatos de los aductos epoxi-aminados.

La superficie totalmente cubierta logra impedir que tengan lugar las reacciones de corrosión.

Otro tipo de electroforesis muy utilizada es la **anaforesis**. La misma utiliza la migración de las partículas coloidales negativas. Como ejemplo de aplicación tenemos el pintado de piezas metálicas. Los pigmentos de las pinturas poseen grupos ácidos que por la adición de aminas primarias permiten obtener coloides en una dispersión relativamente estable. Así, en el ánodo, tiene lugar la migración de los coloides negativos, los cuales reaccionan luego en el ánodo (pieza metálica) con formación de ácido libre insoluble en agua y la simultánea liberación de oxígeno. De la misma manera, en el cátodo tiene lugar el desprendimiento de hidrógeno.

Las reacciones de electrodeposición para cualquiera de las dos electroforesis nombradas, se van enlenteciendo a medida que transcurre el proceso. Esto se debe a que al aumentar la resistencia por incremento del espesor de la película formada, provocamos una disminución de la intensidad de corriente. Para solucionar ello muchas veces es necesario recurrir al aumento de la diferencia de potencial aplicada o de la concentración de la solución.

2.2. ELECTROÓSMOSIS

Este fenómeno electrocinético ocurre cuando una fase se mueve con respecto a otra adjunta. Cuando un líquido se mueve a través de los poros o capilares de un sólido bajo la influencia de un campo eléctrico externo, tenemos el llamado fenómeno *electroosmótico*. En este caso, se puede utilizar la interacción entre las fuerzas mecánicas y eléctricas para poder llegar a conocer la distribución del potencial eléctrico en la región interfacial.

El análisis matemático del movimiento relativo de una fase con respecto a la otra, se lleva a cabo con la ayuda de ciertas simplificaciones. Entre ellas la más importante es la que considera una *superficie de deslizamiento*. La superficie es imaginaria y se encuentra muy cerca del sólido considerado, y en estas condiciones al líquido dentro de ella se lo puede considerar estacionario. Por ejemplo, en el caso de un fluido que atraviesa un capilar, la superficie de deslizamiento será un cilindro de radio apenas más pequeño que el del capilar y coaxial a él. El potencial que tiene lugar en este plano relativo al seno de la solución se llama *potencial zeta*, ζ . Este potencial es aproximadamente el de la doble capa difusa con respecto a la solución. Si bien se le conoce como *potencial zeta*, es en realidad una tensión, ya que su definición formal involucra el transporte de carga desde la superficie de deslizamiento al infinito. Dicho potencial aparenta ser una formalidad más, pero es el que verdaderamente regula el movimiento de las partículas respecto del sólido.

De forma de aclarar cuál es la consecuencia experimental de este fenómeno, tomemos como ejemplo la aplicación de una diferencia de potencial a ambos lados de un diafragma poroso contenido en el compartimento central de un tubo con líquido, según se muestra en la figura siguiente.

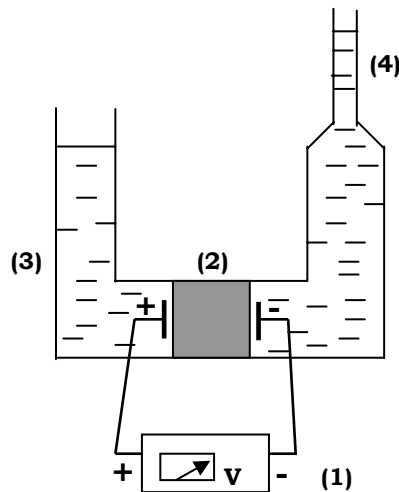


Figura 89. Esquema global de un fenómeno electroosmótico. (1) fuente de poder; (2) diafragma; (3) celda en U con líquido; (4) tubo manométrico.

En la figura se observa que luego de aplicarse un potencial de valor definido, el nivel del líquido en el tubo manométrico aumenta hasta que se logra alcanzar cierta presión de equilibrio. Si dicho tubo se reemplaza por uno horizontal, el líquido se

derramará continuamente, indicando que el campo eléctrico creado fuerza al líquido para que atravesase el diafragma. Remplazando el diafragma por un tubo capilar de vidrio, se produce el mismo fenómeno pero en menor extensión. Aparentemente el fenómeno es más marcado cuando se tiene una relación mayor entre el área de contacto de la superficie en cuestión y el volumen del líquido. El diafragma puede ser considerado como un conjunto de capilares íntimamente en contacto, adquiriendo una relación superficie/volumen mucho más grande que la esperada.

La dirección en la que se mueve el líquido depende de su naturaleza química, así como la del diafragma y de los electrolitos presentes.

Los fenómenos electroosmóticos fueron observados por primera vez por Reuss e interpretados posteriormente por medio de balances electroquímicos y fluidodinámicos. Sin embargo, es posible también una interpretación cualitativa, esto es, considerando que las partículas son complejos iónicos que pueden disociarse de forma de obtener especies cargadas de signo contrario. De esta manera confieren carga eléctrica a las paredes del tubo, mientras que cargas de signo contrario migran a la solución en forma de contraiones, distribuyéndose en una máxima densidad cerca de las paredes. Así se forma la doble capa electroquímica y se eleva la diferencia de potencial originada. Este hecho se pone en evidencia por el movimiento de líquido con respecto a las paredes. La aplicación de un campo eléctrico exterior actúa sobre los contraiones forzándolos a migrar, y debido a la solvatación de los mismos y a la viscosidad finita del líquido, se provoca un movimiento de cierta cantidad de líquido (con contraiones) respecto a las paredes del sólido.

El tratamiento cuantitativo del fenómeno electroosmótico nos permite calcular la cantidad de líquido transportado. Consideremos como ejemplo un capilar de dimensiones fijas sobre el que se aplica un campo eléctrico, y un líquido de viscosidad η y de constante dieléctrica ϵ , sistema que experimenta la acción de un campo eléctrico provocando el movimiento de los contraiones. Este movimiento proseguirá hasta que la fuerza eléctrica aplicada se balancee con la fuerza de fricción en las paredes. En este caso, la velocidad se hace constante y bajo esta condición de equilibrio podemos calcular la movilidad que adquiere el líquido según la ecuación (18). La ecuación obtenida es similar, solamente que el potencial que actúa en el fenómeno electroosmótico es el *potencial zeta* y no el de difusión, y que el coeficiente de proporcionalidad para la resistencia por fricción es igual a 4π .

$$u_{\text{est. estac.}} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{4\pi \eta} \zeta \quad (31)$$

El valor de la movilidad se ve fuertemente influenciado por el contenido de electrolito, haciéndose nula o hasta a veces invertir el sentido de la trayectoria de las partículas. Estas últimas consideraciones requieren otro tipo de tratamientos teóricos que no forman parte de este curso.

El tratamiento cuantitativo del fenómeno electroosmótico para el caso de un diafragma, considerado como un conjunto de N capilares de similares dimensiones, hace que la ecuación (31) pueda representar una situación más real.

$$u_{\text{est. estac.}} = \frac{N \epsilon \epsilon_0}{4\pi \eta} \zeta \quad (32)$$

Para comprender mejor la electroósmosis estudiemos la experiencia de la Fig. 90 (página siguiente).

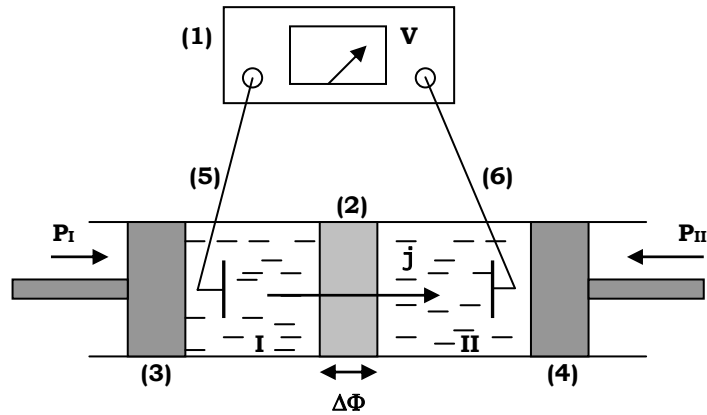


Figura 90. Esquema global de un fenómeno electroosmótico bajo presión conteniendo una membrana con flujo de corriente eléctrica. (1) fuente de poder; (2) membrana intercambiadora; (3) y (4) pistones; (5) y (6) electrodos de referencia; I y II, compartimentos de la celda de electroósmosis.

Una membrana de intercambio iónico, (2), experimenta la intensidad de un campo eléctrico desde una fuente que se indica con el numeral (1). Consideremos además que dos pistones, (3) y (4), permiten mantener en todo momento los volúmenes de solución iniciales a ambos lados de la membrana. La fuente de poder está conectada a dos electrodos de referencia, (5) y (6), para poder establecer un flujo de corriente j y por ende medir la diferencia de potencial en la membrana $\Delta\phi$.

Para el transporte en la membrana, la Fig. 91 (pág. siguiente) muestra cómo el sistema establecerá naturalmente el flujo del solvente, iones, solutos no electroactivos y cargas eléctricas. La fuerzas que resultarán de aplicar el campo eléctrico exterior, provocarán un desbalance en el equilibrio electroquímico a ambos lados de la membrana. Esto resultará en una diferencia en la concentración de electrolito ($\Delta C_E = C_{E,II} - C_{E,I}$), en el solvente ($\Delta C_S = C_{S,II} - C_{S,I}$), en la presión ($\Delta P = P_{II} - P_I$) y en el potencial de la membrana ($\Delta\phi = \phi_{II} - \phi_I$).

Tenemos cuatro casos de interés:

- i) si cortocircuitamos los electrodos de referencia ($\Delta\phi = 0$) y permitimos que el volumen del líquido fluya ($\Delta P = 0$), estamos en condiciones de una **diálisis** simple.
- ii) si trabajamos de forma que el líquido fluya ($\Delta P = 0$) y que la membrana a consecuencia de ese flujo no cambie las concentraciones de electrolito ($\Delta C_E = 0$) y solvente ($\Delta C_S = 0$), obtenemos un efecto puramente eléctrico que tiene por consecuencia la aparición de una *densidad de corriente electroosmótica* (j).
- iii) cuando un cambio en la presión tiene lugar y logra impedir variaciones en las concentraciones de electrolito y solvente, se detiene el *flujo electroosmótico* del solvente a través de la membrana. Así se obtiene un diferencia de presión ΔP llamada *presión electroosmótica*.
- iv) si logramos que se anule la densidad de corriente que atraviesa la membrana ($j = 0$) mediante un flujo libre de líquido ($\Delta P = 0$), estamos en condiciones de medir el *potencial de membrana* $\Delta\phi$.

Supongamos ahora que tenemos un sistema como el de la Fig. 91 pero de tres compartimentos. El recinto central está separado de ambos terminales por dos membranas de intercambio iónico, una permeable a los cationes y otra a los aniones.

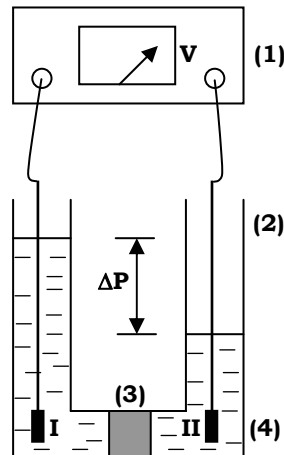


Figura 91. Presión electroosmótica. Forma de detener el flujo de solvente de un lado a otro de la membrana. (1) fuente de poder; (2) tubo en U; (3) membrana; (4) electrodos de referencia; I y II, compartimentos de la celda de electroósmosis.

En los compartimentos terminales se encuentran dos electrodos de referencia similares. En este caso, el flujo continuo de solución permite la separación de electrolito y solvente (*desalinización*) proceso conocido como **Electrodiálisis**. Este procedimiento será posible siempre que la concentración iónica sea menor en los compartimentos que en los grupos iónicos enlazados a la membrana.

Supongamos que circula corriente eléctrica del compartimento I al III atravesando el central que contiene en una cara una membrana permeable a los cationes y en la otra una permeable a los aniones. El resultado será el pasaje de cationes por la primera cara en la misma dirección y el pasaje de aniones por la segunda en dirección contraria. Este experimento provoca una acumulación de iones en el compartimento central, logrando una solución neutra. Esto sucede siempre que la capacidad de intercambio de ambas membranas y la movilidad de las especies cargadas sean idénticas.

2.3. POTENCIAL DE FLUJO

Supongamos que poseemos un capilar (o un sistema de capilares) a través del cual un líquido es obligado a atravesarlo. El resultado de esto es una generación de diferencia de potencial entre diferentes puntos en la dirección del flujo del líquido.

En el caso particular de una solución electrolítica que atraviesa un capilar, las cargas de la parte móvil de la doble capa formada son llevadas hacia el final del capilar. El flujo de iones móviles establece una corriente eléctrica, y la acumulación de éstos para un mismo signo en el final del capilar genera una diferencia de potencial respecto de cualquier otro punto. Al tener lugar dicha acumulación, se establece un estado estacionario que determina la aparición de un *potencial de flujo estacionario* a través del capilar. Este potencial puede ser medido con instrumentos de alta impedancia, y es proporcional al *potencial zeta* según una función dependiente de la *constante dieléctrica* y la viscosidad del medio.

Asimismo, la corriente de iones que se establece también es dependiente del *potencial zeta*, los parámetros del líquido y la geometría del capilar. En condiciones

prácticas, estas corrientes alcanzan valores del orden de los nanoampere, perfectamente medibles con microvoltímetros *dc* a través de una resistencia de 1 k Ω .

La generación de la diferencia de potencial, causa la aparición de una corriente de reversa que puede llegar a igualarse en valor absoluto a la corriente de los iones, valor que depende de la geometría del capilar, del *potencial zeta*, de las propiedades fisicoquímicas de la solución y de la conductividad eléctrica del medio.

El *potencial de flujo* exhibido en un contacto poroso se ve afectado por la geometría y conducción superficial en el contacto, de la misma forma que el flujo electrosmótico. El tratamiento detallado de los efectos geométricos, especialmente capilares finos, puede estudiarse en las referencias [11] a [13].

2.4. POTENCIAL DE SEDIMENTACIÓN

Otro tipo de fenómeno electrocinético, sobreviene por la precipitación de partículas sólidas suspendidas en el seno del líquido. Durante el movimiento de las partículas, las mismas establecen una doble capa eléctrica a través de una solución electrolítica como resultado de un campo gravitacional o de centrifugación; se establece así una diferencia de potencial entre los extremos de la solución. A dicha diferencia de potencial se le llama *potencial de sedimentación*, y tiene lugar entre diferentes puntos situados en los extremos del líquido en el cual sedimentan las partículas sólidas.

2.4.1. ELECTRODECANTACIÓN

2.4.1.1. INTRODUCCIÓN

Un importante proceso es la **electrodecantación**, que es un desarrollo directo de la electroforesis de partículas coloidales.

Cuando los coloides son electrodiálizados (separación de solvente y partículas coloidales por flujo continuo de solución), no solamente los iones del electrolito migran bajo la acción del campo eléctrico, sino que también lo hacen las partículas coloidales. Sin embargo, los coloides no pueden atravesar las membranas y se acumulan en una película adyacente a ella. La solución se vuelve densa y forma una película descendente que tiende a precipitar en el fondo del recipiente.

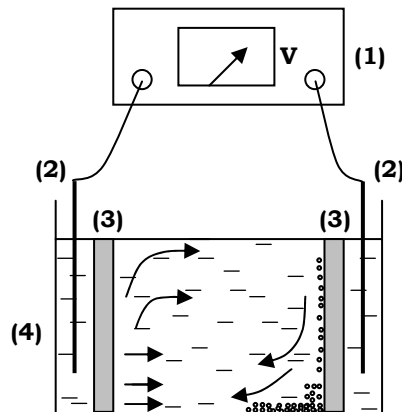


Figura 92. Electrodecantación. (1) fuente de poder; (2) electrodos de referencia; (3) membranas permeables; (4) celda de electrodiálisis modificada.

En la otra membrana puede darse, luego de la formación de la película, un fenómeno de pérdida del estado coloidal [14], pudiendo los iones ahora atravesar la membrana. Esta solución menos concentrada en iones se vuelve menos densa y tiende a ascender al nivel de la superficie (Fig. 92, pág. anterior).

Algunos coloides existen con una densidad menor a la del agua, como el látex, y en estos casos la electrodecantación ocurre en sentido opuesto en sus movimientos. Si dicho proceso se continua por algún tiempo, la solución queda dividida en dos porciones: una de ellas con el coloide concentrado, y la otra con falta del coloide pero con la presencia de impurezas en la concentración local igual al resto de la solución. Por remoción de las impurezas y reemplazando por el solvente puro, se puede repetir el proceso de electrodecantación un número suficiente de veces hasta obtener una solución coloidal libre de sustancias extrañas.

La electrodecantación ofrece la ventaja de ser apta para preparar soluciones coloidales mucho más concentradas que otros métodos. Sin embargo, este proceso no puede ser seguido indefinidamente, ya que se corre el riesgo de que por ausencia de electrolito, la solución coloidal coagule. La coagulación depende de muchos factores como la naturaleza del electrolito, la relación carga/radio del ión-coloide y la esfera de solvatación. Por cambio de alguno de ellos es posible separar la solución coloidal en dos fases distintas macroscópicamente diferenciadas, o sea, el electrolito y el *coágulo*. Sin embargo, siempre se puede recurrir a las variables puramente físicas, como ser, cambios en la temperatura (coagulación por calentamiento o enfriamiento), agitación violenta (coagulación por convección forzada), por acción de ultrasonido (ultracoagulación), o por acción de un campo eléctrico externo (electrocoagulación).

2.4.1.2. APLICACIONES

Un ejemplo de aplicación directa de la electrodecantación, es la filtración de humos de chimeneas. Las partículas, tanto sólidas como líquidas, que son arrastradas por el flujo de vapores y gases en cámaras de combustión, forman un tipo de soluciones conocidas como humos (solución de un sólido en un vapor) y *spray* (líquido finamente dividido), que son arrojadas a la atmósfera a través de chimeneas. A fin de bajar el grado de contaminación ambiental, o sea el número de partículas sólidas o líquidas en suspensión por unidad de volumen, es deseable y obligatorio legalmente el uso de equipos que lo permitan. Uno de ellos es el *decantador electrostático*.

Las partículas a separar se cargan eléctricamente por aplicación de un campo eléctrico muy intenso, cerca de 5 MV cm^{-1} . Entonces las partículas pueden migrar hacia el cátodo central filiforme contenido en una carcasa que funciona de recipiente conectado a tierra. De esta forma las partículas llegan a descargarse permitiendo así su precipitación al fondo del decantador.

Otra aplicación de los fenómenos electrocinéticos a escala industrial, es el proceso de purificación de Caolín, el cual es ampliamente utilizado.

El caolín, para poder ser utilizado en la industria farmacéutica y en cerámicas, debe estar en un estado de muy alta pureza. Su componente principal es la caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y es un producto de hidratación y carbonatación del granito y otros feldespatos. Las impurezas perjudiciales para la industria son el cuarzo, la mica y el carbonato de hierro. El caolín en estado nativo forma suspensiones estables en agua, originando silicato básico de sodio cuyas partículas se encuentran cargadas negativamente. El grueso de las impurezas del caolín se pueden precipitar fácilmente, pero el estado coloidal para el caolín finamente dividido es sumamente estable y no puede ser separado por centrifugación o filtración. Tampoco se puede recurrir a su coagulación ya que pierde la pureza y plasticidad requeridas en la industria.

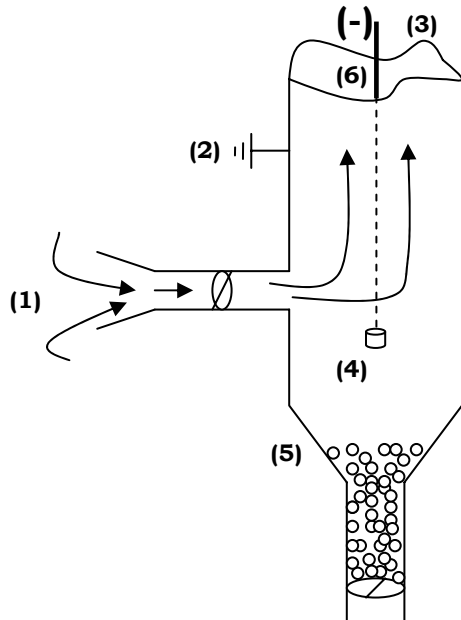


Figura 93. Electrodecantador. (1) entrada de humos a descontaminar; (2) carcasa conectada a tierra; (3) salida de gases y vapores; (4) generador de diferencia de potencial; (5) depósito de líquidos y sólidos; (6) electrodo central filiforme a potencial negativo con respecto a la carcasa.

En la figura siguiente se observa el equipamiento necesario para lograr la purificación del caolín.

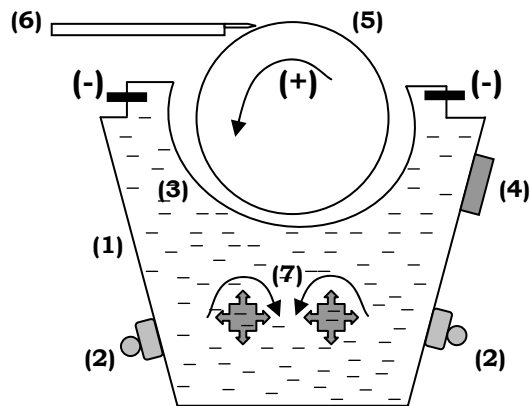


Figura 94. Purificación de Caolín. (1) tanque; (2) entradas; (3) carcasa semi-porosa; (4) salida de solución agotada; (5) tambor giratorio; (6) tecla; (7) rotores mezcladores.

La suspensión a purificar entra por los conductos, (2), y son mezcladas por medio de los rotores no solidarios, (7). Las direcciones opuestas de rotación previenen la formación de cristalizados del caolín. Un cilindro de plomo, (5), está inmerso en la parte superior actuando como ánodo, y un semicilindro metálico en forma de malla, (3), se coloca coaxial funcionando como cátodo. Bajo la acción del campo eléctrico, las partículas coloidales migran al ánodo donde son parcial o totalmente descargadas y depositadas luego como una capa compacta que puede ser deshidratada por electroósmosis. Dicha capa puede ser quitada fácilmente por la tecla o cuchillo, (6). El líquido claro obtenido se descarga a través de la salida, (4), y se recicla muchas veces para purificar adecuadamente al caolín. El campo eléctrico utilizado es del orden de 8 KVm^{-1} y la densidad de corriente anódica obtenida se acerca a 10 mAcm^{-2} .

Otro tipo de sustancias que pueden ser purificadas de manera similar son el óxido de circonio, arcillas y ácido silícico amorfo.

APÉNDICE

La densidad de carga de un medio dado depende del potencial eléctrico de acuerdo con la Ley de Poisson.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi \rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad (\text{A1})$$

La Fig. A1 muestra la simetría que se considera para el coloide de referencia y los elementos de carga correspondientes.

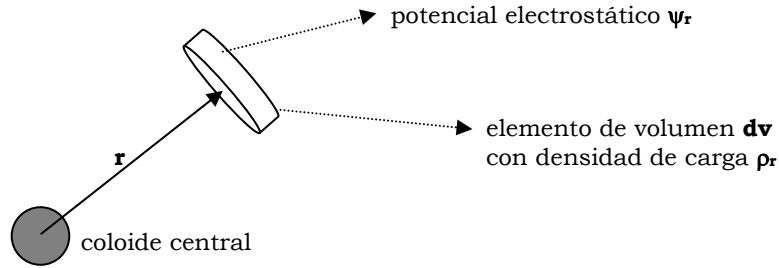


Figura A1. A una distancia r del coloide de referencia o central, se estudia el potencial eléctrico ψ_r que se desarrolla en un elemento de volumen dv con un exceso de carga ρ_r .

La componente del laplaciano que posee significado físico, esto es, que tiene incidencia sobre el elemento de volumen dv , es la radial. De acuerdo con ello:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi \rho_r}{\epsilon \epsilon_0} \quad (\text{A2})$$

De acuerdo con la distribución de las partículas dada por la mecánica estadística, el valor de ρ_r viene dado por la contribución total del número de partículas por unidad de volumen multiplicadas por las cargas correspondientes:

$$\rho_r = \sum_i n_i Z_i e = \sum_i Z_i e n_i^0 \exp(-U/kT) \quad (\text{A3})$$

La energía potencial U es la energía necesaria (de cualquier naturaleza) para cambiar la cantidad de partículas por unidad de volumen de n_i a n_i^0 . En nuestro caso, esa energía es de naturaleza electrostática, por lo que:

$$\rho_r = \sum_i Z_i e n_i^0 \exp(-Z_i e \psi_r/kT) \quad (\text{A4})$$

Para los cometidos de este curso no tenemos la intención de realizar desarrollos matemáticos complejos, por lo que solamente estudiaremos la solución de la ecuación diferencial anterior para el caso de soluciones coloidales diluidas. En este caso, entonces, tendremos que la expresión exponencial del potencial electrostático se puede reducir a una expresión lineal de la forma:

$$\exp(-Z_i e \psi_r / kT) \cong 1 - Z_i e \psi_r / kT + 1/2 \left(\frac{Z_i e \psi_r}{kT} \right)^2 - \dots \quad (\text{A5})$$

ya que $Z_i e \psi_r \ll kT$.

Bajo estas consideraciones tendremos finalmente:

$$\rho_r = \sum_i Z_i e n_i^0 (1 - Z_i e \psi_r / kT) \quad (\text{A6})$$

Para las condiciones estacionarias de nuestro estudio, necesariamente se cumplirá la condición de electroneutralidad:

$$\sum_i Z_i e n_i^0 = 0 \quad (\text{A7})$$

por lo que:

$$\rho_r = - \sum_i \frac{Z_i^2 e^2 n_i^0 \psi_r}{kT} \quad (\text{A8})$$

Esta expresión se conoce como linealización de Boltzmann.

Si la (A8) se sustituye en la (A2), obtendremos la ecuación lineal de Poisson-Boltzmann.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \frac{4\pi \psi_r}{\epsilon \epsilon_0 kT} \left(\sum_i Z_i^2 e^2 n_i^0 \right) \quad (\text{A9})$$

En el capítulo 3 de este libro se definió espesor de la nube iónica (κ^{-1}) a un parámetro de la ecuación diferencial anterior.

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon \epsilon_0 kT} \left(\sum_i Z_i^2 e^2 n_i^0 \right) \quad (\text{A10})$$

En este caso, más que una nube, es la segunda esfera de coordinación y responde a la capa difusa del coloide de referencia.

Por lo tanto, la ecuación linealizada quedaría de la siguiente manera:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = \kappa^2 \psi_r \quad (\text{A11})$$

La solución general de esta ecuación diferencial lineal será:

$$\psi_r = \frac{A}{r} \exp(-\kappa r) + \frac{B}{r} \exp(\kappa r) \quad (\text{A12})$$

Los parámetros A y B deben ser evaluados a partir de las condiciones iniciales y de contorno. En primer lugar, el potencial electrostático ψ_r debería desaparecer para cuando la distancia del centro del coloide a la capa difusa se anula, esto es, que B debería ser nulo, ya que la exponencial que representa es de exponente completamente positivo y de funcional divergente. Por otro lado, el valor del potencial electrostático debe poder, además, calcular el valor correspondiente para un coloide de dimensión mínima (puntual) bajo un campo coulombiano. Es bien sabido que para el mismo, la fuerza entre dos cargas puntiformes es directamente el producto de las mismas dividido el cuadrado de la distancia que une dichos centros, r , por lo que el potencial ψ_r , que es el producto de esa fuerza y la distancia r , debería ser:

$$\psi_r = \frac{Z_i e}{\epsilon \epsilon_0 r} \quad (\text{A13})$$

De esta manera, cuando la distancia r tiende a infinito, ese potencial debe ser nulo como lo muestra la ecuación (A13). Debido a esto, la expresión verdadera del potencial es:

$$\psi_r = \frac{Z_i e}{\epsilon \epsilon_0 r} \exp(-\kappa r) \quad (\text{A14})$$

Planteando la ecuación de Poisson nuevamente, podremos obtener el valor de la densidad volumétrica de carga para la capa difusa:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = \kappa^2 \psi_r \quad (\text{A11})$$

$$\rho = -\frac{\epsilon \epsilon_0 \kappa^2}{4\pi} \psi_r \quad (\text{A15})$$

y sustituyendo por la (A14):

$$\rho_r = -\frac{Z_i e \kappa^2}{4\pi r} \exp(-\kappa r) \quad (\text{A16})$$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bard AJ & Faulkner LR (1980): *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [2] Bockris JO'M & Reddy AKN (1970): *Modern Electrochemistry*, vol. 1 y 2, Plenum Press, New York-London.
- [3] Falkenhagen H (1971): *Theorie der Elektrolyte*, Hirzel, Leipzig.
- [4] *Surface Chemistry and Colloids* por Alexander AE y *Thermodynamics and Colloidal Systems* por Eley DD, *Colloid Science*, Chemical Publishing, Brooklyn, N.Y. (1947).
- [5] *Emulsions in-vivo* por Schulman JH, *Colloid Science*, Chemical Publishing Brooklyn N.Y. (1947).
- [6] Langmuir J, *J. Am. Chem. Soc.* **39** (1917) 1848.
- [7] Riddick TM (1968): *Control of Colloid Stability through Zeta Potential*, Livingston Publishing Co., New York.
- [8] Milazzo G (1963): *Electrochemical Theoretical Principles and Practice*, Ed. Elsevier Publishing Company.
- [9] Meier M (1959): *Electrophoresis*, Academic Press Inc.
- [10] Koryta J, Dvorák J (1987): *Principles of Electrochemistry*, Ed. J. Wiley & Sons Ltd., Great Britain.
- [11] Bockris JO'M, Conway BE & Yeager E (eds.) (1980): *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 1, Plenum Publishing Corporation.
- [12] Hurd RM & Hackerman N, *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955) 594.
- [13] Briggs DK, *J. Phys. Chem.*, **32** (1928) 641.
- [14] Pauli Wo, *Helv. Chim. Acta*, **25** (1942) 137.

