

ÍNDICE

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

1. Introducción.	9
2. Definición.	12
3. Electroquímica: la ciencia de la generación de energía del futuro.	19
4. Descripción de los tres sistemas electroquímicos más comunes.	19
4.1. Generadores de energía (pares galvánicos).	20
4.2. Transformadores de sustancia (sistemas electrolíticos).	22
4.3. Corrosión (sistemas autodestructores).	25

CAPÍTULO 2.- Doble capa electroquímica.

1. Introducción.	29
2. Fuerzas que dan origen a la interfase electrificada.	30
2.1. Fuerzas de Van Der Waals.	30
2.2. Fuerzas de imagen.	32
2.3. Fuerzas químicas.	32
3. Fenómenos de adsorción.	34
4. Electrocapilaridad.	37
5. Estructura de la doble capa electroquímica.	42
APÉNDICE 1. Ecuación de Gibbs-Duhem.	47
APÉNDICE 2. Potencial electroquímico.	47

CAPÍTULO 3.- Fenómenos de transporte en sistemas electrolíticos.

1. Introducción.	49
1.1. Definición de flujo y velocidad de transporte.	52
1.2. Campos de fuerza en los fenómenos de transporte.	53
1.2.1. Migración iónica.	53
1.2.2. Difusión pura.	54
1.2.3. Convección natural.	55
1.2.4. Conducción térmica.	55
2. Conducción de la electricidad en electrolitos.	56
2.1. Clasificación de los conductores.	56
2.2. Resistencia, conductancia y conductividad.	58
2.2.1. Definiciones.	58
2.2.2. Variación de la conductividad en función de la composición de la disolución.	60
2.2.3. Variación de la conductividad con la concentración.	61
2.3. Conductancia molar.	62
2.3.1. Definición.	62
2.4. Conductancia equivalente.	63
2.4.1. Definición.	63
2.4.2. Variación de la conductancia molar o equivalente con la concentración.	63
2.4.3. Conductancia molar (o equivalente) a dilución infinita.	64
2.5. Relación entre la conductancia molar y las velocidades iónicas. Conductancia molar iónica. Migración independiente de los iones.	65
2.6. Relación entre la conductancia molar y la conductancia molar a dilución infinita.	68
2.7. Teoría de Arrhenius.	69
2.8. Influencia de las atracciones interiónicas.	70
2.9. Revisión de la teoría de Debye-Hückel de la nube iónica.	70
2.10. Teoría de Debye-Hückel-Onsager.	72
2.10.1. Efecto de relajación.	72
2.10.2. Efecto electroforético.	72
2.10.3. Velocidad neta de desplazamiento.	73
2.10.4. La ecuación de Debye-Hückel-Onsager.	75
2.10.5. Limitaciones de la teoría anterior.	77
3. Transporte de electrolitos por difusión pura.	78
3.1. Segunda Ley de Fick para la difusión pura.	80
4. Transporte de electrolitos por difusión y migración simultáneas.	85
4.1. Potencial de unión líquida.	87
4.2. Números de transporte.	88
4.3. Caída de potencial en una unión líquida.	96
5. Transporte de electrolitos por difusión-convección.	101
APÉNDICE 1. Reseña introductoria al concepto de la transformada de Laplace.	103
APÉNDICE 2. Resolución de la Segunda Ley de Fick.	104

CAPÍTULO 4.- Electrónica.

1. Introduccion a la cinética electroquímica.	106
1.1. Velocidad de reacción y densidad de corriente – convención de signos.	106
2. Sobrepotenciales: una consecuencia de la transferencia neta de carga.	107
3. Diferencia de potencial en un sistema electroquímico.	109
3.1. La situación de equilibrio.	109
3.2. Diferencia de potencial fuera del equilibrio.	110
3.2.1. Expresión general de la diferencia de potencial.	110
3.2.2. Diferencia de potencial en un generador de energía.	112
3.2.3. Diferencia de potencial a aplicar en una electrólisis.	113
3.2.4. Diferencia de potencial en corrosión.	114
4. Mecanismos de reacción. Etapa determinante de la velocidad.	114
5. Sobrepotencial de transferencia de carga.	115
5.1. Velocidad de reacción bajo campo eléctrico nulo.	115
5.2. Velocidad de reacción en presencia de un campo eléctrico.	118
5.3. Densidad de corriente en el equilibrio.	120
5.4. Densidad de corriente fuera del equilibrio.	121
5.5. Casos especiales de la ecuación de Butler-Volmer.	123
5.5.1. Altos sobrepotenciales.	123
5.5.2. Bajos sobrepotenciales.	124
5.6. Relación entre la estructura de la interfase y la velocidad de las reacciones de transferencia de carga.	124
5.7. Resistencia de transferencia de carga: interfases polarizables y no polarizables.	125
5.8. Corriente neta cero: Ecuación de Nernst.	127
6. Sobrepotenciales de transferencia de masa.	128
6.1. Difusión pura: Sobrepotencial de difusión.	129
6.1.1. Reacción de la forma: $A_{(sol)} + ne \Leftrightarrow D$ o de la forma $M^{n+}_{(sol)} + ne \Leftrightarrow M$.	132
6.1.2. Reacción de la forma: $AgCl + e^- \Leftrightarrow Ag + Cl^-$.	135
6.1.3. Reacción: $A_{(sol)} + ne^- \Leftrightarrow D_{(sol)}$.	136
6.2. Transporte de masa por difusión y migración.	136
7. Control mixto: Transferencia de carga y masa.	137
8. Sobrepotencial por reacción química.	138
9. Fenómenos de superficie: Electrocrystalización.	138
9.1. Proceso de depósito y disolución.	138
9.2. Crecimiento cristalino.	140
10. Mecanismos de Reacción: Casos particulares.	141
10.1. Reacciones Paralelas.	141
10.1.1. Reacciones en el mismo sentido.	142
10.1.2. Reacciones en distinto sentido.	142
10.2. Reacciones en múltiples etapas.	143

CAPITULO 5.- Pares galvánicos en circuito abierto.

1. Introducción.	145
1.1. Electrodo y potencial de electrodo.	145
1.2. Potencial electroquímico de una especie. Actividad iónica.	146
1.3. Potencial de electrodo y su dependencia con la concentración.	148
2. Clasificación de electrodos.	150
2.1. Introducción.	150
2.1.1. Electrodos de primera clase.	151
2.1.2. Electrodos de segunda clase.	151
2.1.3. Electrodos de tercera clase.	152
2.1.4. Electrodos de cuarta clase.	153
3. Celdas galvánicas.	156
3.1. Introducción.	156
3.2. Medición del potencial de electrodo.	158
3.3. Medición del potencial de una celda galvánica.	159
4. Termodinámica electroquímica.	161
4.1. Propiedades electroquímicas de las celdas galvánicas bajo condiciones de circuito abierto.	161
4.2. Trabajo eléctrico en celdas galvánicas.	162
4.3. Primer principio de la Termodinámica en celdas galvánicas.	164
4.4. Segundo principio de la Termodinámica en celdas galvánicas.	165
4.4.1. Producción de entropía en un sistema químico.	166
4.4.2. Producción de entropía en un sistema electroquímico productor de energía (celda galvánica).	166
4.5. Relación entre propiedades termodinámicas y eléctricas en sistemas electroquímicos productores de energía.	167
4.6. Intercambio de calor en procesos reversibles e irreversibles.	170
4.7. Reversibilidad, irreversibilidad e invertibilidad de reacciones electroquímicas.	171
4.8. Equilibrio químico y electroquímico.	172