

**Fernando Zinola**

---

**ELECTROQUÍMICA  
FUNDAMENTAL  
Y APLICACIONES**

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

**Montevideo - Uruguay**

Zinola, Fernando

Electroquímica fundamental y aplicaciones / Fernando Zinola – 2ª ed. –  
Montevideo: DIRAC, 2009.

232 p. : il.

ISBN: 978-9974-0-0552-5

1. ELECTROQUÍMICA 2. COLOIDES 3. INTERFASES

I. Electroquímica fundamental y aplicaciones

544.6

CDU

## *A mis familiares y amigos*

*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.*

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.: (598.2) 525.17.11 – Fax: (598.2) 525.86.17

E-mail: [dirac@fcien.edu.uy](mailto:dirac@fcien.edu.uy)

© 1ª edición 1999 *DIRAC – Facultad de Ciencias*

© 2ª edición 2009 *DIRAC – Facultad de Ciencias*

# ÍNDICE

---

Prólogo	9
Prólogo de la primera edición	11

## ***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 solución.	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, Electrodo 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 cinco<sup>1</sup> 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 capítulo<sup>2</sup> (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 agradecería expresarles mi sincero agradecimiento. Se agradece la colaboración de la Ing. Quím. S. Martínez en la transcripción del capítulo de Electródica.

---

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

## Texto de contratapa

ESTE LIBRO pretende, como en su primera edición, cubrir el conocimiento básico en las Ciencias de las Interfases, Electroquímica, Coloides y Superficies. De acuerdo a lo revisado en el resto de la literatura, se ha evidenciado el aumento de las publicaciones en español y portugués desde 1999; sin embargo, en general con un sesgo de investigación o de resúmenes de otros trabajos. La publicación de libros de texto para la asignatura Electroquímica Fundamental no está muy difundida en la región, existiendo solamente algunos exclusivamente dirigidos a la química básica y a la ingeniería química. En esta edición se mantiene la base conceptual correspondiente a los tres sistemas electroquímicos más comunes (pares galvánicos, electrólisis y corrosión), describiendo las características de un electrodo y su constitución global. Se hace especial énfasis en los conocimientos de Electroquímica (cinética y mecanismos de procesos heterogéneos), reduciendo la situación de equilibrio a un caso límite del anterior. Los procesos de transferencia de masa fueron revisados con mayor atención en la difusión-convección acoplada a las reacciones electroquímicas (Ecuación de Levich). Por otro lado, la coloidoquímica como ciencia interfacial fue también considerada en conjunto con las llamadas propiedades unitarias de los Procesos Electroquímicos, como ser: potencial de flujo y sedimentación, electroforesis y electroósmosis.

EL AUTOR (de Montevideo 1963) es Profesor Titular de Electroquímica –en régimen de Dedicación Total– en la Facultad de Ciencias e Investigador Grado 5 de PEDECIBA. Se doctoró en Química en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas de La Plata, Argentina y realizó su post-doctoral en el Instituto de Electroquímica de la Universidad de Bonn. Se encuentra trabajando en celdas de combustible, tanto a nivel científico como tecnológico, en base a diversas colaboraciones nacionales y con el exterior. Es integrante de varias sociedades científicas como la Internacional Society of Electrochemistry y la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica.