

mr
manual de referencia

INGENIERÍA ENERGÉTICA, ELÉCTRICA Y MOTORES

FUNDAMENTOS DE TEORÍA ELECTROQUÍMICA

Ramón Manuel Fernández Domene | Gemma Roselló Márquez
Patricia Batista Grau | Rita Sánchez Tovar | José García Antón

INGENIERÍA ENERGÉTICA,
ELÉCTRICA Y MOTORES



Editorial
Universitat Politècnica
de València

Fundamentos de teoría electroquímica

Ramón Manuel Fernández Domene
Gemma Roselló Márquez
Patricia Batista Grau
Rita Sánchez Tovar
José García Antón

Colección *Manual de Referencia*

Los contenidos de esta publicación han sido evaluados mediante el sistema *doble ciego*, siguiendo el procedimiento que se recoge en http://bit.ly/Evaluacion_Obras

Para referenciar esta publicación utilice la siguiente cita: Fernández Domene, R. M.; Roselló Márquez, G.; Batista Grau, P.; Sánchez Tovar, R.; García Antón, J. (2020). *Fundamentos de teoría electroquímica*. Valencia: Editorial Universitat Politècnica de València

© Ramón Manuel Fernández Domene
Gemma Roselló Márquez
Patricia Batista Grau
Rita Sánchez Tovar
José García Antón

© 2020, Editorial Universitat Politècnica de València
Venta: www.lalibreria.upv.es / Ref.: 0790_04_01_01

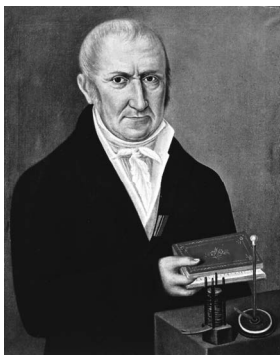
Imprime: Byprint Percom, sl

ISBN: 978-84-9048-870-6
Impreso bajo demanda

Si el lector detecta algún error en el libro o bien quiere contactar con los autores, puede enviar un correo a edicion@editorial.upv.es

La Editorial UPV autoriza la reproducción, traducción y difusión parcial de la presente publicación con fines científicos, educativos y de investigación que no sean comerciales ni de lucro, siempre que se identifique y se reconozca debidamente a la Editorial UPV, la publicación y los autores. La autorización para reproducir, difundir o traducir el presente estudio, o compilar o crear obras derivadas del mismo en cualquier forma, con fines comerciales/lucrativos o sin ánimo de lucro, deberá solicitarse por escrito al correo edicion@editorial.upv.es

Impreso en España

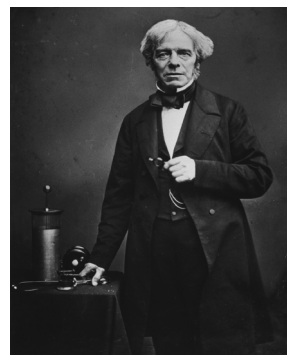


I have the pleasure of communicating to you, and through you to the Royal Society, some striking results I have obtained in pursuing my experiments on electricity excited by the mere mutual contact of different kinds of metal, and even by that of other conductors, also different from each other, either liquid or containing some liquid, to which they are properly indebted for their conducting power. The principal of these results, which comprehends nearly all the rest, is the construction of an apparatus having a resemblance in its effects [...] to an electric battery weakly charged acting incessantly, which should charge itself after each explosion; and, in a word, which should have an inexhaustible charge, a perpetual action or impulse on the electric fluid [...]. The apparatus to which I allude, and which will, no doubt, astonish you, is only the assemblage of a number of good conductors of different kinds arranged in a certain manner. Thirty, forty, fifty, or more pieces of copper, or rather silver, applied each to a piece of tin, or zinc, which is much better, and as many strata of water, or any other liquid which may be a better conductor, such as salt water [...] or pieces of pasteboard, skin, etc. well soaked in these liquids; such strata interposed between every pair or combination of two different metals in an alternate series, and always in the same order of these three kinds of conductors, are all that is necessary for constituting my new instrument.

Volta, A., On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kind, letter to the Right Hon. Sir Joseph Banks, *Phil. Trans. R. Soc.*, 289-311 (1800).

I consider the foregoing investigation as sufficient to prove the very extraordinary and important principle with respect to water, *that when subjected to the influence of the electric current, a quantity of it is decomposed exactly proportionate to the quantity of electricity which has passed*, notwithstanding the thousand variations in the conditions and circumstances under which it may at the time be placed [...].

[...] to avoid any ambiguity arising from its [the water] presence, I sought for substances from which it should be absent altogether [...]. Under these circumstances the [fused] chloride of tin was decomposed: the chlorine evolved at the positive electrode formed bichloride of tin, which passes away in fumes, and the tin evolved at the negative electrode [...]. The negative electrode weighed at first 20 grains; after the experiment it, with its button of alloy, weighed 23.2 grains. The tin evolved by the electric current at the cathode weighed therefore 3.2 grains. The quantity of oxygen and hydrogen collected in the volta-electrometer = 3.85 cubic inches. As 100 cubic inches of oxygen and hydrogen, in the proportions to form water, may be considered as weighing 12.92 grains, the 3.85 cubic inches would weigh 0.49742 of a grain; that being, therefore, the weight of water decomposed by the same electric current as was able to decompose such weight of protochloride of tin as could yield 3.2 grains of metal. Now $0.49742 : 3.2 :: 9$ the equivalent of water is to 57.9, which should therefore be the equivalent of tin, if the experiment had been made without error, and if the electro-chemical decomposition *is in this case also definite*. In some chemical works 58 is given as the chemical equivalent of tin, in others 57.9. Both are so near to the result of the experiment, and the experiment itself is so subject to slight causes of variation (as from the absorption of gas in the volta-electrometer), that the numbers leave little doubt of the applicability of the *law of definite action* in this and all similar cases of electro-decomposition.



Faraday, M., Experimental Researches in Electricity – Seventh Series, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 124, 77-122 (1834).

Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades más frecuentes
A	Energía libre de Helmholtz	<hr/> kJ
	Factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius (5.6)	
A_a	Factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius (5.6) para la reacción anódica	s^{-1} (reacción primer orden)
A_c	Factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius (5.6) para la reacción catódica	<hr/>
A_γ, A_ϕ	Constantes de Debye-Hückel	
a	Tamaño del diámetro efectivo del ión en la ecuación (4.33) de Debye-Hückel extendida	
a, a'	Constantes de la ecuación de Tafel (5.39)	
a_i	Actividad de la sustancia pura i en una mezcla	
a_{Ox}	Actividad de la especie Ox	
a_{Red}	Actividad de la especie Red	
a_s	Actividad del disolvente	
a_+	Actividad de un catión	
a_-	Actividad de un anión	
a_\pm	Actividad iónica media de un electrolito	

B_γ	Constante en la ecuación (4.33) de Debye-Hückel extendida	
b	Constante (pendiente) en la ecuación de Kohlrausch	
	Constante en la ecuación (4.33) de Debye-Hückel extendida	
b, b'	Pendientes de la ecuación de Tafel (5.39)	
C	Capacitancia o capacidad de un condensador	
C_D	Capacitancia de la carga difusa de Guoy-Chapman	F (o F cm ⁻²)
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa eléctrica	
C_H	Capacitancia de la capa de Helmholtz	
C_+	Concentración de un catión	
C_-	Concentración de un anión	
C_j	Concentración del ion j	
C_k	Concentración original de una sustancia k	
C_{CM}	Concentración del complejo activado	
C_n	Concentración de las moléculas sin disociar	mol L ⁻¹
C_{Ox}	Concentración de la especie Ox	
C_P	Concentración de los productos de una reacción	
$C_{P Eq}$	Concentración de los productos de una reacción en el equilibrio	
C_R	Concentración de los reactivos de una reacción	
$C_{R Eq}$	Concentración de los reactivos de una reacción en el equilibrio	
C_{Red}	Concentración de la especie Red	
$C_{S,Ox}$	Concentración de la especie Ox en la superficie del electrodo	
$C_{S,Red}$	Concentración de la especie Red en la superficie del electrodo	
C_σ	Concentración de todas las especies disueltas en un electrolito	mol L ⁻¹
$C_{V,Ox}$	Concentración de la especie Ox en el seno del electrolito	
$C_{V,Red}$	Concentración de la especie Red en el seno del electrolito	
C^*	Concentración en el seno de un electrolito simétrico	
ΔC_j	Gradiente de concentración a través de la capa de difusión	
D_j	Coficiente de difusión o difusividad de la especie j	cm ² s ⁻¹

D_{Ox}	Distribución de estados electrónicos vacantes de la especie Ox	$(\text{eV cm}^3)^{-1}$
D_{Red}	Distribución de estados electrónicos vacantes de la especie Red	
d	Espacio entre las placas de un condensador	nm
E	Potencial de un par redox y potencial de electrodo Diferencia de potencial entre las placas de un condensador	
E_1	Potencial del ánodo en una celda electroquímica	
E_2	Potencial del cátodo en una celda electroquímica	
E_{Eq}	Potencial de equilibrio	V o mV
E^0	Potencial estándar de un par redox y potencial estándar de electrodo	
$E^{0'}$	Potencial formal	
E_{OC}	Potencial a circuito abierto o fuerza electromotriz (<i>emf</i>) de una celda electroquímica (equilibrio)	
E^*_{OC}	Potencial a circuito abierto corregido	V o mV
ΔE	Potencial de celda (<i>emf</i>)	
ΔE^0	Potencial de celda (<i>emf</i>) estándar	
E	Energía de un estado electrónico	kJ mol^{-1} o eV
E_A	Energía de activación	kJ mol^{-1}
E_{A+}	Energía de activación para la reacción directa	
E_{A-}	Energía de activación para la reacción inversa	
E_F	Nivel o energía de Fermi ($\equiv \bar{\mu}_e$)	
E_F^α	Nivel o energía de Fermi en la fase α ($\equiv \bar{\mu}_e^\alpha$)	
$E_{F,redox}^0$	Nivel o energía de Fermi de las especies presentes en la disolución	kJ mol^{-1} o eV
E_{Ox}^0	Nivel de energía electrónicos de la especie Ox involucrada en una transferencia de electrones	
E_{Red}^0	Nivel de energía electrónicos de la especie Red involucrada en una transferencia de electrones	
e	Carga elemental (de un electrón)	$1,6 \cdot 10^{-19}$ C
F	Constante de Faraday	$96485,34$ C mol ⁻¹
F_{el}	Fuerza electrostática	N
f_i	Fugacidad del componente i en una mezcla	Pa o atm

f_i^α, f_i^β	Fugacidades del componente i en las fases α y β	
f_i^L	Fugacidad del componente i en una disolución líquida	
f_i^0	Fugacidad del componente i en una mezcla en el estado estándar	
$f_i^{0\alpha}, f_i^{0\beta}$	Fugacidades del componente i en las fases α y β en el estado estándar	
f_{RP}	Fracción formada en R que avanza hacia P	
f_{PR}	Fracción formada en P que avanza hacia R	
$f(\mathbf{E})$	Función de Fermi	
G	Energía libre de Gibbs	
G^E	Energía libre de Gibbs de exceso	
ΔG	Incremento de energía libre de Gibbs	
ΔG^0	Incremento de energía libre de Gibbs estándar	
$\Delta_\ddagger G^0$	Energía libre de Gibbs estándar de activación	
$\Delta_\ddagger G_a^0$	Energía libre de Gibbs estándar de activación para la reacción anódica bajo polarización por activación	
$\Delta_\ddagger G_{a0}^0$	Energía libre de Gibbs estándar de activación para la reacción anódica en el equilibrio	kJ
$\Delta_\ddagger G_c^0$	Energía libre de Gibbs estándar de activación para la reacción catódica bajo polarización por activación	
$\Delta_\ddagger G_{c0}^0$	Energía libre de Gibbs estándar de activación para la reacción catódica en el equilibrio	
$\Delta_\ddagger G_+^0$	Energía libre de Gibbs estándar de activación para la reacción directa	
$\Delta_\ddagger G_-^0$	Energía libre de Gibbs estándar de activación para la reacción inversa	
g^E	Energía libre de Gibbs molar de exceso	kJ mol ⁻¹
\bar{g}_i^E	Energía libre de Gibbs molar parcial de exceso	
H	Entalpía	kJ
$\Delta_\ddagger H^0$	Entalpía estándar de activación	
h	Constante de Planck	6,626 · 10 ⁻³⁴ J s
I	Corriente	A o mA
I_{ion}	Fuerza iónica	mol (kg disolvente) ⁻¹

I^0	Corriente de intercambio	A
i	Densidad de corriente	A cm ⁻² o mA cm ⁻²
i_a	Densidad de corriente neta de la reacción anódica	
i_c	Densidad de corriente neta de la reacción catódica	
i_d	Densidad de corriente de difusión	
i_j	Densidad de corriente parcial debida a la migración de los iones j	
i_k	Densidad de corriente de reacción o cinética	
$i_{l,j}$	Densidad de corriente límite de difusión	A cm ⁻² o mA cm ⁻²
$i_{l,Ox}$	Densidad de corriente límite de difusión para la especie Ox	
$i_{l,Red}$	Densidad de corriente límite de difusión para la especie Red	
\bar{i}^0	Densidad de corriente de intercambio	
\bar{i}	Densidad de corriente parcial en sentido directo (catódico)	
$\bar{\bar{i}}$	Densidad de corriente parcial en sentido inverso (anódico)	
J_j	Densidad de flujo o flux total de la sustancia j	
$J_{c,j}$	Densidad de flujo o flux de la sustancia j por convección	mol cm ⁻² s ⁻¹
$J_{d,j}$	Densidad de flujo o flux de la sustancia j por difusión	
$J_{m,j}$	Densidad de flujo o flux de los iones j por migración	
K	Constante de equilibrio de una reacción química	
K_H	Constante de Henry	Pa o atm
k_B	Constante de Boltzmann	1,38 · 10 ⁻²³ J K ⁻¹ o 8,617 · 10 ⁻⁵ eV K ⁻¹
k	Coefficiente cinético para la reacción (5.1)	
k_a	Coefficiente cinético para la reacción anódica (de oxidación) dada por (5.21)	s ⁻¹
k_a^0	Coefficiente cinético en el equilibrio para la reacción anódica (de oxidación) dada por (5.21)	
k_c	Coefficiente cinético para la reacción catódica (de reducción) dada por (5.21)	s ⁻¹

k_c^0	Coeficiente cinético en el equilibrio para la reacción catódica (de reducción) dada por (5.21)	
k_+	Coeficiente cinético para la reacción directa dada por (5.1)	
k_-	Coeficiente cinético para la reacción inversa dada por (5.1)	
k'	Coeficiente cinético combinado entre la reacción directa e inversa dadas por (5.1)	
M	Propiedad termodinámica extensiva genérica	kJ
M^E	Propiedad termodinámica extensiva genérica de exceso	
M_j	Masa molar de la sustancia j	g mol ⁻¹
M_s	Masa molar del disolvente	
m	Masa	g
Δm_j	Masa formada o que ha reaccionado de una especie j a partir de una reacción electroquímica	
m_i	Molalidad del soluto no volátil i	
m_{MA}	Molalidad del electrolito $M_{\tau^+}A_{\tau^-}$	mol (kg disolvente) ⁻¹
m_+	Molalidad de un catión	
m_-	Molalidad de un anión	
m_{\pm}	Molalidad iónica media de un electrolito	
\overline{m}_i	Propiedad molar parcial de M	kJ mol ⁻¹
\overline{m}_i^E	Propiedad molar parcial de M de exceso	
N_A	Número de Avogadro	6,022 · 10 ²³ mol ⁻¹
n	Número de electrones que se intercambian en una reacción electroquímica	
n_i	Cantidad de sustancia del componente i en un sistema abierto	mol
n_j	Número de moles del ión j	
Δn_j	Moles formados o que han reaccionado de una especie j a partir de una reacción electroquímica	
n^0	Población de iones en el seno de un electrolito en la ecuación de Guoy-Chapman	iones L ⁻¹
P	Presión	Pa o atm

P_i^{Sat}	Presión de saturación o de vapor del líquido i a la temperatura de la mezcla	
P_s	Presión parcial del disolvente	
P_s^{Sat}	Presión de saturación o de vapor del disolvente puro	
Q	Calor que entra a un sistema cerrado (solo Sección 3.1)	kJ
	Carga	
Q_j	Carga del ion j	
Q_t	Carga unitaria de prueba	C
Q^E	Carga en la zona del electrolito	
Q^M	Carga en la superficie de un electrodo conductor	
q_S	Densidad de carga superficial	C cm ⁻²
q_V	Densidad de carga volumétrica o espacial	C cm ⁻³
R	(a) Constante universal de los gases ideales (b) Resistencia	8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga	Ω
R_{mt}	Resistencia a la transferencia de materia	
R_{PA}	Resistencia a la polarización por activación	
R_i	Constante de proporcionalidad entre f_i^L y x_i para disoluciones líquidas ideales	Pa o atm
r	Radio de un ion Distancia entre dos iones con carga de distinto signo (ley de Coulomb)	nm o Å
r_a	Velocidad de la reacción anódica	mol cm ⁻² s ⁻¹
r_c	Velocidad de la reacción catódica	
r_j	Velocidad de una reacción electroquímica	
r_+	Velocidad de la reacción directa dada por (5.1)	mol L ⁻¹ s ⁻¹
r_-	Velocidad de la reacción inversa dada por (5.1)	
r_{neta}	Velocidad neta de la reacción (5.1)	
S	Entropía (solo en la Sección 3.1)	kJ K ⁻¹
	Superficie	cm ²
S_T	Sección transversal de un conductor o sección transversal a la dirección del flujo	
Δ_*S^0	Entropía estándar de activación	kJ K ⁻¹

s_i	Entropía molar de la sustancia pura i	$\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
T	Temperatura absoluta	K
t_j	Número de transporte del ion j	
U	Energía interna	kJ
$\Delta_{\ddagger}U^0$	Energía interna estándar de activación	
u_+	Movilidad de un catión	
u_-	Movilidad de un anión	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
u_j	Movilidad del ion j	
u_j^0	Movilidad del ion j a dilución infinita	
V	Volumen	L o cm^3
W	Trabajo realizado por un sistema	kJ
W_{Ox}	Función normalizada de densidad de probabilidad para la especie Ox	eV^{-1}
W_{Red}	Función normalizada de densidad de probabilidad para la especie Red	
w_e	Trabajo eléctrico	kJ
w_q	Trabajo químico	
X_j	Especie genérica involucrada en una reacción electroquímica	
x	Distancia	cm o nm
x_1	Distancia desde la superficie del electrodo hasta el plano interior de Helmholtz	nm
x_2	Distancia desde la superficie del electrodo hasta el plano exterior de Helmholtz	
x_i	Fracción molar de la sustancia pura i en una disolución líquida	
y_i	Fracción molar de la sustancia pura i en una mezcla de gases	
z_+	Número de carga de un catión	
z_-	Número de carga de un anión	
z_j	Número de carga del ion j	
z_k	Número de carga del electrolito k	
α	Grado de disociación	
β	Coefficiente de transferencia o factor de simetría	

γ_i	Coefficiente de actividad del componente i en una mezcla	
$\gamma_i^{(c)}$	Coefficiente de actividad del soluto no volátil i cuando la molaridad es la unidad de concentración elegida	
$\gamma_i^{(m)}$	Coefficiente de actividad del soluto no volátil i cuando la molalidad es la unidad de concentración elegida	
$\gamma_i^{(x)}$	Coefficiente de actividad del soluto no volátil i cuando la fracción molar es la unidad de concentración elegida	
γ_{CM}	Coefficiente de actividad del complejo activado	
γ_P	Coefficiente de actividad de los productos	
γ_R	Coefficiente de actividad de los reactivos	
$\gamma_+^{(m)}$ (o γ_+)	Coefficiente de actividad de un catión	
$\gamma_-^{(m)}$ (o γ_-)	Coefficiente de actividad de un anión	
$\gamma_{\pm}^{(m)}$	Coefficiente de actividad iónico medio de un electrolito	
δ	Espesor de la capa de difusión	nm
ϵ_r	Constante dieléctrica relativa de un medio determinado.	
ϵ_0	Constante dieléctrica o permitividad del vacío	$8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
ζ_i	Medida adecuada de la concentración para un soluto no volátil i (molalidad, fracción molar o fracción en volumen)	
η	Viscosidad dinámica	$\text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ o $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Pa·s)
	Sobrepotencial	
η_{ct}	Sobrepotencial de transferencia de carga	V o mV
η_d	Sobrepotencial por concentración (difusional)	
η_{mt}	Sobrepotencial de transferencia de materia	
η_{rxn}	Sobrepotencial asociado con una reacción precedente	
θ	Coefficiente de arrastre en la ley de Stokes	
κ	Coefficiente de transmisión para la reacción (5.1) de acuerdo con la teoría del complejo activado	
$\kappa_{c,j}$	Coefficiente de transferencia de materia	cm s^{-1}
κ^{-1}	Longitud de Debye	nm
Λ	Conductividad molar de un electrolito	$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
Λ^0	Conductividad molar de un electrolito a dilución infinita	
λ	Energía de reorganización	kJ

λ_j	Conductividad molar del ion j	$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
λ_j^0	Conductividad molar del ion j a dilución infinita	
λ_{Ox}	Energía de reorganización de la especie Ox	kJ
λ_{Red}	Energía de reorganización de la especie Red	
μ_e	Potencial químico de un electrón	
$\mu_e^{(1)}$	Potencial químico de un electrón en la fase conductora (1)	
$\mu_e^{(M)}$	Potencial químico de un electrón en un metal (M)	
μ_i, μ_j	Potenciales químicos de las especies i y j	
$\mu_i^\alpha, \mu_i^\beta$	Potenciales químicos de la especie i en las fases α y β	
μ_s	Potencial químico del disolvente en un electrolito	
$\mu_{M^+A^-}$ (o μ_{MA})	Potencial químico del electrolito M^+A^-	
$\mu_{M^{z+}}$	Potencial químico del catión M^{z+}	
$\mu_{A^{z-}}$	Potencial químico del anión A^{z-}	
μ_i^0	Potencial químico de la especie i en el estado estándar	kJ mol^{-1}
μ_s^0	Potencial químico del disolvente puro	
μ_i^*	Potencial químico del soluto no volátil i en el estado estándar	
$\mu_{M^+A^-}^*$	Potencial químico del electrolito M^+A^- en el estado estándar	
$\mu_{M^{z+}}^*$	Potencial químico del catión M^{z+} en una disolución hipotética donde su molalidad es la unidad	
$\mu_{A^{z-}}^*$	Potencial químico del anión A^{z-} en una disolución hipotética donde su molalidad es la unidad	
$\mu_i^{0\alpha}, \mu_i^{0\beta}$	Potenciales químicos de la especie i en las fases α y β en el estado estándar	
$\bar{\mu}_e^\alpha$	Potencial electroquímico de un electrón en la fase α	
$\bar{\mu}_e^{(M)}$	Potencial electroquímico de un electrón en un metal (M)	
$\bar{\mu}_j$	Potencial electroquímico de la especie j	kJ mol^{-1}
$\bar{\mu}_j^{(1)}$	Potencial electroquímico de la especie j en la fase conductora (1)	
ν_i, ν_j	Coefficientes estequiométricos de las especies i y j	
ζ	Fuerza del campo eléctrico en un conductor	V cm^{-1}

π	Presión osmótica	Pa o atm
ρ	Resistividad	$\Omega \cdot \text{cm}$
ρ_s	Densidad del disolvente	g cm^{-1}
σ	(a) Conductividad eléctrica (b) Densidad de carga almacenada en un condensador	S cm^{-1}
σ^d	Densidad de carga en la capa difusa de Guoy-Chapman	
σ^E	Densidad de carga en el electrolito	
σ^j	Densidad de carga de los iones adsorbidos en el plano interior de Helmholtz	C cm^{-2}
σ^M	Densidad de carga en la superficie de un electrodo metálico	
σ^{OHP}	Densidad de carga en el plano exterior de Helmholtz (OHP)	
τ_+	Número de cationes en los que se disocia una molécula	
τ_-	Número de aniones en los que se disocia una molécula	
τ_k	Número total de iones en los que se disocia una molécula	
$v(x)$	Velocidad de convección a lo largo del eje x	cm s^{-1}
$v_{m,j}$	Velocidad lineal de los iones j por migración	
$\Phi^{(m)}$	Coefficiente osmótico	
χ	Coordenada de reacción	
X_{Eq}	Coordenada de reacción en el equilibrio	
\mathcal{V}	Volumen molar	L mol^{-1}
\mathcal{V}_s	Volumen molar del disolvente	$\text{o cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
ϕ	Potencial interior o de Galvani de una fase conductora	
$\phi^{(E)}$	Potencial de Galvani de un electrolito E	
$\phi^{(M)}$	Potencial de Galvani de un metal M	
ϕ_1	Potencial en el plano interior de Helmholtz	
ϕ_2	Potencial en el plano exterior de Helmholtz	V
$\Delta\phi$	Diferencia de potenciales de Galvani entre dos fases conductoras en contacto	
$\Delta\phi^{(B,A)}$	Diferencia de potencial entre los puntos A y B	
$\Delta\phi^{(M,E)}$	Diferencia de potencial interfacial entre un electrodo metálico y un electrolito	

$\Delta\phi^{(MR,ER)}$	Diferencia de potencial interfacial dentro del electrodo de referencia
$\Delta\phi^{(M2,M1)}$	Diferencia de potencial interfacial entre dos metales M1 y M2 en contacto
$\Delta\phi^{(M,MR)}$	Diferencia de potencial interfacial entre un metal (M) y la fase metálica (M_R) del electrodo de referencia
$\Delta\phi_0$	Caída de potencial a lo largo de la capa difusa de Guoy-Chapman
$\Delta\phi_2$	Caída de potencial en el plano exterior de Helmholtz

Índice

NOMENCLATURA.....	III
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. La electroquímica desde una perspectiva histórica.....	2
1.1.1 .La electroquímica en la Antigüedad y en la Edad Media	2
1.1.2. La Edad Moderna: antecedentes de la teoría eléctrica	2
1.1.3. El nacimiento de la electroquímica como rama de la química	5
1.1.4. Fuentes de corriente constante en el siglo XIX: las primeras pilas y baterías.....	12
1.1.5. Las raíces y el desarrollo de la teoría de electrolitos a finales del siglo XIX.....	17
1.1.6. La historia de los potenciales y el nacimiento de la termodinámica electroquímica	20
1.1.7. Procesos técnicos a finales del siglo XIX	23
1.1.8. La teoría de los electrolitos y el concepto de doble capa a principios del siglo XX.....	25
1.1.9. Génesis de la cinética electroquímica	27
1.1.10. Electroquímica experimental y nuevas técnicas de medida.....	29
1.1.11. Las últimas décadas del siglo XX.....	33
1.2. Celdas y reacciones electroquímicas	35

1.3. Procesos farádicos y no farádicos. Definición básica.....	39
1.3.1. Procesos no farádicos y la naturaleza de la interfase electrodo/electrolito.....	40
1.3.2. Procesos farádicos. Tipos de celdas electroquímicas.....	42
1.4. Iones en disoluciones de electrolitos. Conductividad, movilidad y números de transferencia	43
Bibliografía adicional	49
CAPÍTULO 2. DIFERENCIAS DE POTENCIAL Y POTENCIALES DE ELECTRODO.....	51
2.1. Potencial de Galvani	52
2.2. Interacciones entre fases conductoras. Diferencias de potencial interfaciales	54
2.2.1. Contacto metal-metal	54
2.2.2. Contacto metal-electrolito	56
2.2.3. Medida de potenciales interfaciales.....	58
2.3. Potenciales a circuito abierto	60
2.3.1. Circuitos con conductores electrónicos	60
2.3.2. Circuitos galvánicos	61
2.4. Potenciales de electrodo.....	62
Bibliografía adicional	64
CAPÍTULO 3. TERMODINÁMICA DE LOS PROCESOS ELECTROQUÍMICOS .	65
3.1. Termodinámica clásica del equilibrio de fases	65
3.1.1. Sistemas cerrados homogéneos	66
3.1.2. Sistemas abiertos homogéneos	70
3.1.3. Equilibrio en sistemas cerrados heterogéneos.....	72
3.1.4. Potencial químico.....	72
3.1.5. Fugacidad y actividad	73
3.1.6. La disolución ideal	76
3.1.7. Funciones de exceso	77
3.1.8. Actividad y coeficientes de actividad	78
3.1.9. Equilibrio en las reacciones químicas.....	79
3.2. Energía libre de Gibbs y potencial de celda	82
3.2.1. Ecuaciones para la fuerza electromotriz de las celdas electroquímicas.....	82
3.2.2. Potenciales de semirreacción y potenciales de reducción	85

3.2.3. Potencial de electrodo y concentración. Ecuación de Nernst	88
3.2.4. Electrodo de referencia	89
3.3. Potencial electroquímico. Nivel de Fermi y potencial absoluto	91
3.3.1. Potencial electroquímico	91
3.3.2. Nivel de Fermi y potencial absoluto	93
Bibliografía adicional	94
CAPÍTULO 4. TERMODINÁMICA DE LAS DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS	95
4.1. Coeficiente de actividad de un soluto no volátil y coeficiente osmótico del disolvente	96
4.2. Disoluciones de electrolitos. Electroneutralidad	98
4.3. Coeficiente osmótico en una disolución de un electrolito	101
4.4. Interacciones ion-ion. Ley límite de Debye-Hückel	102
4.5. Interacciones ion-disolvente y coeficiente de actividad	105
Bibliografía adicional	108
CAPÍTULO 5. CINÉTICA ELECTROQUÍMICA	109
5.1. Teoría clásica de la velocidad de reacción	109
5.1.1. Cinética química y equilibrio dinámico	109
5.1.2. Ecuación de Arrhenius y energía de activación	111
5.1.3. Teoría del estado de transición	113
5.2. Conceptos básicos sobre velocidad de las reacciones de electrodo y polarización	115
5.2.1. Forma general de las ecuaciones de reacción electroquímicas	115
5.2.2. Leyes de Faraday y velocidad de una reacción electroquímica	116
5.2.3. Ecuaciones para el balance de materia	118
5.2.4. Introducción al concepto de polarización del electrodo	121
5.2.5. Varios tipos de polarización	123
5.2.6. Factores que afectan a la velocidad de las reacciones electródicas ..	124
5.3. Polarización por activación. Ecuación de Butler-Volmer	126
5.3.1. Ecuaciones de la polarización por activación	126
5.3.2. La ecuación de equilibrio: tratamiento cinético	129
5.3.3. Casos límite en la ecuación de Butler-Volmer bajo polarización por activación	130
5.3.4. Teoría del estado de transición y cinética electroquímica: deducción del modelo de Butler-Volmer	132

Para seguir leyendo, inicie el proceso de compra, click aquí