

Traducido del ruso por
Laura García Rodríguez

Impreso en la URSS. 1981

541.37

ELECTROQUÍMICA

На испанском языке

© Издательство «Высшая школа» 1978
© Traducción al español. Editorial Mir. 1980

INDICE

DE LOS AUTORES	7
INTRODUCCION	9

PRIMERA PARTE TEORIA DE LOS ELECTROLITOS

CAPITULO I. TEORIA CLASICA DE LA DISOCIACION ELECTRO- LITICA	14
---	----

1. Demostraciones experimentales de la existencia de iones en las soluciones de los electrolitos (14). 2. Tesis fundamentales de la teoría de Arrhenius (18). 3. Equilibrios iónicos en las soluciones de electrolitos (20). 4. Deficiencias de la teoría clásica de disociación electrolítica (26).

CAPITULO II. INTERACCION ION — DIPOLO EN LAS SOLUCIO- NES DE ELECTROLITOS	28
--	----

1. Mecanismos de formación de las soluciones de electrolitos (28). 2. Energía de la red cristalina (29). 3. Energía de solvatación (33). 4. Energía de solvatación real y química (38). 5. Entropía de solvatación y números de solvatación de iones (41).

CAPITULO III. INTERACCION ION — ION EN LAS SOLUCIONES DE ELECTROLITOS	43
--	----

1. Descripción termodinámica de los equilibrios en las soluciones de electrolitos (43). 2. Distribución de los iones en la solución del electrolito y potencial de la atmósfera iónica (50). 3. Teoría de Debye—Hückel y los coeficientes de actividad (55). 4. Aplicación de la teoría de Debye—Hückel a los electrolitos débiles (63). 5. Solubilidad y teoría de Debye—Hückel (65). 6. Asociación iónica en las soluciones de electrolitos (66). 7. Enfoques actuales de describir las propiedades termodinámicas de las soluciones de electrolitos (68). 8. Polielectrolitos (71).

CAPITULO IV. FENOMENOS DE DESEQUILIBRIO EN LAS SOLU- CIONES DE LOS ELECTROLITOS	75
--	----

1. Característica general de los fenómenos de desequilibrio en las soluciones de electrolitos (75). 2. Difusión y migración de los iones (77). 3. Conductividad específica y equivalente de las soluciones de electrolitos (82). 4. Números de transporte y métodos para determinarlos (87). 5. Movilidad límite de los iones (95). 6. Movilidad, conductividad y números de transporte en función de la concentración (98). 7. Casos particulares de conductividad de soluciones de electrolitos (106). 8. Algunas regularidades de las reacciones iónicas en soluciones de electrolitos (111).

CAPITULO V. FUNDIDOS Y ELECTROLITOS SOLIDOS	125
---	-----

1. Estructura de los líquidos iónicos y su conductividad (125). 2. Conductividad de los electrolitos sólidos (132).

SEGUNDA PARTE
TERMODINAMICA Y CINETICA ELECTROQUIMICA

CAPITULO VI. FUNDAMENTOS DE LA TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

TROQUIMICA

1. Potencial electroquímico y equilibrio en la superficie de separación electrodo — solución (141).
2. Equilibrio en circuito electroquímico (147).
3. Semirreacciones de oxidación-reducción y noción del potencial de electrodo (158).
4. Clasificación de los electrodos y de los circuitos electroquímicos (165).
5. Método de la f.e.m. al determinar los coeficientes de actividad, los números de transporte, los productos de solubilidad y las constantes de equilibrio de las reacciones iónicas (179).
6. Equilibrio de membrana y potencial de membrana (185).
7. Electrodos ionselectivos y enzimáticos (188).
8. Membranas biológicas y bioelectroquímica (193).

141

CAPITULO VII. LA CAPA ELECTRICA DOBLE Y LOS FENOMENOS DE ADSORCION EN LA SUPERFICIE DE SEPARACION ELECTRODO — SOLUCION

1. Relación entre los fenómenos eléctricos y de adsorción en la superficie de separación interfacial (198).
2. Método de adsorción para estudiar la capa eléctrica doble (205).
3. Fenómenos electrocapilares (208).
4. Capacidad de la capa eléctrica doble (216).
5. Potenciales de la carga nula y mecanismo de aparición de la f.e.m. del circuito electroquímico (221).
6. Noción de modelo fundamentales respecto a la estructura de la capa eléctrica doble (227).

198

CAPITULO VIII. FUNDAMENTOS DE CINETICA ELECTROQUIMICA

1. Característica general de procesos electroquímicos (237).
2. Característica de polarización en condiciones de etapa limitadora de transporte de masa (241).
3. Método de electrodo de disco giratorio (248).
4. Método polarográfico (251).
5. Teoría de descarga retardada y su argumentación actual (258).
6. Métodos de investigación de la etapa de descarga ionización (267).
7. Influencia de la estructura de la capa doble y de la naturaleza del metal sobre la sobre tensión del desprendimiento del hidrógeno y la electrorreducción de los aniones (275).
8. Regularidades de los procesos electródicos en condiciones de reacción química lenta (285).
9. Polarización durante la formación de nueva fase (290).

237

CAPITULO IX. ALGUNOS ASPECTOS DE APLICACION DE LA ELECTROQUIMICA

1. Corrosión de los metales y métodos de protección (292).
2. Fuentes electroquímicas de la corriente (303).
3. Quimiotrónica (310).
4. Fabricación electroquímica de productos químicos (316).
5. Electrometallurgia y galvanotécnica (318).
6. Métodos electroquímicos de análisis (319).

292

Bibliografía

330

DE LOS AUTORES

In memoriam de nuestro
inolvidable maestro
Alexandr Naúmovich Frumkin
Los autores

La presente obra se ajusta al programa de la sección de electroquímica del curso general universitario de química física. Constituyen su fundamento las conferencias que en el transcurso de los últimos 15 años dicta uno de los autores en la facultad de química de la Universidad Lomonosov de Moscú.

Al preparar el libro, el académico A. N. Frumkin nos prestó una enorme ayuda. Con él puntualizábamos cuáles debían ser las cuestiones que es preciso considerar en los fundamentos de la electroquímica teórica, así como la más racional sucesión desde el punto de vista metodológico, al exponer el material. Hemos tratado de reflejar en este libro la noción de la electroquímica, sus vías de desarrollo, problemas y uso práctico expuesta por A. N. Frumkin en su brillante «Palabra sobre la utilidad de la electroquímica» en el XI congreso mendeleviano (Alma-Ata, 1975). Nuestro profundo agradecimiento a A. N. Frumkin será eterno.

La presente obra trata, además de las partes tradicionales de la electroquímica teórica, los problemas que, poseyendo gran importancia teórica y práctica no figuran en los cursos actuales de electroquímica. Destaquemos entre ellos la estructura y propiedades de las soluciones de polielectrólitos, la cinética de las reacciones iónicas en una solución, las propiedades electroquímicas de los fundidos y electrólitos sólidos, los equilibrios de membrana y los problemas de bioelectroquímica, nociones actuales sobre el acto elemental de reacciones iónicas y electroquímicas y también toda una serie de nuevos aspectos de la electroquímica aplicada. Se presta atención ante todo a la exposición de los fundamentos de electroquímica teórica, sus nociiones y conceptos fundamentales. Al mismo tiempo hemos tratado de mostrar las tendencias del desarrollo de la electroquímica