

Revisión de los fundamentos de la electroquímica

por

Julio Palacios

1. *Insuficiencia de la Electroquímica actual.*—Puede afirmarse que la Electroquímica ha quedado inafectada por los cambios que las teorías cuantistas contemporáneas han motivado en los demás capítulos de la Física. Las leyes de Faraday, que pueden servir como ejemplo de leyes deterministas, conservan toda su validez, ya que, en el fondo, son consecuencia de la invariabilidad de las cargas eléctricas elementales. Con tales leyes y con los principios de la Termodinámica clásica, que permanecen inmovibles, se construyen las actuales teorías electroquímicas. Si a esto se añade el que los métodos electroquímicos son considerados como la manera más perfecta de medir afinidades químicas, que desempeñan papel primordial en la medida del pH, magnitud fundamental en la Bioquímica, que los fenómenos electroforéticos están siendo empleados con éxito en problemas relacionados con la misma ciencia y que cuestión de tanta trascendencia económica como la corrosión de los metales está siendo abordada mediante la medida de potenciales electrotródicos, ha de causar extrañeza que, según nos proponemos ver, sea preciso revisar la Electroquímica desde sus mismos cimientos.

2. *¿Dónde radica la fuerza electromotriz de los generadores galvánicos?* Quien libre de prejuicios, con los conocimientos elementales de la Física, pretenda explicarse el funcionamiento de los generadores galvánicos, recordará que la f. e. m. de todo generador ha de medirse por la diferencia de potencial en sus bornes cuando el circuito está abierto, y como ni en los electrodos ni en el líquido puede haber campo eléctrico cuando no circula corriente, puesto que son conductores, llegará a la conclusión de que los saltos de potencial están localizados en las superficies de separación de los electrodos con el líquido y de los líquidos entre sí si hubiere varios. Por ejemplo, en la pila de Volta: $\text{Zn}/\text{SO}_4\text{H}_2, \text{aq}/\text{Cu}$, la f. e. m. valdrá:

$$E = E_{\text{Zn},1} + E_{\text{I}, \text{Cu}},$$

[1]

donde $E_{1, \text{Cu}}$ y $E_{1, \text{Zn}} = -E_{\text{Zn}, 1}$ son los saltos galvánicos en uno y otro electrodo.

Estos conceptos, claros y precisos, son los que se utilizan en todos los libros didácticos, y con ellos se elabora una teoría que relaciona la f. e. m. de los elementos galvánicos con los procesos químicos que tienen lugar en sus electrodos.

Sin embargo, ya en 1917 llamaba la atención Langmuir (1) sobre la necesidad de precisar lo que había de entenderse por fuerza electromotriz y por diferencia de potencial, y Buttler (2), en 1924, dice que «si bien no se ha llegado a un acuerdo en lo que atañe al papel que el potencial de contacto entre los metales electródicos desempeña en la f. e. m. total del elemento, se acepta ya generalmente que la hipotética presión de disolución de los metales está íntimamente ligada con su función de trabajo termiónico».

Basta la lectura del párrafo transcrito para convencerse de que la Electroquímica tenía planteado un problema que afectaba a sus conceptos más fundamentales. Sin embargo, en ningún libro de los que hemos consultado hemos visto tratada la cuestión, a no ser en el de McInnes (3), que se limita a decir: «Algunos autores, particularmente los físicos, consideran que los potenciales no se originan en las superficies metal-electrolito, sino en las uniones metal con metal, tal como en los contactos Cu-Zn y C — Cu de los alambres que unen los electrodos. El que cuestión tan fundamental esté por resolver es prueba de que se trata de un asunto realmente difícil.»

Las afirmaciones de McInnes nos llenaron de curiosidad por saber quiénes eran los físicos aludidos y cuáles las razones para pensar de modo tan insólito, pues si la f. e. m. de un elemento galvánico es algo que existe ya antes de cerrar el circuito, ¿qué tienen que ver con ella los potenciales que se originen al unir metálicamente sus electrodos?

Nuestra curiosidad no pudo satisfacerse con la consulta de libros. Según veremos, la cuestión gira en torno del efecto de Volta, y es el caso que los electroquímicos, o lo soslayan o no creen en él. Así, en la edición de 1930 del libro de Ostwald-Drucker, *Handbuch der Allgemeine Chemie*, vol. 8, se dedican diez páginas al efecto de Volta y se atribuye a la humedad y a los gases adsorbidos. Otro tanto sucede en el *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, de Jellineck, vol. 3, 1930. En el *Lehrbuch der Physik*, de Müller-Pouillet, vol. IV, hay un artículo de Nordheim, en el que se exponen de modo magistral las modernas teorías de los metales en general y del potencial de contacto en particular; pero en el dedicado a la Electroquímica, que sigue a continuación y está escrito por G. Young y A. Coehn, no hay nada que guarde relación con el problema que nos ocupa.

La alusión de McInnes se refiere, probablemente, a un artículo de Gurney, en el que, además de aplicar los métodos de la Mecánica ondulatoria para ex-

plicar la presión de disolución postulada por Nernst, dedica un apartado a la «resolución de la controversia del salto de potencial voltaico», o más concretamente, a explicar el hecho, dado por cierto, de que la serie electroquímica de los metales coincida con la serie de Volta.

Que nosotros sepamos, el trabajo de Gurney es el único que se ocupa en el tema en cuestión, por lo que merece ser estudiado con detenimiento.

He aquí cómo razona Gurney: Se mide en un calorímetro el calor que se desprende en la pila $Zn/\dots Zn^{2+}; \dots Cu^{2+}/Cu$ cuando se pone en circuito corto. El proceso consiste en la disolución de un ion de cinc en el polo negativo, en el depósito de un ion de cobre sobre el positivo, y en el paso de dos electrones desde el cinc hasta el cobre por el circuito exterior. En consecuencia, el calor medido valdrá:

$$2e(P_{Zn} - P_{Cu}) + Q_{Cu} - Q_{Zn}, \quad [2]$$

donde el paréntesis representa el salto de potencial en la unión de ambos metales, y Q_{Cu} y Q_{Zn} son los calores de hidratación de los iones de cobre y de cinc, respectivamente.

Según los principios de la Termodinámica, la f. e. m. de un generador galvánico es igual a la pérdida de entalpía libre correspondiente al paso de la unidad de carga. Cuando no intervienen gases y la temperatura es suficientemente baja, la pérdida de entalpía libre difiere muy poco de la pérdida de energía interna, que es la que se mide en el calorímetro. Por tanto, la f. e. m. valdrá, muy aproximadamente:

$$E = P_{Zn} - P_{Cu} + \frac{1}{2e}(Q_{Cu} - Q_{Zn}) \quad [3]$$

Supone luego Gurney que la diferencia $P_{Zn} - P_{Cu}$ es igual al salto voltaico y que es mucho mayor que el último término, con lo que llega a la conclusión de que *la fuerza electromotriz de los elementos galvánicos está determinada por el salto voltaico entre los metales electródicos.*

Desde luego, el modo de razonar de Gurney sólo es aplicable al caso particular en que cada electrodo está sumergido en una disolución de sus propios iones. Pero, además de esta limitación, confunde el salto de potencial en la unión de dos metales, con el salto voltaico, cosa inadmisibles, según se verá más adelante. Y prueba de que cree que se trata del efecto de Volta, es que pretende medirlo por la diferencia de las funciones de trabajo termiónico correspondientes a uno y otro metal.

He aquí, a nuestro juicio, el papel que el salto de potencial entre dos metales en contacto desempeñan en la f. e. m. de una pila en que intervienen como electrodos.

Si pudieran medirse los *potenciales internos* de los electrodos, su diferen-

cia, cuando la pila está en circuito abierto, habría de ser igual a la suma algébrica de todos los saltos de potencial existentes en las superficies límites que se encuentran al atravesar la pila de uno a otro electrodo, y tal diferencia de potencial, en el caso considerado por Gurney, habría de ser igual a $(Q_{Cu} - Q_{Zn})/2e$, esto es, correspondería a los calores de hidratación de ambos iones, y el salto de potencial entre los metales no figuraría para nada.

Pero es el caso que, para medir la f. e. m., se empieza por proveer la pila de bornes iguales, con lo que se introducen saltos de potencial parásitos debidos al contacto entre cada electrodo y su borne. En virtud de la ley de Volta, sean cuales fueren los metales intermedios, todo pasa como si en uno de los electrodos se colocase un borne formado por el metal del otro. Lo que se mide es la diferencia de potencial entre puntos situados en lo interior de los bornes, y tal diferencia es lo que se toma como fuerza electromotriz del generador. Su valor en el caso de la pila de Volta, cuando el electrodo de cinc se provee de un borne de cobre será:

$$E = (P_{Cu} - P_1) + (P_1 - P_{Zn}) + \Delta P_{Zn, Cu} \quad 4)$$

donde $\Delta P_{Zn, Cu}$ representa el salto de potencial entre el electrodo de cinc y su borne. Gracias al último término, ocurre que E es igual a la pérdida que experimenta la entalpía libre del sistema cuando, al cerrar el circuito, circula la unidad de carga, pues el proceso total se compone del canje de cationes entre los electrodos y el líquido y del paso de electrones por el circuito exterior, del cual toma cuenta, precisamente, el término aludido. Como consecuencia, no es legítimo igualar la f. e. m. de un generador galvánico a la suma de los saltos de potencial metal líquido. Todos los cálculos con que se pretende deducir los potenciales electródicos a partir de la medida de la f. e. m. son erróneos si no se tiene en cuenta el salto que se introduce al proveer la pila de bornes iguales.

Quienes creen que la corrección es igual al salto voltaico, están también en un error. Para esclarecerlo es preciso exponer, siquiera sea brevemente, lo que se sabe acerca de la constitución de los metales.

En resumen: *en la f. e. m. de las pilas intervienen todos los saltos de potencial, incluyendo los que se introducen al proveer los electrodos de bornes iguales.*

3. *El salto voltaico.*—El año 1786 una ráfaga hizo oscilar la cuerda en que la señora Galvani había colgado unas patas de rana, y el resultado fué una controversia entre su marido y Volta, que se ha prolongado hasta nuestros días. Volta hizo ver en 1802 que basta el contacto en seco de dos metales para que se carguen con electricidades de signo contrario. Galvani hizo notar que no hay corriente eléctrica a menos de interponer un líquido entre los metales. La opinión de Galvani triunfó, y por eso las pilas eléctricas se

llaman generadores galvánicos. Pero también Volta tenía razón, y él mismo dió una lista, en la que cada metal se carga positivamente con relación al que le sigue.

De la serie de Volta fueron dándose diferentes versiones a lo largo del pasado siglo. Cada investigador (Seebeck, Pfaff, Pécllet, Auerbach, etc.) introducía alteraciones, y aún ahora son varias las series de Volta que se encuentran en los libros contemporáneos.

No hay que decir que, desconociendo la naturaleza de la electricidad, las explicaciones que se dieron del efecto de Volta no podían ser correctas, y hubo quien opinó que los metales formaban un elemento galvánico en el que el aire actuaba de electrolito. Helmholtz atribuyó el fenómeno al «diferente

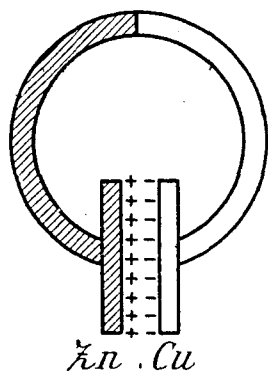


Fig. 1.—El salto voltaico entre dos metales es la caída de potencial en el espacio que separa las armaduras del condensador.

poder de atracción que los metales ejercen sobre el flúido eléctrico», hipótesis que permitía someterlo a cálculo y medida.

Los experimentos cuantitativos no empezaron hasta la segunda mitad del siglo pasado (Kohlrausch, 1853; Hanckel, 1861-1865; Hallwachs, 1886; Christiansen, 1893; Exner, 1882-1887; Lord Kelvin, 1897, etc.), y han continuado hasta nuestros días. Se utilizaron los métodos más variados e ingeniosos, pero en esencia todos obedecen al siguiente esquema. Con los metales en cuestión se forma un condensador, y se unen las armaduras como indica la figura 1. De uno u otro modo se mide el campo electrostático entre las armaduras y se calcula la caída total de potencial, caída que se atribuía al salto de potencial en la soldadura, y por eso se denomina salto voltaico o potencial de contacto entre ambos metales. Luego veremos que la última denominación es incorrecta.

Si se hubieran obtenido resultados fidedignos, no habría motivo para poner en duda que el salto voltaico era una magnitud característica de cada pareja de metales, pero la imposibilidad de reproducir las medidas fué causa de que



las opiniones se dividieran. Nadie negaba la aparición de cargas de signo contrario, pero ya se había llegado al final del siglo y, a pesar del gran acopio de medidas, aún tenía lugar una curiosa discusión entre Lord Kelvin, partidario de la teoría de los potenciales de contacto, y Sir Oliver Lodge, que afirmaba que el pretendido salto de potencial era rigurosamente nulo.

El lector podrá enterarse de cómo estaba el asunto a comienzos del siglo actual en el libro de Schwolson, tomo IV, parte primera, traducción francesa, 1910. Nos limitaremos a decir que ha sido precisa la moderna técnica de vacío, y los métodos más refinados de limpieza y desgasificación de metales para hacer medidas aceptables (5), con lo que, por fin, ha sido posible, tomando un origen arbitrario, atribuir a cada metal un potencial característico y formar una lista con cuyo auxilio se obtiene el potencial voltaico entre dos metales sin más que hallar la diferencia entre los respectivos valores.

Al mismo tiempo que el perfeccionamiento de los métodos experimentales permitía medir el salto voltaico, las teorías del estado metálico sugeridas por él efecto fotoeléctrico y por la emisión termiónica, condujeron a un resultado notabilísimo: el salto de potencial que se mide en el efecto de Volta, esto es, la caída total de potencial en el espacio que separa las armaduras de condensador de la figura 1, no es igual al salto de potencial en la soldadura. La diferencia de potenciales entre dos puntos, *a* y *b*, situados a uno y otro lado de la superficie de separación, ha recibido el nombre de *salto galvánico*, y ocurre que *el salto galvánico no es igual al salto voltaico*. De cómo puede ser así, se dará la explicación en el apartado que sigue. Es esta ocasión de advertir al lector que en muchos artículos escritos por electroquímicos se llama salto voltaico a los que debiera llamarse salto galvánico, y que la confusión se presta a malas interpretaciones (6).

T A B L A I

Serie de Volta según Auerbach

(+) Al, Zn, Sn, Cd, Pb, Sb, Bi, Hg, Fe, acero, Cu, Ag, Au, carbón, U, Pt, Pd, MnO₂, PbO₂ (-)

La ley de Volta impide la obtención de una corriente eléctrica por el simple contacto de metales en reposo, por lo que, para medir el potencial de contacto, es preciso recurrir a métodos electrostáticos. Merece, sin embargo, ser mencionado el fenómeno descubierto por M. Lafay (7), según el cual, el movimiento relativo de dos metales en contacto, es suficiente para obtener una corriente acusada por el galvanómetro. Este fenómeno ha sido comprobado por J. B. Seth, Bhashamji Gulati y Swaran Singh (8), quienes pretenden medir con él el efecto de Volta. Creemos, sin embargo, que es difícil decidir si lo que se mide es el salto voltaico o el galvánico. Probablemente se trata de un fenómeno complicado en el que intervienen ambos saltos de potencial en forma difícil de precisar.

El efecto de Volta y todo cuanto con él se relaciona sigue siendo tema de actualidad. El profesor A. W. Porter se ocupó en él en su discurso presidencial de la sección A del Congreso de la Asociación Británica celebrado en Glasgow en 1928, y Sir Oliver Lodge trató la misma cuestión en la Sociedad de Faraday con ocasión del primer aniversario de Spiers.

4. *La superficie de los metales es una barrera para los electrones.*—Cuando se forma el retículo cristalino de un metal, cada átomo expulsa algunos de sus electrones, probablemente los de valencia, que quedan en libertad de movimientos entre el retículo y se comportan como un fluido que lo impregna. Fermi y Dirac (9), con su estadística cuántica, hallaron la distribución de velocidades en los electrones libres de un metal y explicaron el que, a pe-

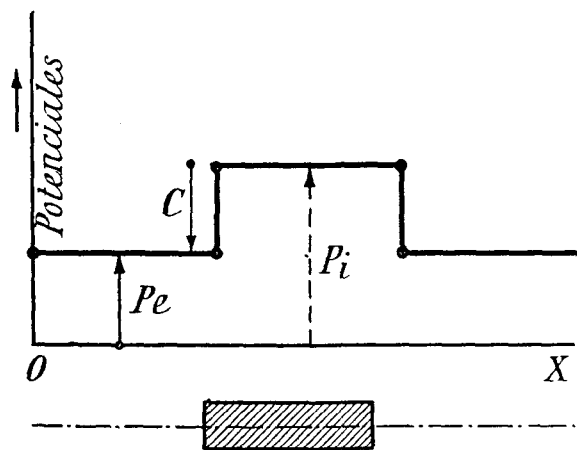


Fig. 2. —Al penetrar en un metal, hay que saltar una barrera de potencial por ser $P_i > P_e$.

sar de su libertad de movimientos, no influyeran en la capacidad calorífica. Sommerfeld (10), Nordheim (11) y Fowler (12) completaron la teoría de Fermi y Dirac, aplicándola al efecto fotoeléctrico y al de Richardson, esto es, al arranque de electrones por bombardeo con fotones, y a la emisión electrónica provocada por la elevación de temperatura, fenómeno este último de capital importancia en la técnica moderna.

No cabe en los límites de este artículo exponer, ni siquiera sucintamente, las citadas teorías, que pueden estudiarse en las monografías y en los grandes tratados modernos de Física, por lo que nos contentaremos con resumir sus resultados en forma intuitiva, siguiendo a Nordheim (13).

Considérese un trozo de metal aislado en el espacio (fig. 2). El campo eléctrico en su interior es nulo, por lo que el potencial tendrá un valor constante que representaremos por P_i . Si para simplificar la cuestión se supone que el campo exterior es también nulo, el potencial externo, P_e , será asimismo

constante, pero resulta ser menor que P_i . Al atravesar la superficie del metal desde fuera hacia adentro, hay un salto o barrera de potencial, $P_i - P_e$, y el metal constituye a modo de una colina para los potenciales.

Multiplicando la carga, $-e$, del electrón, por el potencial en cada punto, se tendrá la energía potencial del electrón:

$$\varepsilon_p = -eP; \quad e = +1,60 \cdot 10^{-19} \text{ culombios.} \quad [5]$$

Si se miden las energías del electrón en electronvoltios, resulta en la figura la misma escala para las energías del electrón que para los potenciales, lo que simplifica mucho los razonamientos. En cambio, la desgraciada circunstancia de haber atribuido signo negativo a la carga del electrón complica mucho el asunto, pues sucede que cuando su energía potencial es positiva, el potencial

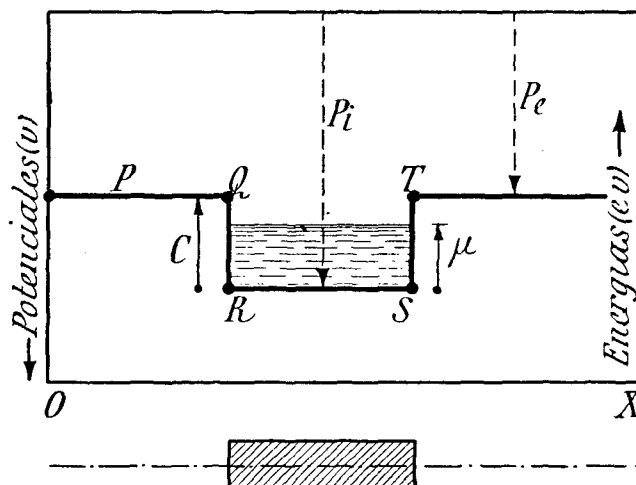


Fig. 3.—Contando positivamente los potenciales hacia abajo, la colina se convierte en una hondonada, de la que no pueden salir los electrones si no tienen energía suficiente.

será negativo, y viceversa. Por este motivo conviene recurrir a la representación de la figura 3, en la que los potenciales se cuentan positivamente hacia abajo y las energías hacia arriba. Con esto, la colina de potenciales se convierte en un hoyo, representado por la línea quebrada PQRST. Para que un electrón que se halla en reposo dentro del metal pueda salir, hay que comunicarle la energía necesaria para que pueda saltar la barrera C , de modo que la energía *total* de extracción, expresada en electronvoltios, valdrá:

$$C = (\varepsilon_p)_e - (\varepsilon_p)_i = P_i - P_e \quad [6]$$

Pero los electrones metálicos no se hallan en reposo, sino que se com-

portan como un gas electrónico al que ha de aplicarse la estadística de Fermi-Dirac. Resulta así que el hoyo está lleno de electrones hasta cierto nivel, ϵ_0 , de modo que la energía *efectiva* de arranque, la que se mide en el efecto fotoeléctrico, vale:

$$\Phi = C - \epsilon_0 = (P_i - P_e) - \epsilon_0, \quad [7]$$

de donde resulta para la barrera potencial:

$$C = P_i - P_e = \Phi + \epsilon_0. \quad [8]$$

Nordheim ha calculado, mediante la estadística de Fermi-Dirac, el valor de ϵ_0 , magnitud que, para las temperaturas ordinarias, representa la energía cinética máxima de los electrones contenidos en el metal, y resulta ser:

$$\epsilon_0 = \mu \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right\}, \quad [9]$$

donde μ es una constante, característica del metal, que vale:

$$\mu = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad [10]$$

En esta expresión, h es la constante de Planck, k la de Boltzmann, n el número de electrones libres en cada unidad de volumen, y G el peso estadístico de cada nivel energético, esto es, $G = 2$ por las dos posiciones del espín. Si n_0 es el número de átomos por cada unidad de volumen, y cada uno suelta z electrones, será: $n = z n_0$.

En el cero absoluto es $\epsilon_0 = \mu$, y lo mismo ocurre, con gran aproximación, a temperatura ordinaria.

La tabla II da los valores de μ , en electronvoltios, para los diferentes metales.

TABLA II

Energía máxima de los electrones metálicos en el cero absoluto

Metal	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au	Mg	Ca	Hg
$n_0 \cdot 10^{-22}$	4,65	2,54	1,33	1,08	1,85	8,48	5,88	5,90	4,22	2,29	4,19
$\mu \cdot z^{-2/3}$	5,7	3,1	2,1	1,8	1,5	7,1	5,5	5,5	4,4	3,0	4,4
Metal	Al	Zr	Pb	Th	Ta	Mo	W	Fe	Ni	Pd	Pt
$n_0 \cdot 10^{-22}$	6,00	4,26	3,31	2,86	5,0	6,40	6,25	8,49	9,00	6,54	6,62
$\mu \cdot z^{-2/3}$	5,6	4,4	3,7	3,3	5,3	5,8	4,8	7,1	7,3	5,9	5,9

5. *Salto galvánico entre dos metales.*—Se unen dos metales, a y b , y se trata de averiguar cuánto vale, una vez alcanzado el equilibrio, la diferencia

$(P_i)_b - (P_i)_a$ entre sus potenciales internos, diferencia a la que Schottky le ha muy acertadamente el nombre de tensión galvánica o salto galvánico (14).

Empiécese por considerar los metales separados, y admítase, para simplificar la cuestión, que forman las armaduras de un condensador plano con cargas cualesquiera. Cada metal se caracterizará por su hoyo de potenciales, que estará lleno de electrones hasta la altura crítica ϕ . Pero la posición relativa de los hoyos queda indeterminada, pues dependerá de la carga que, eventualmente, tenga cada metal. En la figura 4 se ha representado la marcha de potenciales a lo largo de una recta que atraviesa el condensador. En cada metal hay hoyos cuya profundidad, C_a y C_b , representa la respectiva barrera de potencial. Entre ellos existirá una distribución lineal de potenciales, de modo que, para pasar de uno a otro, hay que remontar una cuesta.

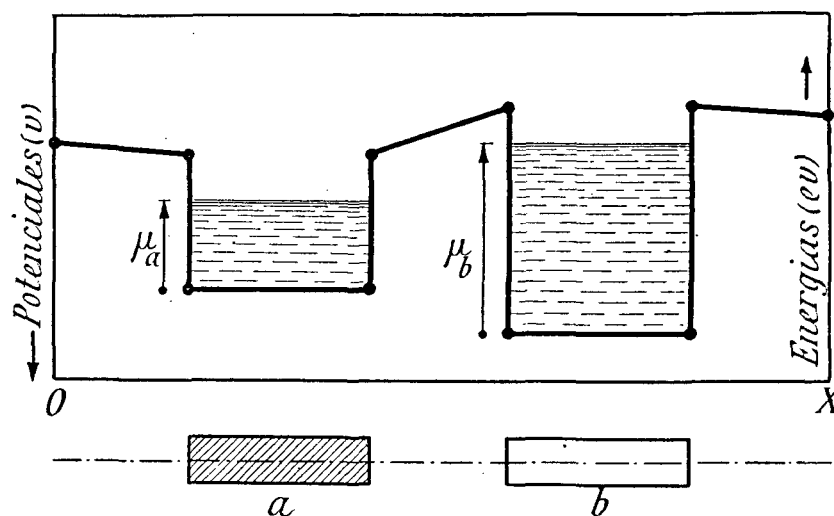


Fig. 4.—Distribución de potenciales en dos metales separados.

Al acercar los metales, la cuesta que los separa disminuye de altura, porque al aumentar la capacidad permaneciendo constantes las cargas, ha de menguar la diferencia entre los potenciales externos. Toda la experiencia adquirida al empalmar metales diferentes para formar circuitos, muestra que, en cuanto se llega al contacto eléctrico, esto es, tan pronto como es posible la transferencia de electrones, se llega a un estado de equilibrio en el que, forzosamente, ha de haber una distribución de potenciales determinada por la naturaleza de ambos metales.

El equilibrio eléctrico de dos metales en contacto se logrará cuando la superficie de separación sea atravesada por igual número de electrones en ambos sentidos. Es notorio que tal condición no puede ser satisfecha cuando los fondos de las hondonadas quedan a igual profundidad, pues entonces per-

dería electrones el metal cuya energía crítica, μ , fuese mayor, según hace ver la figura 5 a. Es preciso, por tanto, que subsista una diferencia de potencial, y la teoría conduce a una distribución tal como la representada en la figura 5 b, en la que los niveles energéticos máximos de ambos metales quedan a igual altura. Se ve inmediatamente que tal cosa sucede cuando, midiendo las energías en electronvoltios, ocurre que:

$$(P_i)_b - (P_i)_a = (\mu_b - \mu_a) \frac{1}{e}. \quad [11]$$

Aquellos electrones del metal b , cuya energía es inferior a $(\mu_b - \mu_a)/e$, no pueden salir del hoyo, como si sufrieran la reflexión total en la superficie de separación.

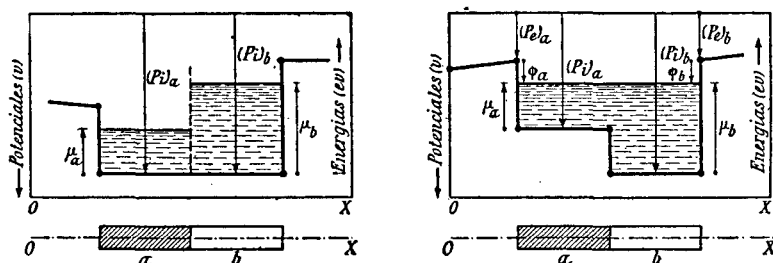


Fig. 5.—Distribución de potenciales en dos metales en contacto. La figura 5 a muestra que no pueden ser iguales los potenciales internos. En la 5 b, que representa la distribución correcta, los niveles energéticos superiores quedan a igual altura.

El salto galvánico entre dos metales es igual a la diferencia, cambiada de signo, entre sus respectivos niveles energéticos máximos.

No hay manera de medir directamente el salto galvánico por la imposibilidad de determinar el potencial interno de los metales. Se trata de un concepto cuyo valor deriva de la teoría que se aplique. Con la tabla II puede formarse una *serie de Galvani*, que permitirá calcular el salto galvánico para cada dos metales por la diferencia entre los respectivos valores de la energía crítica, pero ello requiere averiguar el número, z , de electrones que se desprenden de cada átomo.

Todo lo que precede es válido en el cero absoluto y, con gran aproximación, a temperaturas no muy superiores a la ambiente. La elevación de temperatura obliga a cambiar μ por ϵ_0 , con lo que se origina el efecto termoeléctrico. Además, hay electrones cuya energía rebasa el valor crítico, ϵ_0 , y tiene lugar la emisión térmica de cargas negativas.

6. *El efecto fotoeléctrico, el salto voltaico y la fórmula de Richardson.*—

El trabajo de arranque de los electrones se mide por la energía, ϕ , que sumada con la que poseen los situados en el nivel energético superior, es suficiente para saltar la barrera de potencial. En la figura 5 b se ve que :

$$(P_e)_b + \Phi_b = (P_e)_a + \Phi_a, \quad [12]$$

o sea :

$$(P_e)_b - (P_e)_a = (\Phi_a - \Phi_b)/e. \quad [13]$$

El salto voltaico es igual a la diferencia de los trabajos de arranque cambiados de signo y medidos en electronvoltios.

La diferencia entre los potenciales externos es la que se mide en el efecto de Volta, y resulta ser igual a la diferencia entre los trabajos de arranque. Además, la fórmula de Einstein :

$$h \nu_0 = \Phi \quad [14]$$

relaciona la magnitud de ϕ , que los ingleses llaman *función de trabajo*, con el valor umbral, ν_0 , de la frecuencia que han de tener los fotones para producir el efecto fotoeléctrico, con lo cual, y gracias a un método ideado por Fowler (12), puede hallarse la función de trabajo con gran precisión.

Otro fenómeno que permite medir la función de trabajo y, por consiguiente, deducir el efecto de Volta entre dos metales, es la emisión de electrones provocada por la elevación de temperatura, que es lo que se llama efecto termiónico. La corriente de saturación en un tubo evacuado con cátodo caliente, referida a la unidad de superficie, está dada por la fórmula de Richardson :

$$\frac{I}{s} = A T^2 \exp (e \Phi / k T), \quad [15]$$

que ha sido justificada teóricamente (15). La constante A es característica de cada metal, y ha de ser determinada empíricamente.

La validez de la fórmula [15] ha sido comprobada experimentalmente de modo plenamente satisfactorio (16), y por eso los métodos basados en la medida de ϕ , sea utilizando el efecto fotoeléctrico, sea el termiónico, se consideran como los más adecuados para formar la serie de Volta. He aquí la que se obtiene con los datos tomados del libro de Reimann (17) :

TABLA III

Serie de Volta, según los valores de la función de trabajo

CUERPO	Φ ELECTRONVOLTIOS		CUERPO	Φ ELECTRONVOLTIOS	
	Fotoeléctr.	Termión.		Fotoeléctr.	Termión.
Cs	1,81	(1,87-1,96)	Sn liq.....	—	4,17
Rb	—	(2,16-2,19)	Co hexa.....	—	(4,28)
Ba	2,11	—	Sn β.....	—	4,28
K.....	—	2,24	Cu.....	—	(4,26-4,33)
Li.....	—	(2,28)	Sn α.....	—	4,39
Mg.....	—	(2,42)	Hg sól. y liq.....	—	(4,52)
Na.....	—	(2,46)	W.....	4,54	4,54
Tierras raras.....	~ 3	—	Rh.....	4,58	4,57
Th.....	3,38	—	Os.....	4,7	—
Zn.....	—	(3,5)	Ag.....	—	4,74
Hf.....	3,53	—	Fe.....	4,77	4,77
C.....	4	—	Au.....	—	4,90
Ta.....	4,12	4,11	Pd.....	4,99	4,97
Zr.....	4,12	—	Ni.....	5,03	5,01
Co cúbico.....	—	(4,12)	Re.....	5,1	4,98
Mo.....	4,15	4,15	Pt.....	6,27	(6,30)

7. *Los potenciales de adsorción.*—Puesto ya en claro lo que sucede entre cada electrodo y su borne, es ocasión de entrar en el terreno propio de la Electroquímica, o sea en el estudio de los saltos galvánicos entre cada electrodo y su electrolito, y entre cada dos electrolitos entre sí.

El salto galvánico entre dos líquidos se considera muy pequeño en comparación con los demás, y se calcula mediante una teoría termodinámica debida a Planck (18).

La teoría de Nernst conduce a resultados satisfactorios para el salto galvánico entre un metal y un líquido cuando el salto se debe a los cationes del propio metal, esto es, en los *electrodos solubles*.

Queda por resolver el caso general, el de un metal sumergido en un líquido que contiene cationes extraños. Según Nernst, el salto galvánico en tales casos no tiene valor fijo, sino que depende de circunstancias fortuitas de las que no es posible tomar cuenta. Pero algunas investigaciones recientes (19), entre ellas las nuestras (20), han demostrado que no es así, sino que se trata de una magnitud física perfectamente determinada.

En un trabajo anterior expusimos una teoría del salto galvánico basada en los fenómenos de adsorción (21). Vamos a reproducirla en sus líneas generales, añadiendo las observaciones motivadas por los experimentos que hemos realizado posteriormente.

El punto de partida es la fórmula de Gibbs:

$$d\sigma = - a R T \frac{dc}{c} \quad [16]$$

que da el cambio, $d\sigma$, que experimenta la tensión superficial de una disolución diluída cuando su concentración experimenta un aumento dc . La constante a representa el número de partículas del soluto que emigran del seno del líquido cuando aumenta en una unidad la superficie.

Se ha visto en los apartados anteriores que todo metal está protegido por una especie de barrera de potencial. Esta barrera, modificada por la presen-

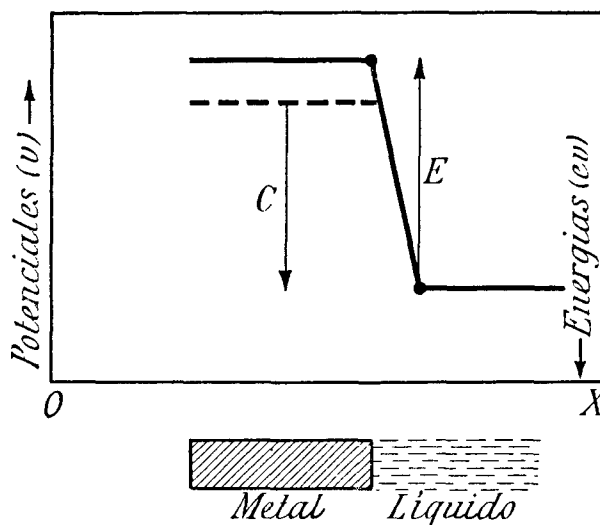


Fig. 6.—Salto galvánico entre un metal y un líquido de acuerdo con la hipótesis de la capa doble de Helmholtz.

cia del líquido, es lo que constituye el salto galvánico. En la modificación puede intervenir cuanto hay en el líquido, disolvente y solutos, incluyendo en éstos las moléculas procedentes de la fase gaseosa. Desarrollar una teoría en que se tengan en cuenta todos estos factores es empresa demasiado ardua, pero las siguientes razones nos inducen a atribuir a los cationes el papel predominante:

1.^a En los electrodos solubles rige la ley de Nernst, y en su potencial galvánico no influye sino la concentración de los cationes del propio metal mientras sean ellos eficaces.

2.^a Al cerrar el circuito de una pila del tipo $B/\dots B^{b+}/A$, en la que A es un electrodo insoluble, si se opera en el vacío o en una atmósfera inerte, todo se reduce al paso de átomos del metal B al metal A , según se demuestra en

un trabajo que se halla pendiente de publicación en los *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, y según acaba de comprobar J. Garrido mediante los rayos X. Los aniones no son afectados por el proceso; obran, en todo caso, como intermediarios que ni ganan ni pierden al final de cuentas.

He aquí cómo nos representamos el mecanismo mediante el cual los cationes modifican el potencial de barrera. El retículo cristalino del electrodo está interrumpido en su superficie, y las fuerzas reticulares tienden a captar los cationes existentes en el líquido, con más o menos intensidad según sea su naturaleza, por lo que, el trabajo que tales fuerzas son capaces de desarrollar, agregado a la energía cinética de los cationes disueltos, podrá ser suficiente para que algunos salten la barrera y queden incorporados o yuxtapuestos al electrodo. Con el acceso de cationes se eleva el potencial interno del electrodo, según se indica en la figura 6, en la que, al revés de lo que se hizo en las anteriores, se cuentan los potenciales positivamente hacia arriba, porque lo que importa ahora son los cationes con sus cargas positivas.

El camino directo para calcular el nuevo salto galvánico, E , consistiría en expresar que, multiplicándolo por la carga del catión, ha de ser igual a la pérdida de entalpía libre que experimenta el sistema cuando uno de los cationes pasa del líquido al electrodo. Pero es más cómodo razonar como sigue: Al introducir el metal en el líquido hay una emigración de cationes que pasan del segundo al primero. El proceso, por tanto, puede describirse como un fenómeno de adsorción, y puede demostrarse (21) que le es aplicable la fórmula de Gibbs [16], en la que σ es la energía por unidad de superficie, y la magnitud a depende de la concentración, c , de los cationes y de todas las circunstancias que puedan influir en el fenómeno.

La marcha de potenciales desde la superficie del electrodo hasta el seno del líquido habría de calcularse por el camino indicado por Stern (22), pero, para simplificar la cuestión, supondremos que se forma una capa doble de acuerdo con las ideas de Helmholtz, con lo que todo pasa como si existiera un condensador con determinada capacidad, k , por unidad de superficie, y el salto galvánico, que representaremos por E , valdrá:

$$E = C + a \frac{\nu f}{k}, \quad [17]$$

donde ν es la valencia del catión, y $f = 96500$ culombios es el valor del Faraday, y C es la barrera de potencial en el vacío. La eliminación de a entre [16] y [17] conduce a:

$$d\sigma = -k \frac{RT}{\nu f} (E - C) \frac{dc}{c}. \quad [18]$$

Para eliminar k se requiere otra ecuación. Expresese que la energía superficial, σ , es la que correspondería al líquido puro en contacto con el sólido, aumentada en la que procede del trabajo eléctrico y en la que se origina por el trabajo que realiza la presión osmótica cuando emigran a cationes hacia la superficie:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{1}{2} k (E - C)^2 - a RT = \sigma_0 - \frac{1}{2} k (E - C)^2 - k \frac{RT}{vf} (E - C) \quad [19]$$

de donde:

$$d\sigma = -k(E - C) dE - k \frac{RT}{vf} dE$$

y, comparando, con [18]:

$$(E - C) dE + \frac{RT}{vf} dE = \frac{RT}{vf} (E - C) \frac{dc}{c},$$

o sea:

$$dE + \frac{RT}{vf} \frac{dE}{E - C} = \frac{RT}{vf} \frac{dc}{c}$$

cuya integración conduce a:

$$E - E_0 + \frac{RT}{vf} \ln \frac{E - C}{E_0 - C} = \frac{RT}{vf} \ln \frac{c}{c_0}, \quad [19]$$

Pasando a logaritmos decimales y midiendo los potenciales en voltios resulta:

$$E - E_0 + \frac{1,983 \cdot 10^{-4}}{v} T \log \frac{E - C}{E_0 - C} = \frac{1,983 \cdot 10^{-4}}{v} T \log \frac{c}{c_0}, \quad [20]$$

que es la expresión buscada. En ella, $E - C$ es el cambio que experimenta el salto de potencial en el electrodo por efecto de los cationes adsorbidos. Representando su valor en función de $\log c/c_0$, resulta una curva ascendente con dos asíntotas, una para $E = C$, $c = 0$, y otra con una inclinación que corresponde a la fórmula de Nernst.

No puede pretenderse que la ecuación [20] sea rigurosa por las simplificaciones que se han introducido al deducirla. En particular, podrá suceder que E_0 dependa, no sólo de la naturaleza de los aniones y de la fase gaseosa, sino también de la presión de ésta y de la concentración de aquéllos, en cuyo caso sería de prever que la pendiente llegase a ser mayor que la correspondiente a la ley de Nernst, por aumentar E_0 con c . Nuestras medidas parecen confirmar esta previsión.

Como el término adsorción sirve para designar fenómenos mal conocidos en general, conviene precisar su sentido. Llamaremos *electrodo adsorbente*

aquel que, al ser sumergido en una disolución electrolítica, provoca una migración de iones entre el seno de la misma y la superficie de separación. Si todo queda reducido a la citada migración cuando el circuito está abierto, se establecerá un salto galvánico constante entre el electrodo y el líquido, pero si se trata de metales que se disuelven o que cambian cationes con el electrolito, irá variando el salto galvánico a medida que se produzcan tales procesos, y habrá que distinguir entre el valor instantáneo obtenido en el momento de la inmersión y el que resulta cuando se alcanza el estado de equilibrio.

8. *La serie electroquímica y la serie de Volta.*—Lo expuesto en los aparados anteriores nos permite dar nuestra opinión en la ya secular polémica acerca de la intervención que el salto voltaico entre los electrodos (mal llamado potencial de contacto) tiene en la f. e. m. de la pila, y a qué se debe el hecho de que el orden de los metales en la serie electroquímica resulte ser, a grandes rasgos, el mismo que en la Volta. Es de advertir, ante todo, que

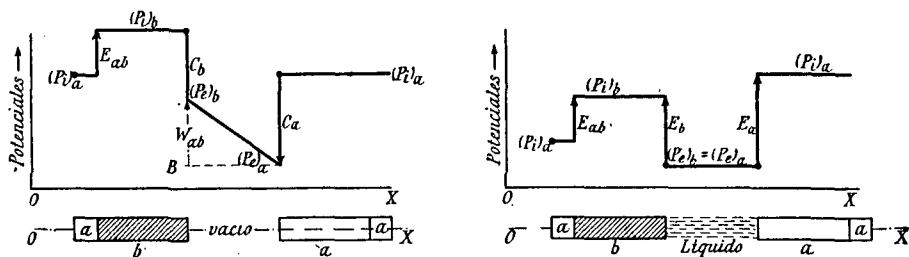


Fig. 7 a.—Relación entre la serie electroquímica y la de Volta. La fig. 7 b se obtiene de la 7 a poniendo horizontal el tramo inclinado, con lo que todos los puntos situados a la izquierda del mismo experimentan un descenso igual al salto voltaico W_{ab} .

en realidad el orden es inverso, pues ocurre que, dados dos metales, cinc y cobre, por ejemplo, el que hace de polo positivo en la pila galvánica (el cobre) es el que se carga negativamente al ponerlo en contacto con el otro.

Supóngase que ambos metales, a y b , están provistos de bornes del mismo metal, del a , por ejemplo, y que se hallan aislados en el vacío. Si se unen ambos bornes para que se igualen sus potenciales internos, $(P_i)_a$, se obtendrá a lo largo de la recta OX la distribución representada en la figura 7, en la que, lo mismo que en la 6, se cuentan los potenciales positivamente hacia arriba. Hay primero una subida igual al salto galvánico, $E_{ab} = (P_i)_b - (P_i)_a$, entre ambos metales, luego un descanso brusco, C_b , producido por la barrera de potencial en la superficie de b . Sigue una caída de potencial, distribuida en el espacio vacío comprendido entre los electrodos, cuya cuantía, $W_{ab} = (P_e)_b - (P_e)_a$ es igual al salto voltaico característico de la pareja $a-b$. Si el metal b precede al a en la serie de Volta, será $W_{ab} > 0$, tal como se ha presentado en la figura. Finalmente, en la superficie de a hay otra barrera de potencial, C_a ,

con lo que se alcanza el potencial interno, $(P_i)_a$ que es igual en ambos bornes por ser del mismo metal y estar ligados entre sí.

Fórmese ahora la pila, para lo cual se suprimirá la conexión entre ambos electrodos, se dejará entrar aire y se echará el electrolito. Con ello se modificarán las barreras C_a y C_b , que se convertirán en los saltos galvánicos respectivos, de acuerdo con la fórmula [20]. Además, por ser el líquido conductor y estar la pila en circuito abierto, se anulará la diferencia entre los potenciales externos de ambos electrodos, con lo que el tramo inclinado que en la figura 7a representaba la distribución de potenciales en el espacio intermedio, se convertirá en un tramo horizontal, lo que equivale a decir que todos los potenciales situados a la izquierda del punto B experimentan un descenso igual al salto voltaico W_{ab} . Las cosas quedan, pues, como indica la figura 7b, y se ve que entre los bornes se establece una diferencia de potencial:

$$E = W_{ab} + (E_a - C_a) - (E_b - C_b),$$

de donde resulta que *la f. e. m. de una pila es igual al salto voltaico entre sus electrodos aumentado en la diferencia entre los aumentos que el electrolito y la fase gaseosa producen en las barreras de potencial de ambos electrodos*. Estos aumentos se calculan con la fórmula [20].

Si la diferencia entre los incrementos que sufren ambas barreras no llega a alterar el signo del salto voltaico, los metales en cuestión se hallarán ordenados en la serie electroquímica lo mismo que en la de Volta.

Lisboa, enero, 1949.

BIBLIOGRAFIA

- (1) I. LANGMUIR: «Am. Electrochem. Trans.», 29, 125, 1917.
- (2) BUTTLER: «Phil. Mag.», 48, 927, 1924.
- (3) McINNES: «The Principles of Electrochemistry», Reinhold, Nueva York, 1939.
- (4) R. W. GURNEY: «Proc. Roy. Soc. A.», 134, 378, 1932.
- (5) P. LUKIRSKY y S. PRILEZAEV: «ZS. f. Phys.», 49, 236, 1928; E. PATAI: Idem 63, 444, 1930; G. MÖNCH: Id., 65, 233, 1930; I. LANGMUIR y K. H. KINGDON: «Phys. Rev.», 34, 129, 1929; W. A. ZISMAN: «Rev. Sci. Instr.», 3, 367, 1932.
- (6) Véase, por ejemplo, KLEIN y LANGE: «ZS. f. Elektrochem», 43, 570, 1937; 44, 572, 1938; FRUMKIN: «Journ. of Chem. Physics.», 7, 552, 1939.
- (7) M. LAFAY: «C. R.», 186, 133.
- (8) J. B. SETH, BHISHAMJI GULATI, SWARAN SING: «Phil. Mag.», 12, 409, 1931.
- (9) E. FERMI: «ZS. f. Phys.», 36, 902, 1926; P. A. M. DIRAC: «Proc. Roy. Soc.» (A), 112, 661, 1926.

- (10) A. SOMMERFELD: «ZS. f. Phys.», 47, 1, 1928.
- (11) NORDHEIM: «ZS. f. Phys.», 48, 833, 1928.
- (12) A. FOWLER: «Phys. Rev.», 38, 45, 1931.
- (13) MÜLLER-POUILLET: «Lehrbuch der Physik», t. IV, parte 4.^a, Brunsviga, 1934.
- (14) W. SCHOTTKY: «ZS. f. Phys.», 34, 645, 1925; «Handb. d. Exp. Phys.», 13, 2.^a parte, Leipzig, 1928.
- (15) H. A. WILSON: «Phys. Rev.», 24, 38, 1924; O. W. WILSON: «Phil. Mag.», 28, 633, 1914; S. DUSHMAN: «Rev. of mod. Phys.», 2, 381, 1930.
- (16) O. B. RICHARDSON y F. S. ROBERTSON: «Phil. Mag.», 43, 557, 1922; R. B. MILLIKAN: «Phys. Rev.», 18, 236, 1921; C. C. VAN VOORHIS: «Phys. Rev.», 30, 318, 1928.
- (17) REIMANN: «Thermionic Emission», Chapman, Londres, 1934.
- (18) M. PLANCK: «Ann. d. Phys.», 39, 161, 1890; 40, 561, 1890; P. HENDERSON: «ZS. phys. Chem.», 59, 118, 1907; 63, 325, 1908; McINNES, ref. 3.
- (19) O. ESSIN y M. LOZMANOWA: «ZS. physik. Chemie», 167. Abt. A. 3, 209, 1933.
O. ESSIN y T. BEKLEMYSEWA: «Journ. Phys. Chem.», 39, 371, 1935.
- (20) J. PALACIOS y M. T. VIGÓN: «An. Fís. Quím.», 41, 10, 1945.
- (21) R. SALCEDO y J. PALACIOS: «An. Fís. Quím.», 40, 605, 1944.
- (22) O. STERN: «ZS. f. Elektrochem.», 30, 508, 1924.