

Tema 8

La Interfase Electrificada

Apuntes de Química Física Avanzada

Iñaki Tuñón

Departamento de Química Física

Universitat de València

TEMA 8. LA INTERFASE ELECTRIZADA

Contenido

1. Introducción
2. Termodinámica de la Interfase Electrizada
3. Estructura de la Interfase
Modelo de Helmholtz-Perrin o de la doble capa rígida
Modelo de Gouy-Chapman o de la doble capa difusa
Modelo de Stern
4. Doble Capa y Coloides

Bibliografía:

1. 'Química Física' J. Bertrán, J. Núñez (eds)
Ed. Ariel Ciencia, Barcelona 2002
2. 'Química Física' M. Diaz Peña y A. Roig Muntaner
Ed. Alhambra, Madrid 1972
3. 'Química Física' (6ª ed.) P. W. Atkins
Ed. Omega, Barcelona 1999
4. 'Fisicoquímica' (4ª ed.) I.N. Levine
Ed. McGraw-Hill, Madrid 1999

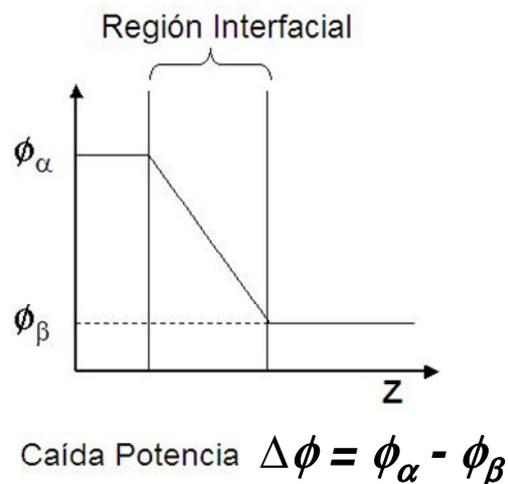
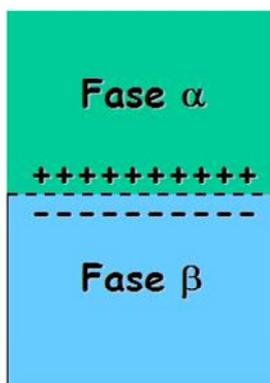
LA INTERFASE ELECTRIZADA

1. Introducción

Hasta ahora hemos estudiado el efecto de la presión, temperatura y, principalmente, la composición sobre las propiedades de la interfase. Sin embargo, existen otras variables que afectan el comportamiento termodinámico de los sistemas. En general, podemos escribir que el cambio de energía libre de un sistema es:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_j Y_j dX_j \quad (1)$$

donde Y y X son otras variables intensivas y extensivas. Un caso muy importante serían aquellos sistemas químicos donde hay presente cargas libres (por ejemplo iones) donde Y sería el potencial eléctrico (ϕ) y X la carga (Q). Si a través de una interfase tenemos una separación de cargas, habrá también una caída de potencial eléctrico a su través y entonces las propiedades de la interfase (la tensión superficial) dependerán de ese potencial.

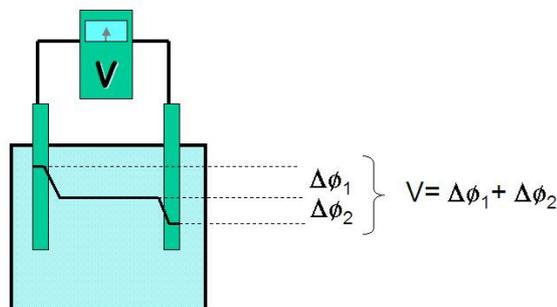


¿Cuáles son las posibles causas de una separación de cargas entre dos fases?.

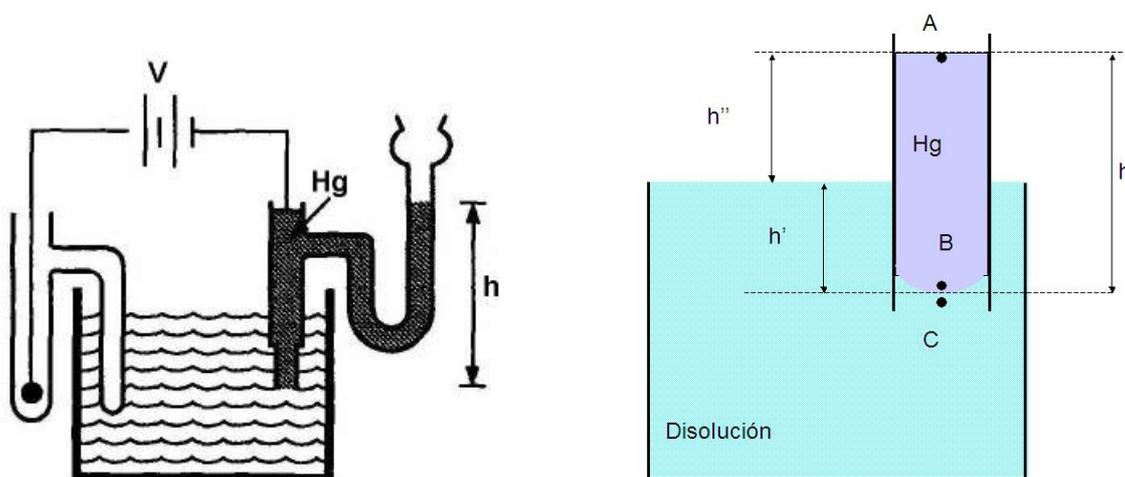
- Puede haber una transferencia espontánea de electrones entre las dos fases. Por ejemplo, si ponemos en contacto dos metales, debido a la diferencia entre los niveles energéticos de los electrones puede haber una cierta transferencia de carga hasta igualar la energía de los electrones en ambos metales.
- Se puede producir un proceso de adsorción de los iones de una disolución sobre la superficie de un sólido. Del lado de la disolución predominarán entonces los iones de signo contrario.
- Una fuente externa de potencial conectada a un electrodo puede provocar un flujo de electrones carga hacia el mismo, lo que a su vez provocará la redistribución de los iones de la disolución, acercándose aquellos con carga contraria.

En realidad, todos estos procesos pueden ser simultáneos y autoalimentarse. La aparición de una separación de cargas en el límite entre dos fases no es exclusivo de las interfases electrodo-disolución, sino que podrá darse siempre que existan especies cargadas. Nosotros nos centraremos en este tema, por su importancia, en los sistemas electroquímicos, es decir dos electrodos sumergidos en una disolución iónica. De esta manera, despreciando el circuito externo, tendremos dos interfases: electrodo 1-disolución y electrodo 2-disolución. La caída de potencial total, producida en todo el sistema será pues:

$$V = (\phi_1 - \phi_d) + (\phi_d - \phi_2) = \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 \quad (2)$$



Una manera de poner en evidencia los efectos que una separación de cargas o una caída de potencial tienen sobre las propiedades de una interfase es mediante el empleo de un electrodo de mercurio. El mercurio tiene la ventaja de ser un metal (y por lo tanto conductor) líquido, con lo que es muy fácil medir su tensión superficial. En concreto se emplean electrodos de mercurio introducido en un capilar. Sumergiéndolo en una disolución y cerrando el circuito con otro electrodo (normalmente de calomelanos $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$) podemos comprobar como al variar el potencial aplicado entre los dos electrodos cambian las propiedades de la interfase mercurio/disolución electrolítica.



El funcionamiento práctico del electrómetro capilar es el siguiente. La altura de la columna de mercurio se ajusta de tal forma que la posición del menisco de la interfase mercurio/disolución sea constante. En ese momento el sistema está en equilibrio mecánico de forma que el peso de la columna de mercurio está compensado por la fuerza superficial. La diferencia de presión que aparece en la interfase (entre los puntos B y C de la figura) vendrá dada por la ecuación de Young-Laplace:

$$P_B - P_C = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} \quad (3)$$

donde R es el radio del capilar y θ el ángulo de contacto. Además sabemos que las presiones en los puntos B y C pueden expresarse a partir de la del punto A:

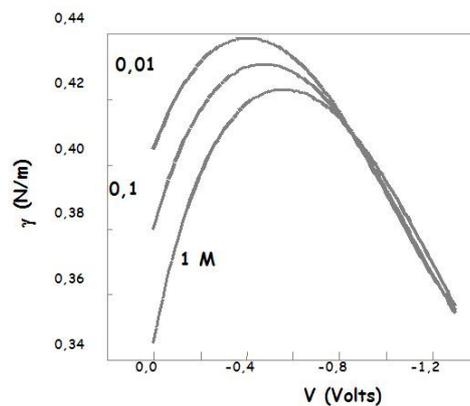
$$P_B = P_A + \rho_{Hg}gh \quad (4)$$

$$P_C = P_A + \rho_{aire}gh'' + \rho_{dis}gh'$$

Sustituyendo en (3) y teniendo en cuenta que $\rho_{Hg}gh \gg \rho_{dis}gh' \gg \rho_{aire}gh''$ y que el ángulo de contacto para la interfase disolución/mercurio/vidrio $\theta \approx 0$, las diferentes alturas medidas (h) para la columna de mercurio pueden traducirse a tensión superficial (γ):

$$\gamma = \frac{h\rho_{Hg}gR}{2} \quad (5)$$

Así, midiendo alturas para distintas diferencias de potencial aplicadas se obtienen las llamadas curvas electrocapilares que tienen la forma que aparece en la siguiente figura:



Es decir, son curvas de forma aproximadamente parabólica que depende de la concentración y naturaleza del electrolito presente en la disolución. Existe, a priori, una pequeña complicación para interpretar estas gráficas, y es que la diferencia de potencial aplicada (V) se reparte entre las dos interfases (electrodo Hg-disolución y electrodo 2-disolución; ver ecuación (2)). Para evitar este inconveniente se aprovecha el hecho de que el electrodo de medida (el de mercurio) es un electrodo idealmente polarizable, es decir al aplicar una diferencia de potencial, no se produce transferencia de carga a su través sino que se traduce en un aumento de la diferencia de potencial en su interfase. Si

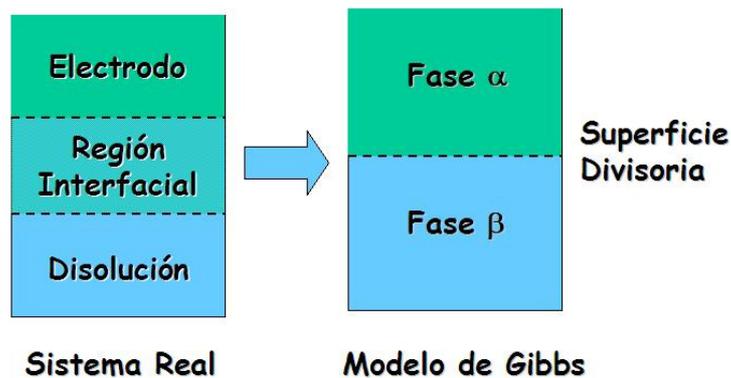
este electrodo se combina con uno idealmente no polarizable (al cambiar la diferencia de potencial se produce automáticamente una transferencia de carga a su través sin que se altere la caída de potencial en su interfase) entonces cualquier cambio en el potencial externo aplicado es igual al cambio en la caída de potencial en la interfase del electrodo de mercurio: $\Delta V = \Delta(\Delta\phi_1)$.

Los electrodos de calomelanos son un buen ejemplo de electrodo idealmente no polarizable.

Nuestro objetivo en este tema será, en primer lugar, introducir en el tratamiento termodinámico de las interfases los efectos de la diferencia de potencial, para así obtener una interpretación macroscópica de las curvas electrocapilares. Como ya ha ocurrido anteriormente, este tratamiento macroscópico o termodinámico permite obtener información útil pero predecir a priori el comportamiento experimental. Por eso, en una segunda parte, abordaremos modelos estructurales que permitan explicar y predecir la forma de las curvas electrocapilares. Como es habitual en la Química Física, en los tratamientos microscópicos ganaremos en capacidad predictiva pero perderemos la exactitud proporcionada por las relaciones puramente termodinámicas.

2. Termodinámica de la Interfase Electrizada

El tratamiento termodinámico de la interfase lo vamos a realizar siguiendo el mismo procedimiento que empleamos para analizar el efecto de la composición sobre la tensión superficial. Nos basaremos en el modelo de Gibbs en el que la región interfacial se substituye por una superficie divisoria (S) de volumen nulo:



La única diferencia será que tendremos que incluir dentro del tratamiento termodinámico un término extra para tener en cuenta la presencia de una cierta carga Q en el sistema y de un potencial eléctrico ϕ :

$$dU = -PdV + TdS + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dQ \quad (6)$$

Este último término puede englobarse junto con el del potencial químico, definiendo así el potencial electroquímico. La carga Q del sistema, se debe a la presencia de n_i moles de i especies diferentes con carga $z_i F$ (F es la constante de Faraday, 96485.3415 C/mol, que transforma la carga al S. I.), $Q = \sum_i z_i F n_i$ por lo que la ecuación (6) queda de la forma:

$$\begin{aligned} dU &= -PdV + TdS + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i z_i F \phi dn_i = \\ &= -PdV + TdS + \gamma dA + \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i = -PdV + TdS + \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i \end{aligned} \quad (7)$$

siendo $\bar{\mu}_i$ el potencial electroquímico. De esta forma el tratamiento de la interfase es exactamente el mismo que el empleado para deducir la isoterma de Gibbs, excepto que donde figure el potencial químico debe substituirse por el potencial electroquímico. Siguiendo los mismos pasos llegaríamos a la *isoterma de adsorción de Gibbs para interfases electrizadas*:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sum_i \Gamma_i z_i F d\phi \quad (8)$$

donde $\Gamma_i = n_i^S / A$ es la concentración superficial de exceso. El segundo sumatorio, sobre todas las especies cargadas, puede separarse en dos: uno para las cargas presentes en la fase α y otro para las de la fase β :

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sum_j^{\alpha} \Gamma_j z_j F d\phi^{\alpha} - \sum_k^{\beta} \Gamma_k z_k F d\phi^{\beta} \quad (9)$$

Lo que aparece dentro de cada uno de los sumatorios es la densidad de carga superficial de exceso (carga por unidad de área):

$$\begin{aligned} \sum_i^{\alpha} \Gamma_i z_i F &= \sum_i^{\alpha} \frac{n_i^S}{A} z_i F = \sigma^{\alpha} \\ \sum_k^{\beta} \Gamma_k z_k F &= \sum_k^{\beta} \frac{n_k^S}{A} z_k F = \sigma^{\beta} \end{aligned} \quad (10)$$

y teniendo en cuenta que se ha de preservar la electroneutralidad del sistema las dos densidades de cargas superficial de exceso, la de las fases α y β , deben de ser iguales y de signo contrario, la ecuación (9) queda:

$$\begin{aligned} d\gamma &= -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^{\alpha} d\phi^{\alpha} - \sigma^{\beta} d\phi^{\beta} = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^{\alpha} d\phi^{\alpha} + \sigma^{\alpha} d\phi^{\beta} = \\ &= -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^{\alpha} d(\phi^{\alpha} - \phi^{\beta}) = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^{\alpha} d(\Delta\phi) \end{aligned} \quad (11)$$

A partir de esta relación, si trabajamos en condiciones en que la caída de potencial en la interfase se mantiene constante, $d(\Delta\phi)=0$, recuperamos la isoterma de Gibbs tal como la conocimos en el estudio del efecto de la composición. Si trabajamos con un electrodo sumergido en una disolución de composición constante ($d\mu=0$) en el que cambiamos el potencial aplicado, la ecuación anterior queda simplemente como:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial(\Delta\phi)}\right)_{T,\mu} = -\sigma^\alpha \quad (12)$$

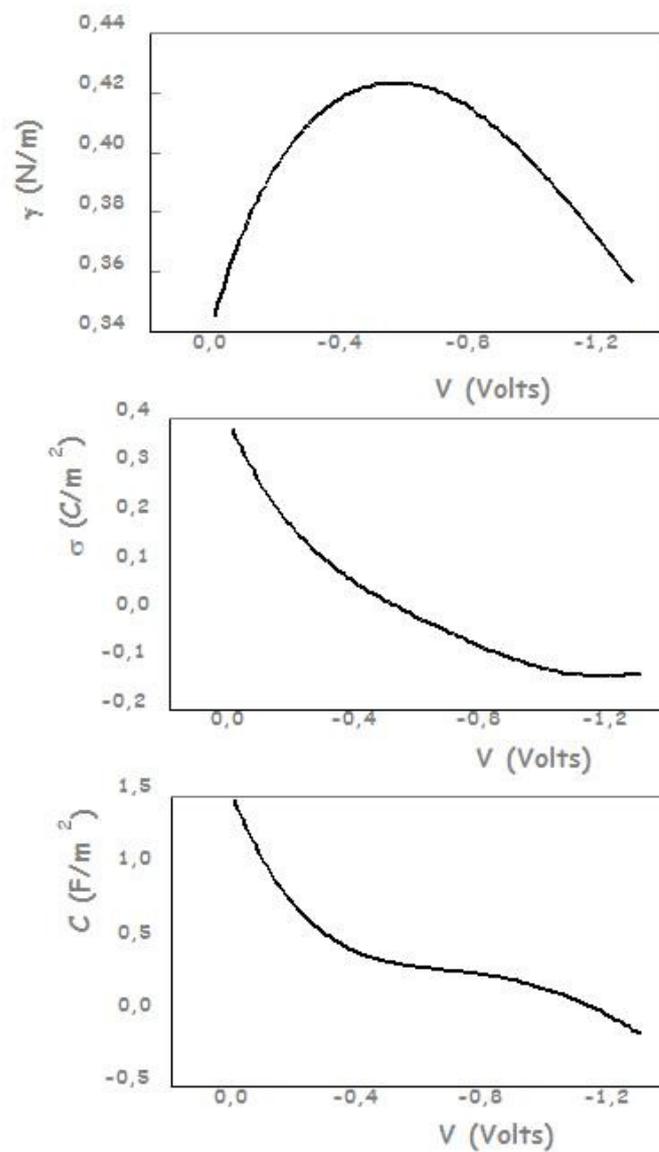
y si tenemos en cuenta que el electrodo de mercurio es idealmente polarizable y el de referencia no polarizable entonces $\Delta V = \Delta\Delta\phi = \Delta(\phi^\alpha - \phi^\beta)$:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\sigma \quad (13)$$

donde, para simplificar, eliminamos el superíndice para referirnos a una de las fases. Esta ecuación se conoce como ecuación de Lippmann y es la ecuación básica de la electrocapilaridad. Esta ecuación nos permite extraer información a partir de las curvas γ -V. La derivada de esta curva (la variación de la tensión superficial con el potencial aplicado) nos da la densidad de carga superficial de exceso en cada una de las fases puestas en contacto (iguales y de signo contrario). En nuestro caso, siguiendo el criterio dado en la ec (2), la carga obtenida corresponde a la superficie del electrodo. Por lo tanto, estudiando cómo cambia la tensión superficial de un electrodo podemos averiguar cuál es la carga acumulada por unidad de área a ambos lados de la interfase: sobre la superficie del electrodo y sobre la superficie de la disolución electrolítica que está en contacto con éste. Nuestra interfase es capaz por lo tanto de acumular una separación de cargas, capacidad que puede caracterizarse por la capacidad por unidad de área de un condensador equivalente a nuestra interfase:

$$C = \frac{d\sigma}{dV} = -\left(\frac{\partial^2\gamma}{\partial V^2}\right)_{T,\mu} \quad (14)$$

Por lo tanto, si obtenemos la curva electrocapilar de un sistema, su derivada nos proporciona la densidad de carga superficial y su derivada segunda la capacidad por unidad de área de la interfase. Para un electrodo de mercurio frente a uno de calomelanos sumergidos en una disolución de CsCl 1M a 25 °C se obtienen las siguientes curvas:



Estas gráficas muestran claramente que la curva electrocapilar es sólo aproximadamente parabólica, por lo que su derivada no es exactamente una línea recta ni su derivada segunda una línea horizontal. Un punto particularmente interesante en estas curvas es el máximo electrocapilar. En el máximo, la derivada primera es nula, lo que indica que en ese punto se anula la densidad de carga superficial en ambos lados de la interfase.

El tratamiento termodinámico permite por tanto extraer información útil a partir de los valores experimentales, de las curvas electrocapilares en este caso, pero no permite en modo alguno predecir a priori cómo deben de ser estas curvas. Para ellos deberíamos de ser capaces de integrar la ecuación de Lippmann:

$$\int d\gamma = -\int \sigma d(\Delta\phi) \quad (15)$$

Esto es sólo posible si disponemos de una función que nos proporcione la dependencia de la densidad de carga superficial con la caída de potencial $\sigma = \sigma(\Delta\phi)$, relación que sólo es posible obtener a partir de modelos microscópicos, más o menos complejos. El precio a pagar es la pérdida de generalidad y exactitud.

3. Estructura de la Interfase

La descripción de la interfase entre un electrodo y una disolución puede ser muy laboriosa. Además de la complejidad propia de la superficie del electrodo hemos de añadir la presencia en la disolución de al menos tres especies distintas: el disolvente, los cationes y los aniones. Las moléculas de agua pueden estar libres o formando una esfera de solvatación alrededor de los iones o del electrodo. La orientación de estas moléculas de agua dependerá a su vez de la carga del ion o del electrodo: si es positiva las aguas se orientarán con el oxígeno hacia la carga, si es negativa con los hidrógenos. Respecto a los iones además de distribuirse en función de la carga del electrodo (los de signo contrario se acercarán más en promedio al electrodo) pueden sufrir procesos específicos de quimiadsorción dependiendo de la naturaleza del electrodo. Todo ello da lugar a un sistema realmente complejo donde la consideración de las interacciones intermoleculares es decisiva para obtener una buena descripción. Las técnicas de simulación (Dinámica Molecular por ejemplo) pueden ser empleadas para el estudio de estos sistemas.

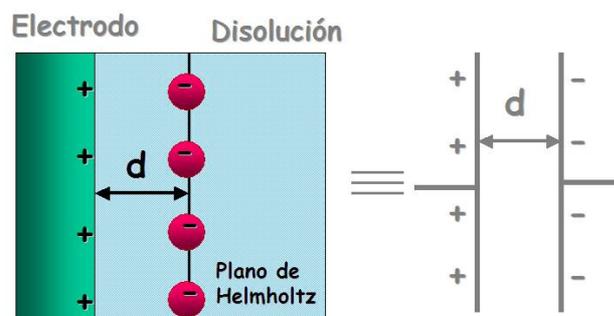
Sin embargo, muchas veces resulta conveniente disponer además de modelos simplificados que justifiquen el comportamiento macroscópico a un nivel mucho menor de complejidad. Vamos a abordar aquí el estudio de tres modelos

simplificados de la interfase electrizada. Estos modelos, de complejidad creciente, comparten tres puntos de partida:

- (i) El electrodo se considerará un plano perfecto ilimitado (que tomaremos como el plano zy). El potencial variará únicamente a lo largo del eje $x \rightarrow \phi = \phi(x)$.
- (ii) El disolvente se tratará como un continuo caracterizado por su constante dieléctrica (ϵ)
- (iii) Sólo tendremos en cuenta la contribución de las cargas libres (iones y electrones) al potencial eléctrico ignorando por ejemplo la contribución de los dipolos de las moléculas de disolvente. Así en el seno de la disolución, donde los iones se distribuyen homogéneamente, podremos tomar el origen de potenciales y la caída de potencial entre el electrodo (e) y la disolución (d) podrá escribirse: $\Delta\phi = \phi_e - \phi_d = \phi_e$ (16)

3.1. Modelo de Helmholtz-Perrin o de doble capa rígida.

El primero de los modelos desarrollados fue el de Helmholtz-Perrin, quienes supusieron que la interfase poseía una estructura rígida de tipo condensador plano. La doble capa en una interfase metal-disolución consiste, de acuerdo con este modelo, en un exceso o defecto de electrones en el metal y una cantidad equivalente de iones de carga opuesta a una distancia d que depende del radio iónico. Al lugar geométrico ocupado por los centros de los iones se le conoce como plano de Helmholtz. Este modelo presupone por tanto la existencia de dos capas rígidas.

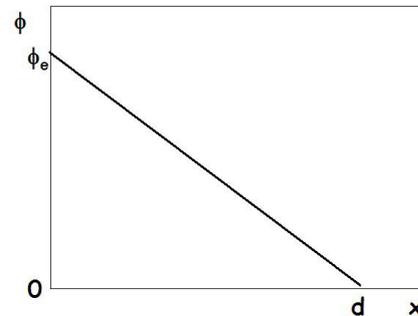


De acuerdo con la ecuación de Poisson, en una región donde la densidad de carga (ρ) es nula, debe de cumplirse:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} = 0 \rightarrow \frac{d\phi}{dx} = \text{cte} \quad (17)$$

al no existir cargas entre el electrodo y el plano de Helmholtz el potencial debe variar linealmente entre la superficie del electrodo y el plano de Helmholtz. Si el potencial varía linealmente, sabiendo que en la superficie del electrodo ($x=0$) vale ϕ_e y en el plano de Helmholtz ($x=d$, a partir de donde la disolución se puede considerar homogénea) es nulo, la función potencial debe de ser:

$$\phi(x) = \phi_e \left(1 - \frac{x}{d}\right) \quad (18)$$



A partir de esta expresión del potencial, podemos calcular la densidad de carga superficial aplicando el teorema de Gauss, que para una superficie plana establece que:

$$\sigma = -\epsilon \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} \quad (19)$$

En nuestro caso, aplicando la ecuación (19) a la expresión (18), encontramos que la densidad superficial de carga en el electrodo ($x=0$) debe de ser:

$$\sigma = \frac{\epsilon}{d} \phi_e \quad (20)$$

Con esta relación ya podemos integrar la ecuación de Lippmann (ec. 15) para llegar a:

$$\int d\gamma = -\int \sigma d\phi_e \rightarrow \gamma = -\frac{\epsilon}{2d} \phi_e^2 + \text{cte} \quad (21)$$

La constante de integración puede determinarse a partir de la condición de que cuando el potencial sea nulo, la carga superficial debe ser nula (ec. 20) y por lo

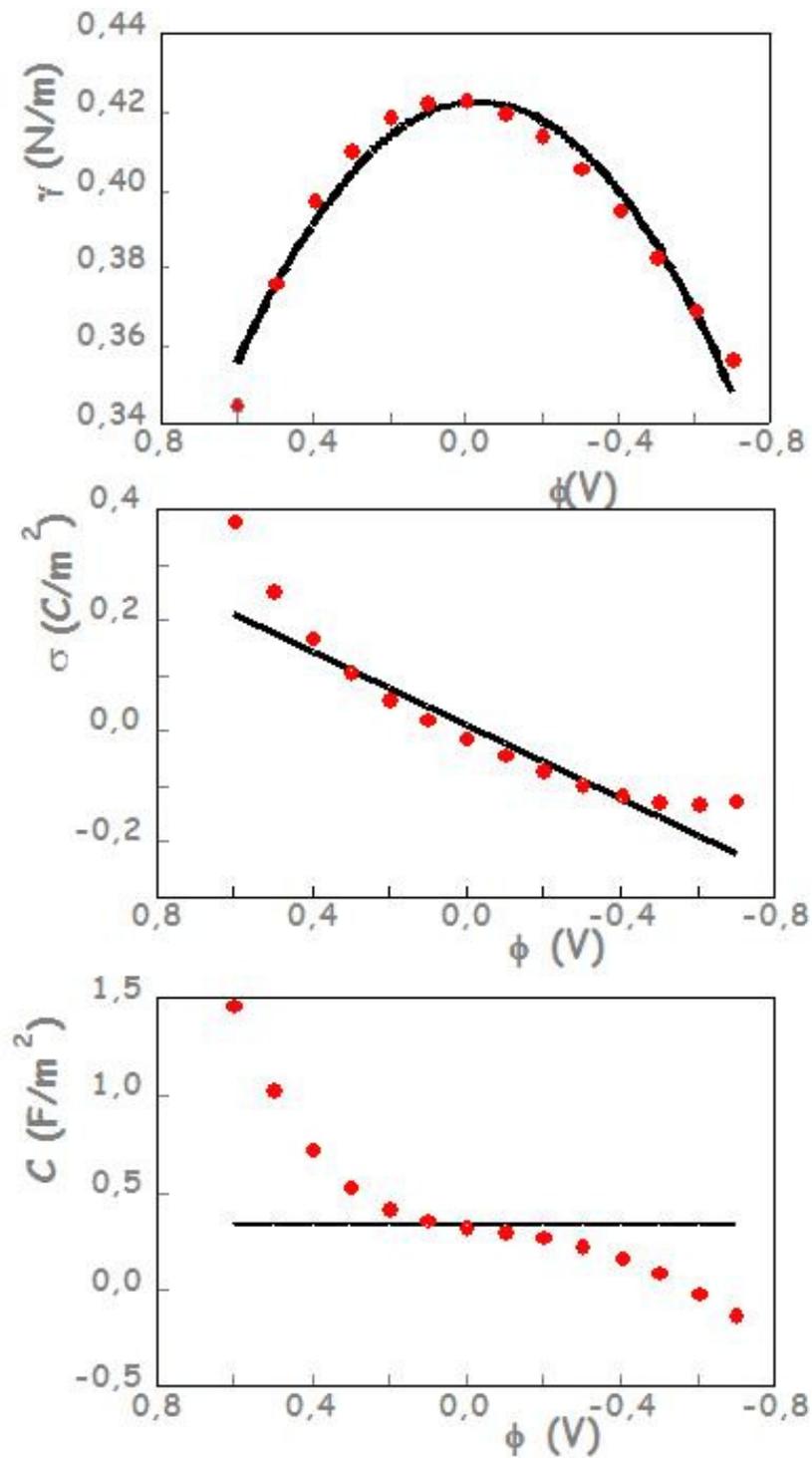
tanto debemos encontrarnos en el máximo de la curva electrocapilar (γ^{\max}).
Quedando así:

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2d} \phi_e^2 \quad (22)$$

A partir de esta ecuación, que corresponde a una curva parabólica podemos calcular la densidad de carga superficial y la capacidad de la interfase, derivando una y dos veces, respectivamente, frente al potencial:

$$\begin{aligned} \sigma &= -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\frac{d\gamma}{d\phi_e} = \frac{\epsilon}{d} \phi_e \\ C &= -\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2}\right)_{T,\mu} = -\frac{d^2 \gamma}{d\phi_e^2} = \frac{\epsilon}{d} \end{aligned} \quad (23)$$

Es decir, que en el modelo de Helmholtz-Perrin, la curva electrocapilar es una curva cuadrática, la densidad de carga varía linealmente con el potencial y la capacidad es constante dependiendo únicamente de la constante dieléctrica del disolvente y la situación del plano de Helmholtz d . Este último suele usarse como parámetro ajustable para reproducir lo más fielmente posible los valores experimentales. Así, para la curva electrocapilar correspondiente al CsCl 1M a 25° C, el valor de d obtenido ajustando los valores experimentales es de aprox. 20 Å. La siguiente figura muestra las curvas teóricas deducidas del modelo de doble capa rígida frente a los puntos experimentales



En resumen, podemos decir que el modelo de doble capa rígida es un modelo simple cuyo interés es fundamentalmente cualitativo. Introduce el concepto de doble capa, que será la base de modelos posteriores.

Entre sus principales defectos podemos citar:

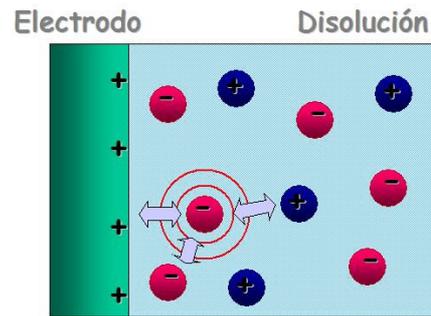
- predice capacidades constantes.
- además no tiene en cuenta de una forma directa la influencia de la concentración del electrolito.
- siendo d un parámetro ajustable el modelo tendrá además escaso poder predictivo.

¿Cuáles son las principales causas de estos defectos?

- Sólo se consideran las interacciones ión - electrodo
- El tratamiento de la constante dieléctrica: el valor de la constante dieléctrica del disolvente puede cambiar en la zona de la interfase, pudiendo llegar a ser hasta 10 veces menor que en el seno del disolvente (las moléculas tienen menos libertad de movimiento). Este valor no es fácil de conocer a priori por lo que normalmente se utiliza el valor estándar.

3.2. Modelo de Gouy-Chapman o de doble capa difusa.

En el modelo de doble capa rígida sólo se consideran las fuerzas atractivas entre los iones de la disolución y las cargas del electrodo, originando una disposición rígida de las cargas. En el modelo de Gouy-Chapman se consideran también las fuerzas entre los iones de la disolución y la agitación térmica, que tienden a romper el orden creado por la interacción con el electrodo. La disposición rígida de los iones en la disolución a una cierta distancia d del electrodo, se convierte ahora en una estructura difusa, de tal forma que el exceso de carga iónica de la disolución no se encuentra localizada en la inmediata vecindad de la superficie del electrodo sino que se distribuye gradualmente desde dicha superficie hasta el seno de la disolución. El modelo resultante se conoce también como de doble capa difusa y aparece representado esquemáticamente en la siguiente figura:



Alrededor del electrodo cargado se distribuyen los iones de la disolución, predominando en las cercanías aquellos con carga opuesta.

Al igual que hicimos en el modelo anterior, necesitamos conocer cuál es la función que nos da el potencial con la distancia $\phi(x)$. Para ello podemos aplicar la ecuación de Poisson, pero teniendo en cuenta que la densidad de carga libre ya no es nula, sino que se distribuye gradualmente a lo largo del eje x :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (24)$$

La densidad de carga viene dada por la concentración de los diferentes tipos de iones con carga z_iF (F , constante de Faraday, es la carga en Coulombios de un mol de electrones 96485 C/mol). Esta concentración también cambiará con la distancia x . Así si el electrodo es positivo, los iones negativos se acumularán en $x=0$ y luego su concentración irá disminuyendo, mientras que para los positivos tendremos el comportamiento contrario:

$$\rho(x) = \sum_i z_i F C_i(x) \quad (25)$$

Cuando se alcance el equilibrio entre las fuerzas de los iones con el electrodo, con los demás iones y la agitación térmica, los iones alcanzarán una distribución de Boltzmann. Así, la concentración en x , con respecto al valor en el seno de la disolución C^0 vendrá dada por la ecuación:

$$\frac{C_i(x)}{C_i^0} = \exp\left(-\frac{E_i(x) - E_i(x=\infty)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{z_i F \phi(x) - z_i F \phi(\infty)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}\right) \quad (26)$$

Sustituyendo (26) en (25) y ésta en (24) llegamos a la *ecuación de Poisson-Boltzmann* (PB):

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i C_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}\right) \quad (27)$$

Esta es una ecuación diferencial del segundo orden complicada de resolver. Lo habitual es emplear distintas aproximación en su resolución. La más sencilla consiste en suponer que el potencial eléctrico no es muy alto, con lo que $zF\phi \ll RT$ (aproximación de campo débil). De esta manera, haciendo un desarrollo de Taylor de la exponencial:

$$\exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right) = \left(1 - \frac{z_i F \phi}{RT} + \dots\right) \approx 1 - \frac{z_i F \phi}{RT} \quad (28)$$

Con esta aproximación la ecuación de PB puede escribirse:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i C_i^0 \left(1 - \frac{z_i F \phi}{RT}\right) = -\frac{F}{\varepsilon} \left[\sum_i z_i C_i^0 - \sum_i \frac{z_i^2 C_i^0 F \phi}{RT} \right] \quad (29)$$

Teniendo en cuenta que en el seno de la disolución ésta debe de ser neutra, el primer sumatorio del término de la derecha de la ecuación anterior debe de ser nulo, quedando:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{F^2 \phi}{\varepsilon RT} \sum_i z_i^2 C_i^0 \quad (30)$$

y recordando la definición de fuerza iónica $I = 1/2 \sum_i z_i^2 C_i^0$ podemos escribir:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{2IF^2\phi(x)}{\varepsilon RT} \quad (31)$$

El factor que acompaña al potencial en el término de la derecha es una constante (no depende de x) y suele agruparse definiendo x_D como:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{\phi(x)}{x_D^2} \quad (32)$$

$$x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I}\right)^{1/2}$$

El término x_D depende de la concentración y naturaleza del electrolito, la temperatura y la constante dieléctrica del medio. Tiene dimensiones de longitud y como veremos puede interpretarse como el espesor efectivo de la capa iónica

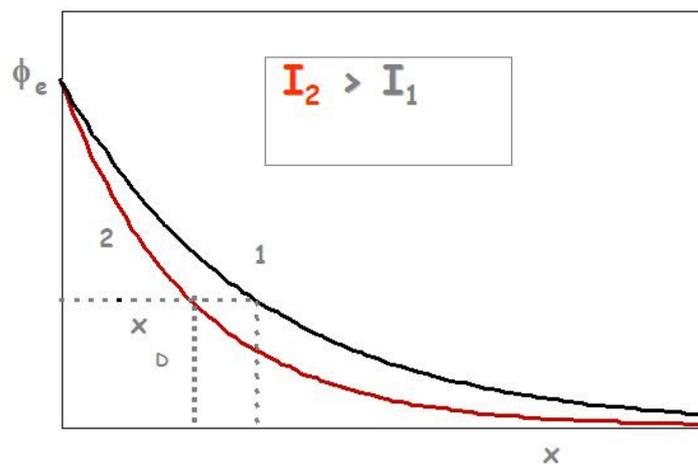
que se forma alrededor del electrodo. La solución a la ecuación diferencial (32) es una exponencial del tipo:

$$\phi(x) = C \exp\left(-\frac{x}{x_D}\right) \quad (33)$$

siendo C la constante de integración que puede calcularse sabiendo que en la superficie del electrodo ($x=0$) el potencial vale ϕ_e . Así nos queda:

$$\phi(x) = \phi_e \exp\left(-\frac{x}{x_D}\right) \quad (34)$$

En la siguiente figura se representa la función potencial para dos valores distintos de la fuerza iónica, o lo que es lo mismo para dos espesores distintos de la doble capa x_D :



Es decir, el potencial eléctrico decae exponencialmente desde la superficie del electrodo anulándose sólo en el seno de la disolución ($x=\infty$). El decaimiento del potencial es tanto más rápido cuanto mayor es la fuerza iónica, o lo que es lo mismo cuanto menor es el espesor de la doble capa. Podríamos decir que al aumentar la fuerza iónica del medio (porque aumenta la concentración de electrolito o las cargas de los iones z_+ y z_-), la capa iónica que rodea al electrodo se hace más compacta (menor x_D) y apantalla mejor el potencial

eléctrico del electrodo. La siguiente tabla muestra como cambia este espesor con la concentración o carga del electrolito.

Tabla 1. Valores de x_D (nm) para concentraciones de electrolito $z_+ : z_-$ en agua ($\epsilon = 78.5\epsilon_0$) a 298 K.

C(M)	1:1	1:2	2:2
0.0001	304	176	152
0.01	30.4	5.5	15.2
0.1	0.96	0.78	0.68

Por lo tanto, la fuerza iónica del medio determina el hecho de que la capa iónica difusa que se forma alrededor del electrodo sea más o menos compacta y por lo tanto más o menos efectiva a la hora de apantallar el potencial eléctrico. A mayor fuerza iónica, mayor apantallamiento del potencial.

Una vez conocida la función que nos da el potencial eléctrico nuestro modelo queda completamente determinado. Así, a partir de la ec. (34) podemos determinar la densidad de carga superficial usando el teorema de Gauss (ec. 35), integrar la ecuación de Lippmann para obtener una expresión de la tensión superficial en función del potencial (ec. 36) y derivar la densidad de carga para obtener la capacidad superficial (ec. 37):

$$\sigma = -\epsilon \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\epsilon}{x_D} \phi_e \quad (35)$$

$$\int d\gamma = -\int \sigma d\phi \rightarrow \gamma = \text{cte} - \frac{\epsilon}{2x_D} \phi_e^2 \rightarrow \gamma = \gamma^{\text{max}} - \frac{\epsilon}{2x_D} \phi_e^2 \quad (36)$$

$$C = \frac{d\sigma}{d\phi_e} = \frac{\epsilon}{x_D} \quad (37)$$

Si comparamos con los resultados del modelo de Helmholtz-Perrin, vemos que *dentro de la aproximación de campo débil* el modelo de Gouy-Chapman conduce a los mismos resultados, excepto que ahora la situación del plano de Helmholtz puede calcularse y depende de la fuerza iónica. Por tanto, subrayando que hemos tomado una aproximación para resolver el problema, el modelo de doble capa difusa sería equivalente a un condensador plano paralelo, donde la distancia entre las capas vendría dada por x_D y por lo tanto

dependería de la naturaleza y concentración del electrolito. Tendríamos por lo tanto que dentro de la aproximación de campo débil hemos conseguido incorporar la dependencia de las curvas electrocapilares con la concentración pero seguimos obteniendo una capacidad superficial constante en desacuerdo con la experiencia. Sin embargo, esto no es debido propiamente al modelo sino a la aproximación utilizada para resolverlo. Es posible utilizar otra estrategia para integrar la ecuación de PB (27), consistente en suponer que en la disolución existe un único electrolito en el que la carga del anión y el catión son iguales ($z_+=z_-=z$). Así podríamos escribir:

$$\sum_i z_i C_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right) = z C^0 \left[\exp\left(-\frac{z F \phi}{RT}\right) + \exp\left(\frac{z F \phi}{RT}\right) \right] = 2z C^0 \sinh\left(\frac{z F \phi}{RT}\right) \quad (38)$$

Con esta otra estrategia, puede resolverse analíticamente la ecuación de PB, obteniendo para la capacidad superficial:

$$C = \frac{\epsilon}{x_D} \cosh\left(\frac{z F \phi_e}{2RT}\right) \quad (39)$$

Es decir, que la capacidad sí depende del potencial aplicado en el modelo de doble capa difusa. Por supuesto, en el límite de campo bajo ($z F \phi_e \ll RT$) esta ecuación (39) coincide con la (37) ya que el $\cosh(x) \approx 1$ si $x \ll 1$.

Resumiendo, podríamos decir que la principal ventaja del modelo de Gouy-Chapman es que permite introducir la influencia de la concentración y naturaleza del electrolito en el tratamiento de la interfase a través de la fuerza iónica. El problema es que sólo funciona razonablemente bien para disoluciones diluidas. En la siguiente tabla se comparan las capacidades superficiales experimentales y deducidas del modelo.

Tabla 2. Capacidades superficiales en el máximo electrocapilar (microfaradios por cm^2) experimentales y obtenidas mediante el modelo de doble capa difusa para disoluciones de CsCl en agua a 25°C.

C (M)	Capacidad G-C	Capacidad exp.
0.001	7.2	6.0
0.1	72.2	20.7
1.0	228	25.7

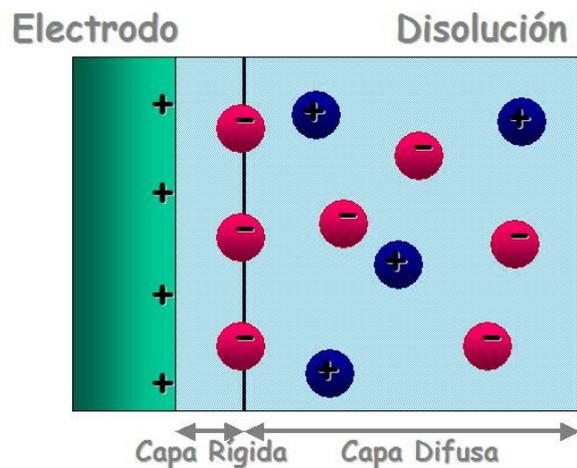
Como puede verse el modelo funciona razonablemente bien para concentraciones hasta 10^{-3} - 10^{-2} M, pero falla estrepitosamente para concentraciones aprox. 1 M.

¿Cuáles son las principales limitaciones del modelo que conducen a este desacuerdo con los datos experimentales?

- hemos considerado a los iones como cargas puntuales, sin tamaño, que pueden situarse en la misma superficie del electrodo (desde $x=0$). Esto nos conduce a una sobreestimación de la capacidad de apantallamiento de los iones, es decir a tomar valores muy pequeños para el espesor de la capa iónica y por tanto a capacidades muy grandes ($C=\epsilon/x_D$)
- sólo hemos introducidos las interacciones electrostáticas carga-carga (con los iones y con los electrodos) sin considerar otro tipo de interacciones intermoleculares.
- no hemos considerado tampoco la posibilidad de que una fracción del electrolito se encuentre asociado en forma de pares iónicos.
- se toma como constante dieléctrica del medio la del disolvente puro, sin considerar que en las inmediaciones de la interfase puede cambiar notablemente. De esta manera sobreestimamos la constante dieléctrica y por tanto la capacidad.

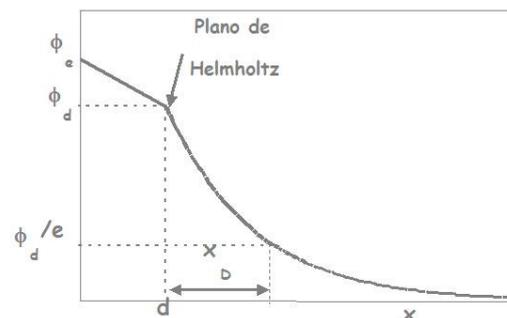
3.3. Modelo de Stern

Una posibilidad de mejora muy evidente es considerar que los iones sólo pueden acercarse hasta una distancia d del electrodo, distancia que dependerá del tamaño iónico y las interacciones puestas en juego. A partir de esta distancia los iones se repartirían de acuerdo a la ecuación de PB. En definitiva esta mejora consiste en combinar una doble capa rígida con una doble capa difusa, tal y como se indica esquemáticamente en la siguiente figura.

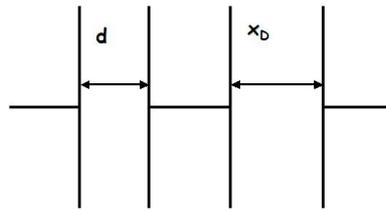


Al ser este modelo una combinación de los anteriores, sabemos de hecho cuál será la función que describe la caída del potencial eléctrico desde la superficie del electrodo hasta el seno de la disolución. El potencial caerá linealmente desde el valor que tenga en la superficie (ϕ_e en $x=0$) hasta un cierto valor en el plano de Helmholtz (ϕ_d en $x=d$). Luego caerá siguiendo una función exponencial desde ϕ_d en $x=d$ hasta anularse cuando $x=\infty$. Así pues la variación del potencial eléctrico en función de x vendrá dado por:

$$\left. \begin{aligned} \phi(x) &= \phi_e + (\phi_d - \phi_e) \frac{x}{d} & x < d \\ \phi(x) &= \phi_d \exp\left(-\frac{x}{x_D}\right) & x \geq d \end{aligned} \right\} (40)$$



El resto de propiedades del modelo pueden calcularse a partir de esta función. Desde el punto de vista de la capacidad, el modelo resultante de combinar primero una capa rígida y después una capa difusa, es equivalente a situar dos condensadores planos paralelos: el primero con una distancia entre plano igual a d y el segundo con una distancia dada por x_D y que por tanto depende de la fuerza iónica:



La capacidad superficial de la interfase de acuerdo con el modelo de Stern (C_S) es la de un condensador equivalente a dos conectados en serie, la capacidad del primero de ellos dada por el modelo de Helmholtz-Perrin (C_{HP}) y la del segundo por el modelo de Gouy-Chapman (C_{GC}):

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{C_{HP}} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (41)$$

El modelo de Stern, aun manteniendo muchas de las limitaciones del modelo de doble capa difusa (interacciones intermoleculares, constante dieléctrica, formación de pares iónico) permite a través del plano de Helmholtz considerar el tamaño iónico, ya que existe una distancia por debajo de la cual es imposible acercar los iones al electrodo. De esta manera el apantallamiento de los iones al potencial del electrodo es menos efectivo que en el modelo de GC y por lo tanto se predicen capacidades menores, en mejor acuerdo con los valores experimentales.

Este modelo puede seguir mejorándose considerando no un único plano de Helmholtz sino uno para cada tipo de iones, cuya situación dependería del tamaño iónico y de las interacciones establecidas con la superficie (así los iones que pudieran quimiadsorberse estarían situados en un plano más cercano al electrodo que los que interactúen únicamente por fuerzas electrostáticas).

4. Doble Capa y Coloides

El estado coloidal de la materia se caracteriza por la presencia de una fase dispersa o discontinua, formada por partículas de tamaño entre 1 y 1000 nm, distribuida uniformemente en un medio de dispersión o fase continua. Estas partículas pueden ser el resultado de una agregación de moléculas o átomos o bien una única macromolécula. Las partículas presentes en las suspensiones o dispersiones coloidales, presentan frecuentemente superficies cargadas debido a la adsorción de iones o a la presencia de grupos funcionales ionizados (por ejemplo residuos ácido/base en las proteínas). Por lo tanto, en general, las partículas coloidales dispersas en disoluciones electrolíticas tienen asociada una atmósfera iónica y muchas de las propiedades de estas dispersiones coloidales pueden ser entendidas en términos de la doble capa eléctrica. Por ejemplo, el movimiento de un coloide cargado bajo el efecto de un campo eléctrico o las condiciones en las que se mantiene estable un coloide, es decir, el hecho de que las partículas permanezcan separadas en el medio sin agregarse unas a otras, puede interpretarse a partir de los conceptos teóricos introducidos en este tema.

Antes necesitaremos adaptar las ecuaciones deducidas a las particularidades de los coloides. Vamos a abordar el caso más sencillo, el de partículas coloidales esféricas que se desplazan por la disolución con un radio efectivo a . Este radio engloba la partícula coloidal y aquellos iones y/o moléculas de agua que son desplazados con la partícula cuando ésta se mueve. Físicamente, este radio vendría dado por la distancia a la que se hace nula la velocidad (superficie de deslizamiento). En el caso de partículas esféricas, tendremos que plantear y resolver la ecuación correspondiente de Poisson-Boltzmann, que será más convenientemente expresada en coordenadas esféricas. Si consideramos una distribución homogénea de cargas, para la que el potencial es función solamente de la distancia r al origen de coordenadas, situado en el centro de la partícula, y no depende por tanto de la orientación, la ecuación de Poisson-Boltzmann queda:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = -\frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i C_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \phi(r)}{RT}\right) \quad (42)$$

Si consideramos el caso límite de campo débil, entonces $zF\phi \ll RT$, entonces queda:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = \frac{\phi(r)}{x_D^2} \quad (43)$$

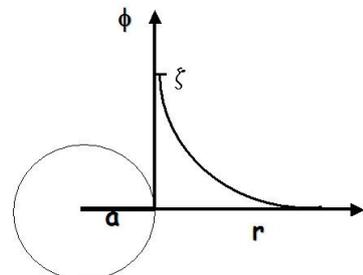
Esta ecuación diferencial, que es la *ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada*, es fácilmente resoluble haciendo un cambio de variable ($x=r\phi$). La solución general es del tipo:

$$\phi(r) = \frac{A}{r} \exp\left(-\frac{r}{x_D}\right) + \frac{B}{r} \exp\left(\frac{r}{x_D}\right) \quad (44)$$

Teniendo en cuenta que el potencial debe anularse a una distancia infinita de la partícula coloidal cargada (cuando $r \rightarrow \infty$), $B=0$. Para obtener la constante A, definimos el potencial sobre la superficie de deslizamiento, que define el radio efectivo de la partícula en su movimiento (a), como potencial zeta (ζ). Así nos queda:

$$\phi(r) = \zeta \left(\frac{a}{r} \right) \exp\left(-\frac{a-r}{x_D}\right) \quad (45)$$

La representación de esta función a partir de $r=a$, es decir, en el exterior de la partícula coloidal, aparece en la siguiente figura.



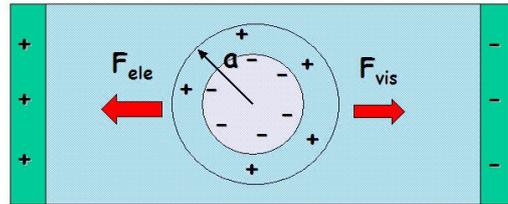
Una vez conocido el potencial creado por la distribución de cargas de la partícula y su atmósfera iónica, podemos obtener la carga sobre la superficie de deslizamiento a partir del teorema de Gauss:

$$\sigma = -\epsilon \left(\frac{d\phi(r)}{dr} \right)_{r=a} = \frac{\epsilon \zeta}{a} \left(1 + \frac{a}{x_D} \right) \quad (46)$$

La aplicación de estas ecuaciones permite abordar el estudio de aspectos importantes de las dispersiones coloidales como pueden ser la electroforesis, desplazamiento de las partículas coloidales por aplicación de diferencias de potencial, y la floculación o aglutinamiento de las partículas y su posterior sedimentación.

Cuando se aplica un campo eléctrico (E) a una disolución conteniendo iones, éstos se aceleran bajo el efecto de una fuerza igual al producto de la carga por el campo, $F_e = (z_i \cdot e)E$, hasta que alcanzan una velocidad tal en que la fuerza eléctrica se compensa exactamente por la fuerza viscosa. Si los iones pueden ser tratados como pequeñas esferas, entonces la fuerza viscosa viene dada por la *ley de Stokes* $F_v = -6\pi\eta av$, siendo η la viscosidad del medio y a el radio del ion (el signo menos indica que actúa en sentido contrario). Así, la movilidad del ion, definida como la velocidad por unidad de campo eléctrico, vendrá dada por $u = z_i \cdot e / 6\pi\eta a$. Es decir, mediante determinaciones de la conductividad de un ion podemos conocer su movilidad y, usando la ley de Stokes, estimar su radio iónico conocida su carga o viceversa.

La movilidad de macromoléculas, como las proteínas, o de partículas de mayor tamaño, bajo el efecto de un campo eléctrico se denomina electroforesis. Bajo la acción del campo eléctrico las partículas coloidales sufren una fuerza que las pone en movimiento hacia uno de los electrodos. Su velocidad va aumentando debido a la presencia de esta fuerza, pero también aumenta la fuerza viscosa de rozamiento con la disolución. Esta fuerza es proporcional a la velocidad y llega un momento, situación estacionaria, que ambas fuerzas se equilibran, alcanzando la partícula entonces una velocidad constante.



En estos casos, suele ser habitual poder determinar movilidad (por simple inspección visual bajo microscopio, si las partículas son suficientemente grandes), mientras que la carga eléctrica de la partícula es desconocida. Hemos de tener en cuenta que la carga eléctrica desplazada por el campo eléctrico será toda aquella comprendida por la superficie de desplazamiento, es decir, la carga de la partícula misma más parte de la carga de la atmósfera iónica que la rodea, como se observa en la figura. Por lo tanto, el estudio de la electroforesis requiere el conocimiento de los fenómenos de doble capa eléctrica.

Conocida la carga sobre la superficie de deslizamiento, podemos obtener la fuerza eléctrica que actúa sobre la partícula cuando se aplica un campo eléctrico de intensidad E :

$$F_{el} = qE = (A\sigma)E = 4\pi a^2 \frac{\epsilon\zeta}{a} \left(1 + \frac{a}{x_D}\right) E \quad (47)$$

La fuerza de rozamiento vendrá dada por la ley de Stokes:

$$F_v = 6\pi a\eta v \quad (48)$$

Cuando se alcance el régimen estacionario, la fuerza viscosa igualará la fuerza eléctrica:

$$F_{el} = F_v$$

$$4\pi a\epsilon\zeta \left(1 + \frac{a}{x_D}\right) E = 6\pi a\eta v \quad (49)$$

de donde la movilidad electroforética será:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{a}{x_D} \right) \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (50)$$

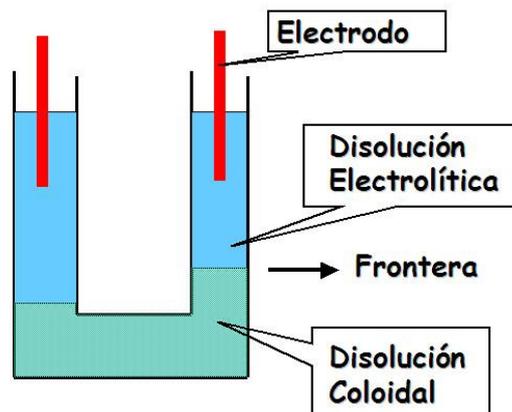
En general, la ecuación de la movilidad electroforética se presenta de la forma:

$$u = f \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad \frac{2}{3} < f < 1 \quad (51)$$

donde f es un factor numérico que depende del tamaño de las partículas. Si la partícula es pequeña y $a \ll x_D$ entonces $f=2/3$. Si la partícula es muy grande, entonces podemos despreciar los efectos de curvatura, no siendo válida la ecuación de Stokes. En ese caso, puede demostrarse que f vale 1.

La electroforesis presenta numerosas aplicaciones en el estudio de macromoléculas biológicas, tales como las proteínas. Mediante electroforesis es posible resolver mezclas de enzimas y mediante la aplicación combinada con reacciones antígeno-anticuerpo, es posible su uso en la identificación de las proteínas de una mezcla (*inmunolectroforesis*). La electroforesis permite también caracterizar las propiedades de una enzima, como por ejemplo su carga eléctrica a distintos pH y por lo tanto el carácter ácido/base de diferentes residuos. Conocida la movilidad, es posible calcular ζ (ec. 51) y con él la carga (ec. 46). Además, mediante un calibrado previo puede utilizarse la medida de la movilidad para estimar el peso molecular de la proteína. La electroforesis tienen también importantes aplicaciones industriales para la separación de partículas coloidales, tales como la eliminación de contaminantes (por ejemplo detergentes), deposición de lacas sobre metales,...Existen una gran cantidad de técnicas de electroforesis disponibles actualmente. La técnica original, conocida bajo el nombre de electroforesis de frontera móvil, consistía esencialmente en un tubo en forma de U (dispositivo de Tiselius) cuyo fondo se rellenaba con la dispersión coloidal, situando encima de la misma, en ambas ramas del tubo, una disolución electrolítica. Al aplicar una diferencia de potencial y migrar las partículas coloidales hacia uno de los electrodos, la frontera entre la dispersión coloidal y la disolución electrolítica se desplaza, pudiéndose relacionar este desplazamiento con la movilidad electroforética. En la práctica, el desplazamiento de la frontera puede observarse mediante

determinaciones del índice de refracción. Actualmente existen otras técnicas que evitan los problemas originados por la mezcla convectiva que puede tener lugar utilizando medios líquidos. Estas técnicas, denominadas electroforesis de zona, utilizan soportes sólidos tales como papel de filtro, geles o celulosas y el movimiento de las partículas coloidales suele determinarse mediante microscopios.



Las dispersiones coloidales presentan también otras propiedades que son interpretables mediante fenómenos relacionados con la capa eléctrica. El *efecto electroviscoso* consiste en la disminución de la viscosidad de las dispersiones coloidales en medio líquido al añadir un electrolito. Esta disminución se debe, por una parte, a la disminución del tamaño de la doble capa (λ_D) y por otro a un mejor apantallamiento de las repulsiones electrostáticas entre los grupos funcionales que conforman la partícula coloidal. Ambos efectos provocan una disminución del volumen hidrodinámico de la partícula, y en consecuencia una disminución de la viscosidad.

La formación de una doble capa eléctrica alrededor de las partículas de una dispersión coloidal resulta también determinante en la estabilidad de dichas dispersiones. Las partículas coloidales están sometidas a las mismas interacciones que moléculas o agrupaciones más pequeñas. En concreto, entre las partículas coloidales existen fuerzas dispersivas (van der Waals) atractivas muy importantes debido a su tamaño. El motivo por el que estas partículas no

se atraen agrupándose y sedimentándose se debe a que todas las partículas coloidales de la misma clase presentarán una mismo tipo de carga (positiva o negativa) y por lo tanto existirá un término de repulsión carga-carga entre ellas. Si añadimos un electrolito a la disolución se formará una doble capa eléctrica alrededor de cada una de las partículas. Esta doble capa neutraliza parcialmente la carga total de la partícula coloidal y apantalla el potencial creado por ella. Esto permite que las partículas coloidales se acerquen entre sí, aumentando las interacciones atractivas y llegando incluso a agruparse y sedimentarse. Este proceso se conoce como floculación y es el que explica la formación de importantes sedimentos en las desembocaduras de los ríos (por ejemplo la formación de deltas). Los ríos arrastran cantidad de partículas coloidales que al llegar al mar (que contiene electrolito) se rodean de una atmósfera iónica que les permite disminuir su repulsión eléctrica y agruparse. El proceso aparece representado esquemáticamente en la siguiente figura.

