

¿QUE ES LA ELECTROQUÍMICA?

La Electroquímica es la ciencia que se encarga de estudiar la transformación de la energía eléctrica en energía química y viceversa en la interfase de un conductor eléctrico con un conductor iónico.

La Electroquímica como ciencia tiene su origen a finales del siglo XVIII con los estudios realizados por Luigi Galvani (1791) sobre la electricidad animal y con los estudios realizados por Alessandro Volta que demostraron la no-existencia de la electricidad animal.

En la primera mitad del siglo XIX, diferentes investigadores tales como: Alessandro Volta, Theodor von Grotthuss, Jons Jakob Berzelius, Michael Faraday, John Daniell, William R. Grove, James Prescott Joule y Emil du Bois-Reymond y Daniell y Miller a través de sus respectivos trabajos reconocieron que la electricidad se genera al colocar dos metales diferentes en una solución salina y que ciertos cambios químicos se producen durante dicho proceso. A finales del siglo XIX la Electroquímica tuvo su momento clave con el desarrollo del brillante tratamiento termodinámico de las células electroquímicas en equilibrio cuando no pasa corriente neta a través de las interfases de la célula, realizado por Nernst a partir de 1891. La ecuación de Nernst es la ecuación más conocida de la Electroquímica clásica. Si bien supuso un gran avance, el intento de aplicar el método termodinámico de Nernst a los procesos cinéticos en condiciones alejadas del equilibrio, que constituyó un gravísimo error conceptual, paralizó durante 50 años la incipiente cinética electrodica que había empezado a surgir con Tafel.

La Electroquímica junto con la Termodinámica y la incipiente Cinética Química que se manejaba a finales del siglo XIX fue decisiva en el origen de la Química Física como rama definida de la Química, gracias a tres figuras relevantes: Arrhenius, van't Hoff y Ostwald, los "ionistas" según apelativo de sus contemporáneos.

Como consecuencia del bloqueo producido en el tratamiento cinético de las interfases, la atención de los electroquímicos se centró en el estudio de las disoluciones electrolíticas. Buen ejemplo de ello es la famosa teoría mecanoestadística de Debye- Hückel (1923) basada en las ideas desarrolladas anteriormente por Clausius, quien en 1857 probó la existencia de iones en disolución, por Arrhenius, quien en 1887 con su teoría de disociación de electrolitos, expuso conceptos revolucionarios para su época y, por Gouy-Chapman para la estructura de la doble capa difusa (1910-1913). También obtuvo gran resonancia el tratamiento teórico para la conductividad de las disoluciones electrolíticas llevado a cabo por Debye, Hückel y Onsager (1923-1928) gracias a las aportaciones previas de Hittorf (1853-59) por su

método para evaluar números de transporte, por Kohlrausch (1869-80), quien además de la relación empírica entre la conductividad equivalente y la concentración estableció la ley de migración independiente de los iones a dilución infinita, y por Ostwald (1888) por su ley de dilución para disoluciones de electrólitos débiles.

Hubo que esperar hasta la década iniciada en 1950 para que la Electroquímica se centrara en la relación entre las densidades de corriente y las desviaciones de los potenciales electródicos con respecto a la situación de equilibrio. Hasta entonces aparecen como precursores una serie de trabajos aislados. Los trabajos de J. Butler (1924) y M. Volmer (1930) condujeron a la formulación de la ecuación fundamental de la cinética electródica, la ecuación de Butler-Volmer. En 1931 R.W. Gurney introduce un tratamiento cuántico a la transferencia de carga en la interfase. Entre 1930 y 1940 A.N. Frumkin dirige la Electroquímica de la entonces URSS hacia la perspectiva cinética y relaciona por primera vez la estructura de la interfase con la velocidad de las reacciones que se producen a través de la misma.

A partir de 1950 se abandona definitivamente la concepción esencialmente termodinámica y la Electroquímica empieza a tener un carácter cinético-molecular y estructural, centrándose en la electródica. A partir de 1960 se inicia el desarrollo de la Electroquímica cuántica al considerar que la transferencia de electrones a través de la interfase no tiene lugar clásicamente, sino a través de un efecto túnel. Hay que destacar los trabajos de R. Marcus realizados a partir de 1965 sobre las reacciones de transferencia electrónica y desarrollos más complejos que han aparecido en los últimos años. Recientemente también se han desarrollado, y se siguen desarrollando en la actualidad, una gran cantidad de métodos electroquímicos encaminados al estudio estructural y cinético de todo tipo de procesos de electrodo como son estructura de la interfase, adsorción, electrocristalización, electrodos modificados, una gran variedad de mecanismos electródicos, fotoelectroquímica, etc. Estos estudios han hecho necesario el establecimiento de unas bases teóricas muy amplias que hacen uso de métodos analíticos y de métodos de simulación. También está adquiriendo un gran auge la Bioelectroquímica.

Finalmente, el desarrollo de la electrónica y de los ordenadores ha permitido la aparición de una instrumentación cada vez más sofisticada, potenciando extraordinariamente la investigación experimental.

