

Modelos de Doble Capa Eléctrica

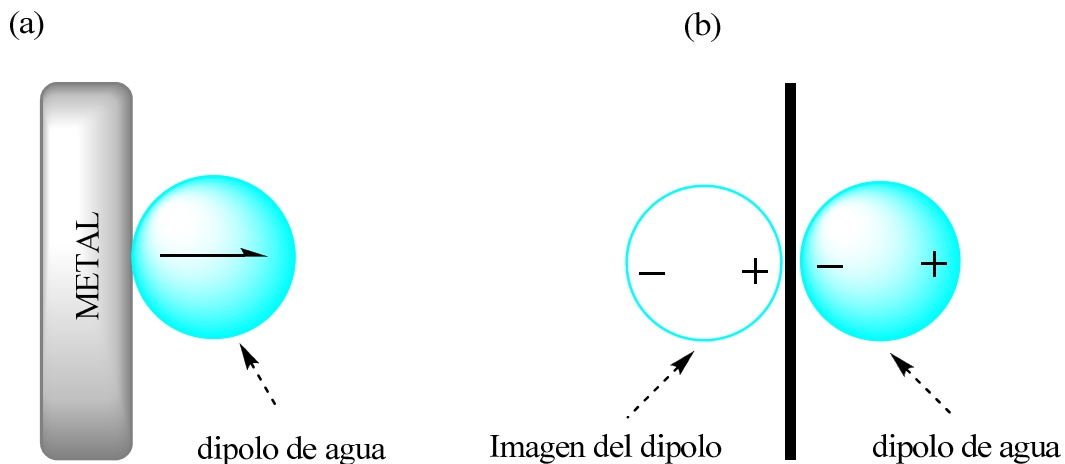
¿Cómo interacciona una disolución iónica con un elemento sólido que se introduzca en él?, ¿los iones del medio se disponen de algún modo particular?, este comportamiento, ¿genera algún tipo de propiedad que se pueda medir?

Básicamente es a esto a lo que tratan de dar respuestas los diversos modelos de doble capa que se explican a continuación. Es importante indicar, no obstante, que la propia denominación del modelo puede inducir a error o a plantear ideas preconcebidas nada recomendables.

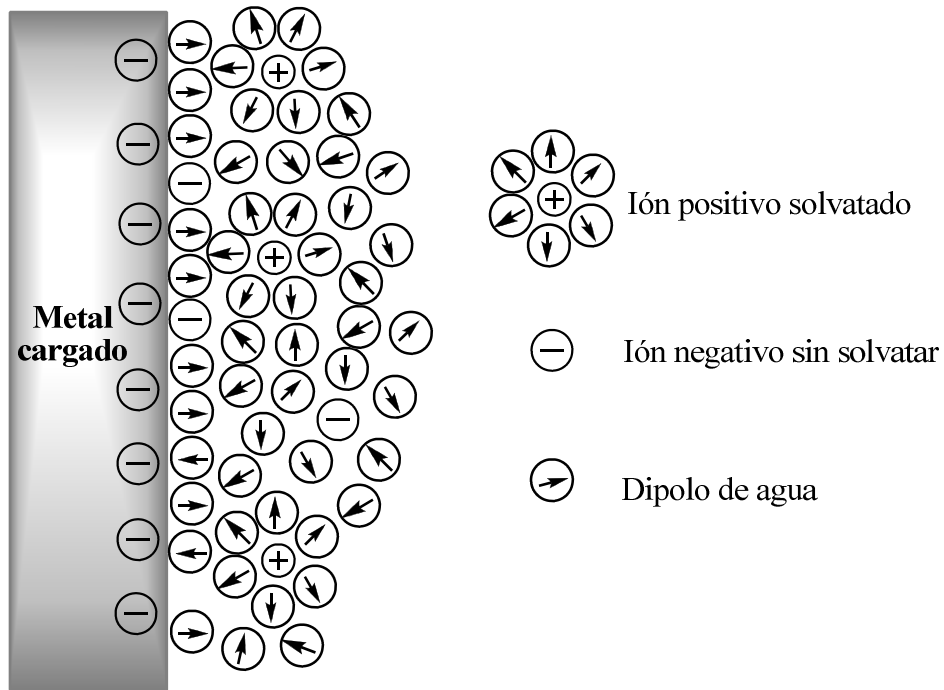
El primer modelo que se desarrolla para explicar cómo se distribuyen los iones de una disolución alrededor de un electrodo metálico fue explicado por Hermann von Helmholtz en 1879. Como se verá más adelante, el modelo postula un sistema real formado por una doble capa. Modelos posteriores, más cercanos a la realidad, evidencian sin embargo que no existe tal estructura, lo que no evita, en cambio, que desde entonces, cualquier modelo desarrollado para tratar de explicar cómo se distribuyen los iones en torno a un elemento sólido en una disolución se englobe bajo la denominación genérica de modelo de doble capa.

Existen diversas fuerzas cuya existencia se hace evidente en la interfase sólido líquido: fuerzas eléctricas, fuerzas de dispersión (fisisorción) o fuerzas electrónicas que se muestran, por ejemplo, cuando los orbitales electrónicos del ión a adsorber y del átomo metálico son compatibles, estableciéndose así un enlace (quimisorción). Del mismo modo, cuando los orbitales no son compatibles se da repulsión.

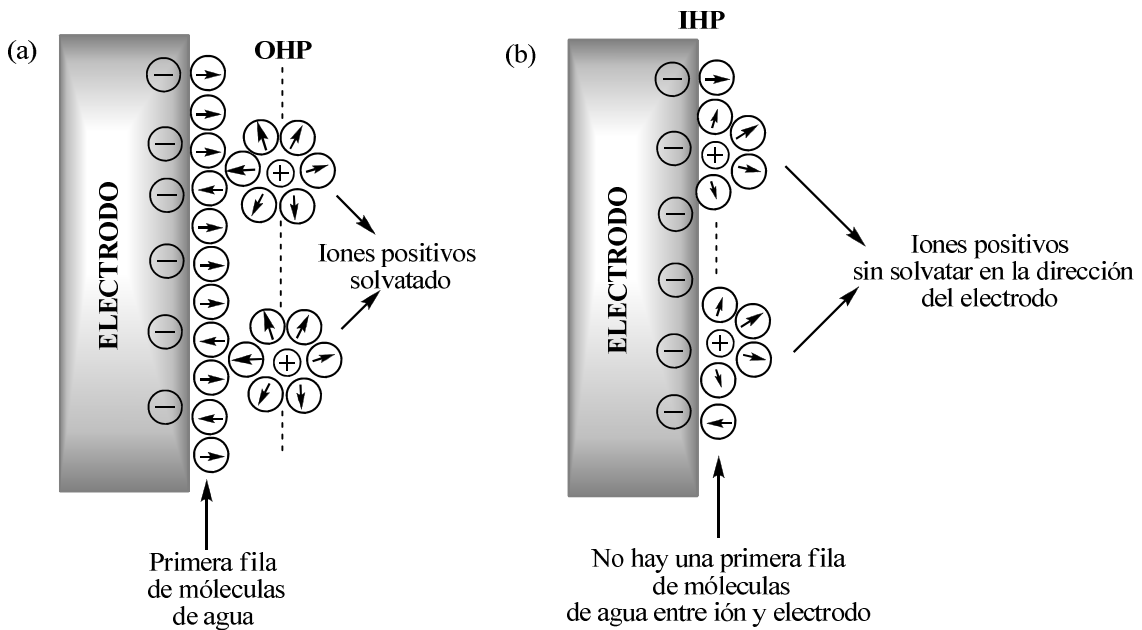
La propia adsorción de un ión o de un dipolo puede generar en el metal una redistribución de cargas electrónicas que derive en la formación de lo que se denomina, fuerza imagen.



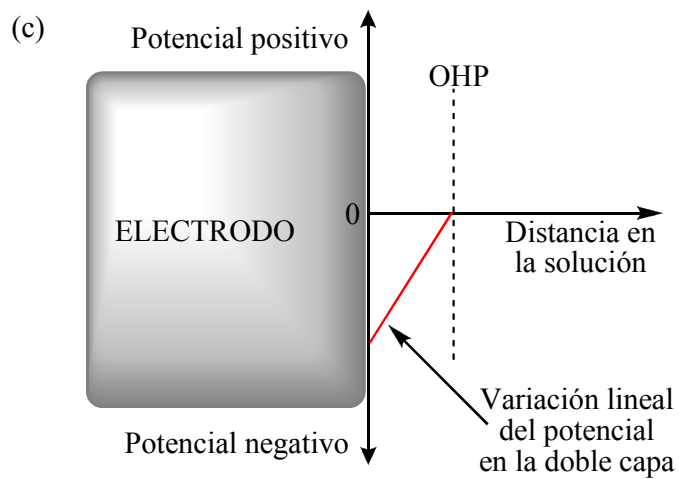
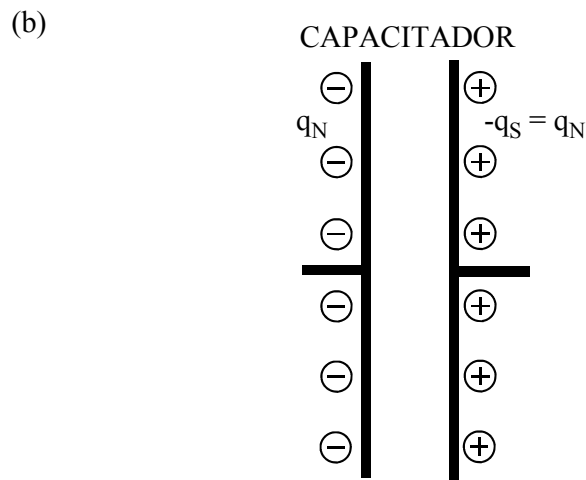
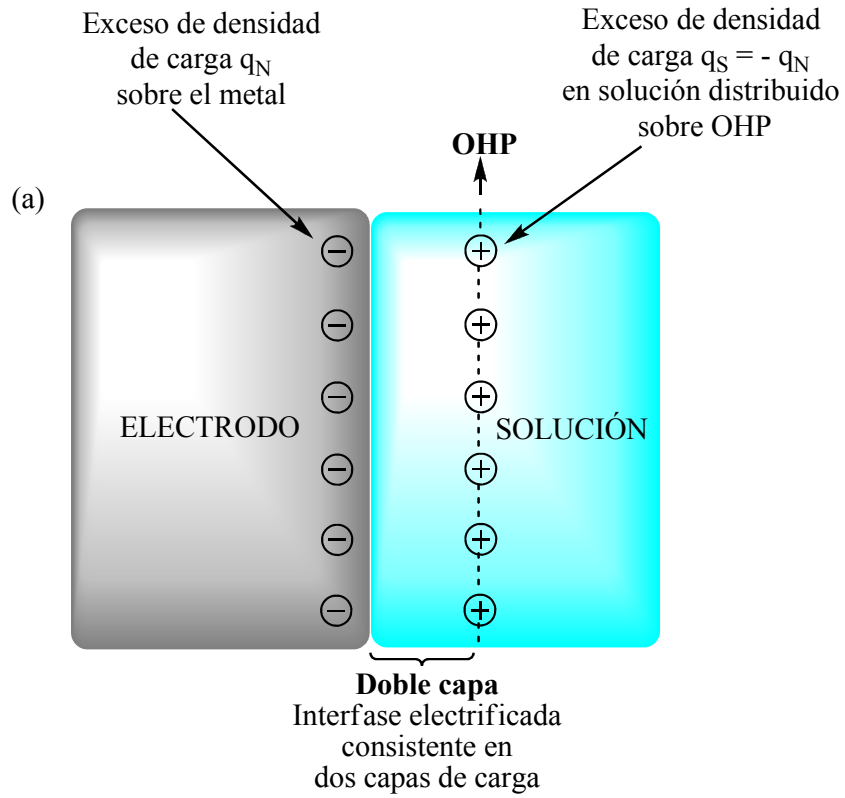
Sea como fuere, cuando hablamos de especies iónicas, queremos decir especies iónicas en disolución por lo que el modelo, al menos en sus aspectos básicos, debe contemplar la participación de las especies del disolvente, que en términos generales participan en dos procesos. Uno, la adsorción directa como dipolo, dos, la solvatación de especies iónicas, ya sean aniones o cationes.



Como hemos indicado ya, el primer modelo que especula sobre la distribución de especies alrededor de un electrodo lo plantea Helmholtz en el último cuarto del siglo XIX.

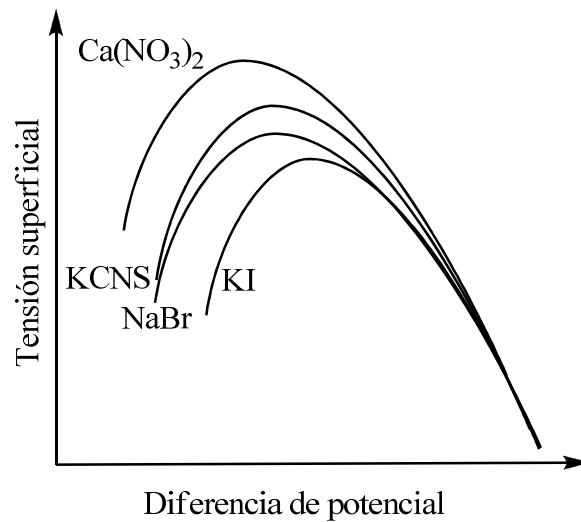


Dependiendo del tipo de adsorción, Helmholtz plantea una capa interna (IHP: Inner Helmholtz plane) o una capa externa (OHP: Outer Helmholtz plane). Como se observa en la siguiente figura (a), la doble capa famosa, se establece entre la carga distribuida a lo largo del electrodo y la que se asocia al OHP



Esta distribución de cargas es equivalente a la de un condensador eléctrico (b) que presenta un comportamiento lineal respecto a la distribución de cargas entre capas (c).

¿Cómo verificar si el modelo se ajusta a la realidad? A través de las curvas electrocapilares. El comportamiento del condensador eléctrico asociado al modelo afecta a la tensión superficial del mercurio en un electrodo de esta naturaleza. El comportamiento matemático está claramente definido y sólo queda compararlo con el experimental.



La realidad es que el modelo de Helmholtz constituye una aproximación a la realidad que dista bastante de dicha realidad.

Pasó bastante tiempo, 34 años en concreto, para que se diese a conocer a la comunidad científica un nuevo modelo que mejorase lo anterior. Lo desarrollaron entre el francés Louis Georges Gouy y el británico David Chapman, y quedó reflejado en 1913 en la publicación titulada *Diffuse distribution of adsorbed ions*.

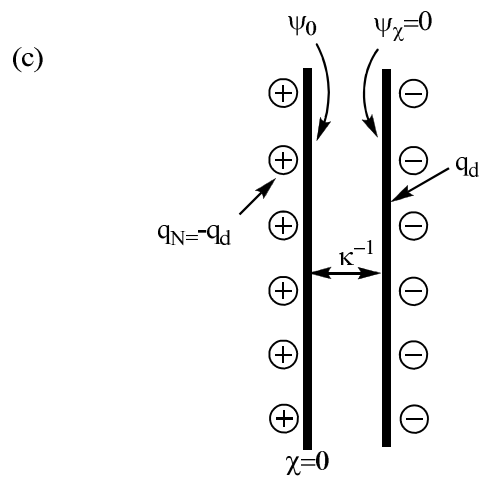
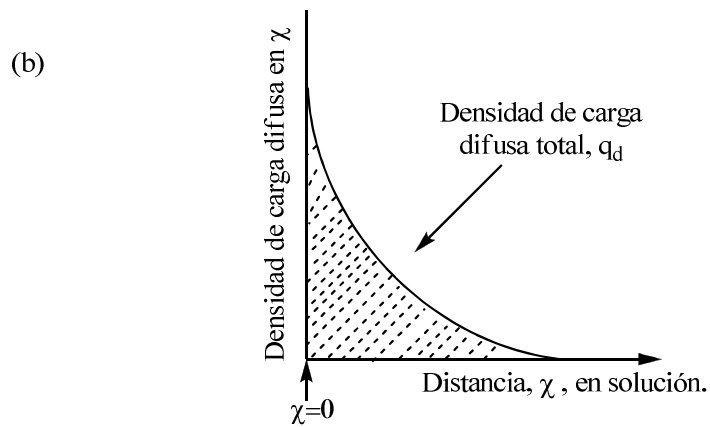
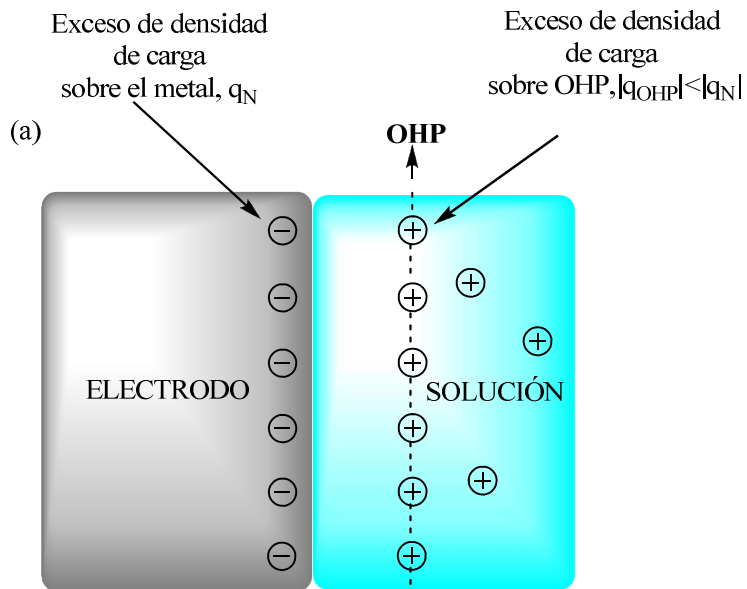
Mientras que el modelo anterior postula que toda la carga iónica que contrarresta a la distribuida en la capa del metal se concentra en el OHP, el modelo de Gouy-Chapman parte del hecho de que la carga iónica se distribuye por la disolución a partir precisamente de la posición dada por el OHP. El modelo implica un desarrollo matemático de cierta complejidad, basado en la distribución de Maxwell-Boltzmann.

Los datos experimentales reflejan una mayor aproximación del modelo a la realidad, pero no una cercanía decisiva, por lo que la empresa de desarrollar modelos que explicaran mejor cómo se distribuyen los iones en torno a un electrodo, no finaliza con este modelo.

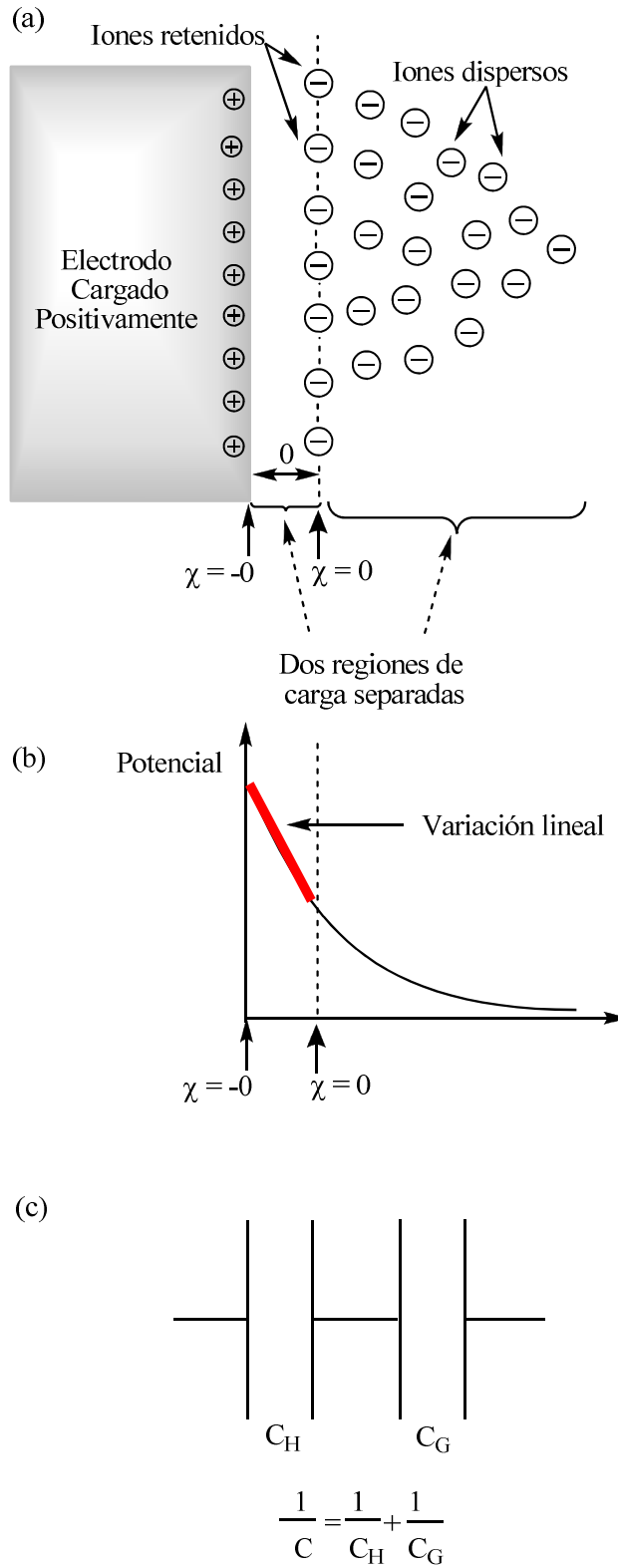
La idea del modelo es brillante y más tarde, concretamente 10 años más tarde, las ideas fundamentales del modelo serían asumidas por Debye y Hückel para desarrollar una teoría que explicase de forma genérica el comportamiento de los iones en disolución. Los únicos cambios que aplicaron estos últimos respecto a la idea original de Gouy y Chapman fueron los de modificar la simetría del problema (plana para el modelo de doble capa) y transformarla en una esférica (para la teoría de Debye y Hückel) en las que los iones se distribuyen alrededor de otros (esféricos).

El modelo de Gouy-Chapman recibe a veces la denominación de modelo de doble capa difusa. Es difusa porque no existe un plano concreto en el que se distribuya la carga. La carga se distribuye alejándose

progresivamente de la capa del electrodo. El modelo, no obstante también se puede asociar a un condensador, pero uno cuya carga se aleja de la capa metálica en una distancia κ^{-1} , que depende de las características del medio iónico.



La última parada por este repaso de modelos de doble capa eléctrica es en 1924 cuando el alemán Otto Stern fusiona los modelos que acaban de describirse:



El modelo combina las bondades de los anteriores y se ciñe matemáticamente al comportamiento teórico de dos condensadores conectados en serie. Uno con variación lineal de la distribución de carga y otro con distribución exponencial.

El modelo supone un avance pero sigue sin constituir un fiel reflejo de la realidad. La realidad, es un hecho, es difícil de justificar usando modelos matemáticos. Por lo tanto, el modelo de Stern no es el último.

Se han publicado más, cada vez más cercanos a la realidad, pero cada vez con más inconvenientes porque aproximarse a la realidad requiere desechar planteamientos matemáticos simples y evitar aproximaciones.

Las figuras de esta lección están basadas en las que pueden consultarse en

Bockris, Reddy y Gamboa-Aldeco
Modern Electrochemistry 2 A
2000
Fundamentals of Electrodeics
Kluwer Academic / Plenum Publishers