DOBLE CAPA ELÉCTRICA

LA INTERFASE ELECTRIFICADA

Doble Capa Eléctrica

El contacto entre un metal y un electrolito

Produce una DIFERENCIA DE POTENCIAL en la interfase de separación que depende de la naturaleza y composición de las dos fases

Aparece también en la superficie de separación de dos metales

Entre dos disoluciones de electrolitos inmiscibles

Entre membranas semipermeables que separan soluciones de distinta concentración

En la superficie entre una sal sólida y una disolución

La diferencia de potencial ——

Se debe a una doble capa eléctrica.

Una fase adquiere carga positiva y la otra una carga negativa

Propiedades debidas a la DOBLE CAPA ELÉCTRICA Fenómenos

electrocinéticos

Floculación de coloides hidrófobos

Procesos que ocurren en las membranas de las células vivas

Presenta un grosor entre 10 y 100 Aº

Doble Capa Eléctrica ó Interfase Electrificada

Existen también gradientes de concentración grandes, puesto que los reactivos se han agotado por la reacción de electrodo

Existen campos eléctricos muy grandes que a menudo exceden los 10⁷ voltios/cm

La estructura de esta región difiere significativamente de la que prevalece en el seno de la solución

Modelos propuestos para la Estructura de la Doble Capa Eléctrica (DCE).

Helmholtz. La diferencia de potencial se establece entre dos capas de cargas eléctricas de signos opuestos. En el caso de una interface metal/electrolito, una capa de cargas estará sobre el metal, y si el electrodo está cargado negativamente con respecto a la solución, del lado de la solución de la interfaz habrá una capa de iones positivamente cargados. Tal sistema es similar a un condensador de placas paralelas. Sin embargo, las mediciones de capacitancia de la DCE y su dependencia de la concentración del electrolito, demostraron que este modelo era inadecuado.

Modelos propuestos para la Estructura de la Doble Capa Eléctrica (DCE).

Gouy y Chapman sugirieron que la estructura de la DCE no es rígida como lo propuso Helmholtz, sino difusa debido a la agitación térmica de los iones en solución y a las fuerzas eléctricas entre estos iones.

Stern. La teoría de la DC difusa no explicó las capacitancias de la DCE por lo que este investigador propuso que la DC es una combinación de una capa rígida (en la cual las sustancias se adsorben sobre el metal) y una capa difusa.

Modelos propuestos para la Estructura de la Doble Capa Eléctrica (DCE).

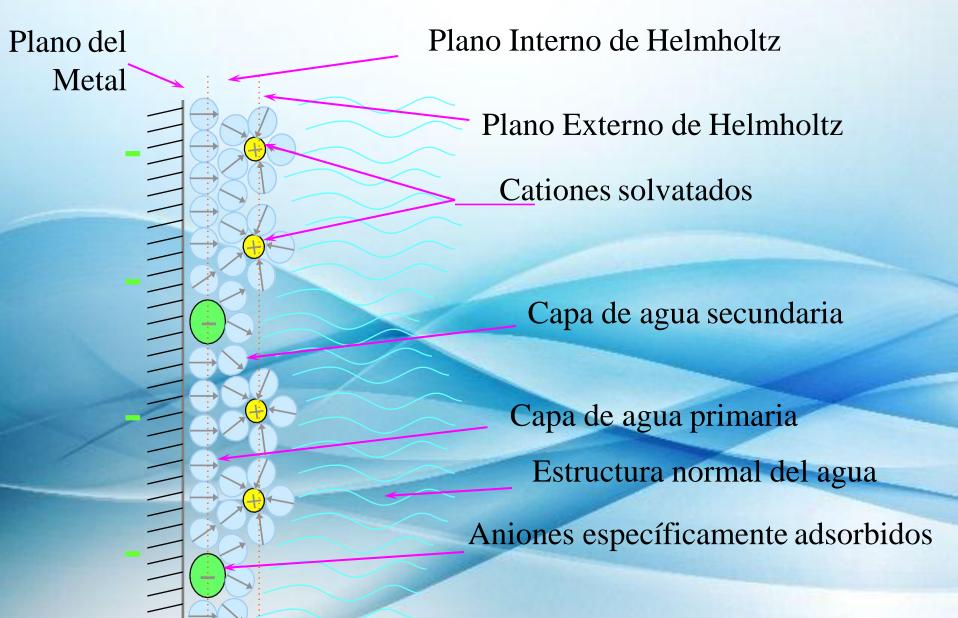
Graham propuso lo que ahora se considera el moderno esquema cualitativo de la DCE en una interfaz metal/solución:

- a) La fase metálica tiene una carga eléctrica neta debida a un exceso ó a un déficit de electrones.
- b) La carga está confinada a una capa tan delgada en la superficie del metal que puede considerarse bidimensional.
- c) La capa de Helmholtz sobre el lado de la solución de la interfase existen moléculas de disolvente y algunas veces de otras moléculas neutras que están adsorbidas sobre el metal.

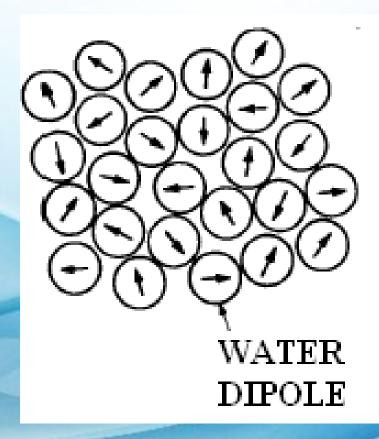
- d) Si estas moléculas presentan dipolos (ej. agua), éstos estarán orientados de acuerdo a la carga del metal.
- e) Hay además algunos iones (usualmente una monocapa de aniones) adsorbidas sobre la superficie del metal. Las fuerzas involucradas en esta adsorción no son claras, sin embargo, antes de que el anión se adsorba debe perder (parcial o totalmente) sus moléculas de solvatación. A estos aniones se les llama iones específicamente adsorbidos y al plano que pasa a través de estos iones se le llama plano interno de Helmholtz (IHP).

f) Lejos del electrodo hay una capa de iones solvatados, éstos son iones no-específicamente adsorbidos. Al plano que pasa a través de los centros de los iones más cercanos al electrodo se le llama plano externo de Helmholtz (OHP), el cual marca la frontera de la capa de Helmholtz y el inicio de la capa difusa la cual contiene otros iones no específicamente adsorbidos.

Representación Esquemática de la Doble Capa Eléctrica

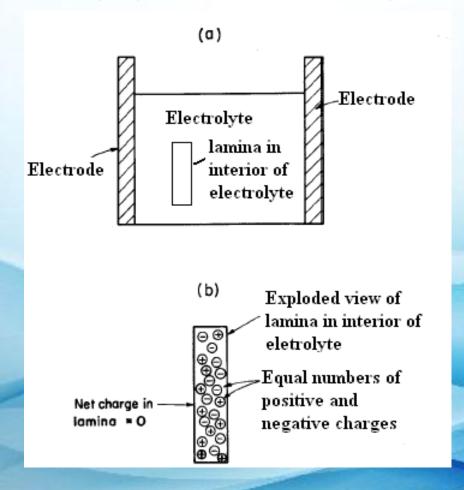


LA INTERFASE ELECTRIFICADA



Representación esquemática de la orientación aleatoria de los dipolos de agua en el interior del electrolito (la estructura de red del agua se ignora en el diagrama).

Electroneutralidad en el interior de un electrolito



Representación esquemática de la electroneutralidad en el interior de un electrolito. (A) Lámina en el seno del electrolito. (b) Teoría de la lámina que muestra que contiene una cantidad igual de carga positiva y negativa y, por lo tanto, tiene una carga neta cero.

Interfase

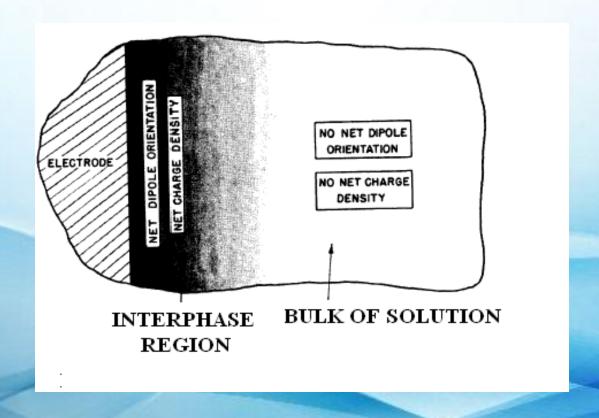
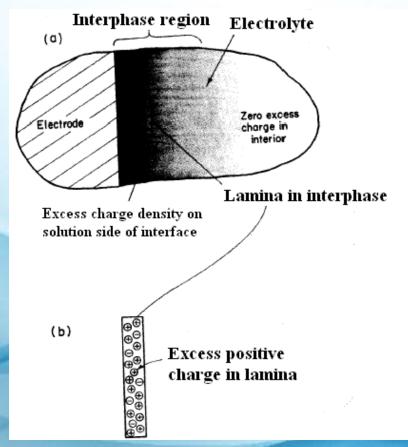


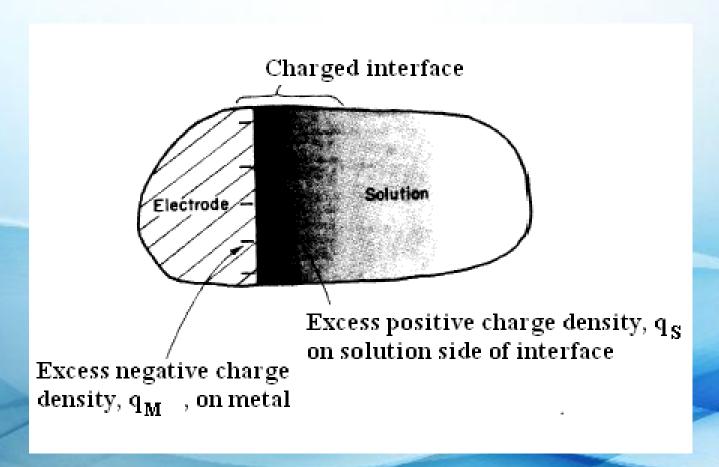
Diagrama esquemático para ilustrar que, en la región de interfase (indicada por sombreado), generalmente hay una orientación dipolar neta y una densidad de carga neta o en exceso.

Carga del lado de la solución en la interfase



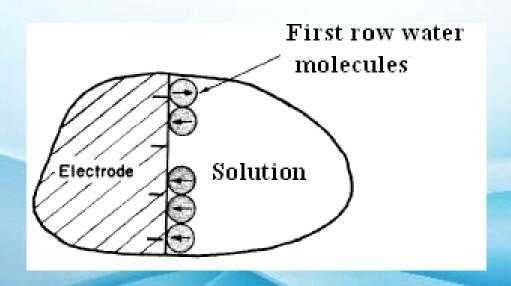
Representación esquemática de la carga del lado de la solución en la interfase. (A) El sombreado indica un exceso de densidad de carga en la región de interfase. (B) teoría que muestra que la carga positiva en una lámina en la interfase excede la carga negativa y hay una densidad neta o en exceso de carga positiva en la lámina.

La Interfase Electrificada



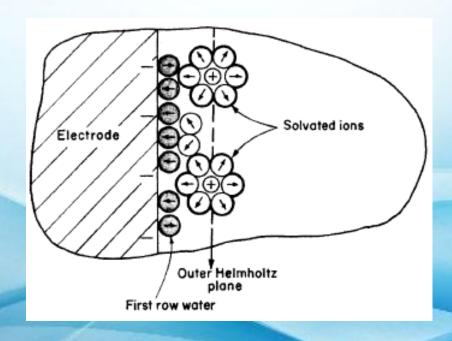
La interfase electrificada. El exceso de densidad de carga en q_S en el lado de la solución de la interfase es igual y opuesta a la del metal q_M .

La capa de moléculas de agua orientadas sobre un electrodo cargado.



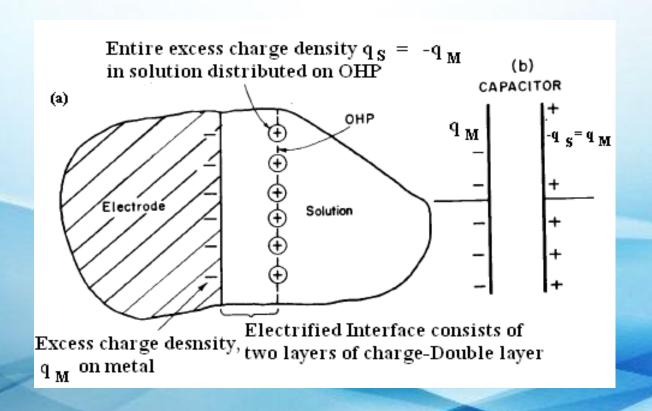
La capa de moléculas de agua orientadas en un electrodo cargado. Debido al exceso de carga negativa en el electrodo, hay un exceso de dipolos de agua con sus extremos positivos de hidrógeno (las puntas de flecha) apuntando hacia el metal. Para mayor claridad, la estructura del resto de la solución no se dibuja.

Una capa de iones solvatados sobre la capa de la primera columna de agua



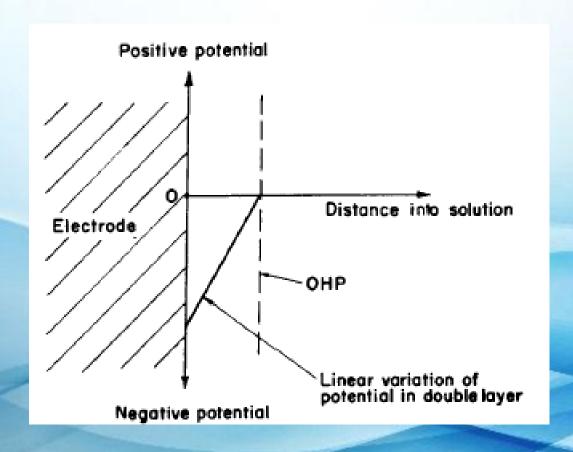
Capa de iones solvatados en la capa de agua de la primera fila. El lugar geométrico de los centros de estos iones solvatados define el OHP.

DOBLE CAPA



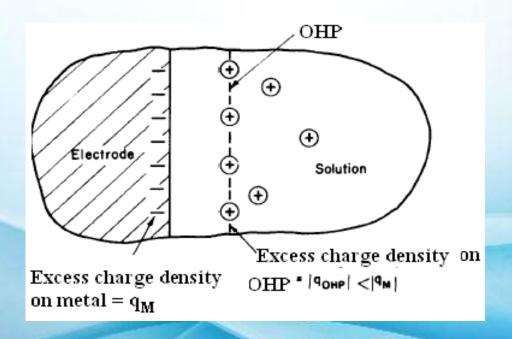
(a) Una doble capa, un tipo hipotético simple de interfaz electrificada en la que una capa de iones en el OHP constituye el exceso total de carga q_s en la solución. Las capa de solvatación de estos iones y la primera fila de moléculas de agua en el electrodo no se muestran en el diagrama. (b) El equivalente eléctrico de dicha doble capa es un condensador de placa paralela.

Variación lineal de potencial de la doble capa



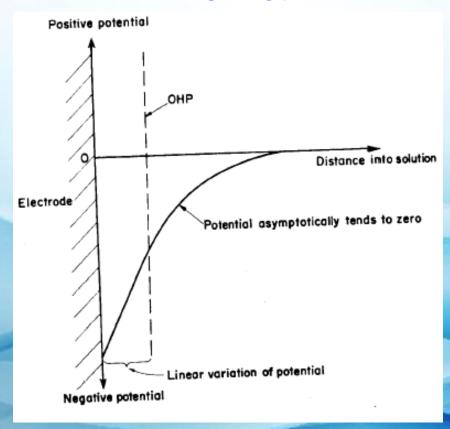
Variación lineal del potencial correspondiente a la doble capa.

Atmósfera iónica



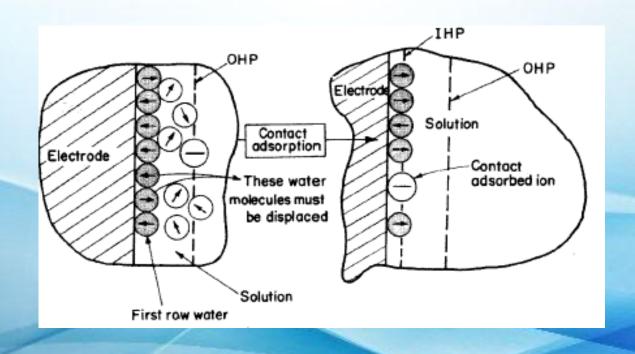
Una situación en la que la densidad de carga en exceso en el OHP es menor en magnitud que la carga en el metal, $|q_s| = |q_M| / |q_s|$ Carga restante se distribuye en la solución. Las capas de solvatación de los iones y las moléculas de agua no se muestran en el diagrama.

Variación de potencial a partir de la atmósfera iónica

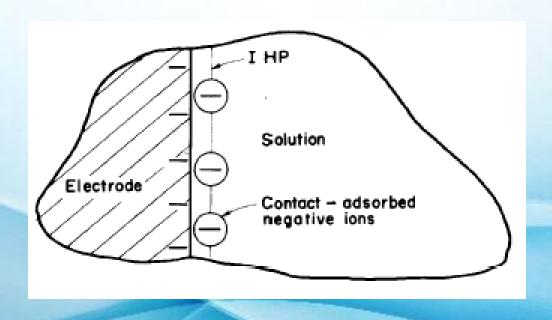


Variación del potencial correspondiente a la atmósfera iónica.

Adsorción por contacto

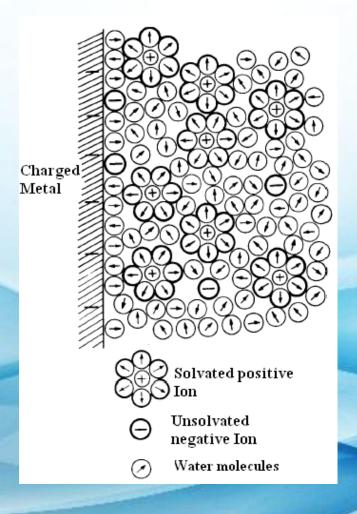


El proceso de adsorción por contacto en el que los iones del OHP desplazan las moléculas de agua de la primera fila y se adsorben en contacto con el electrodo.



Los iones negativos pueden adsorberse por contacto en un electrodo cargado negativamente.

Estructura de la interfase electrificada



Representación esquemática de la estructura de una interfaz electrificada. Los iones positivos pequeños tienden a estar solvatados, mientras que los iones negativos más grandes generalmente no están solvatados.