

Doscientos años de la pila de Volta y el avance de la Química

M^a Teresa Martín Sánchez^a y Manuela Martín Sánchez^b

^aIES Fernando de Rojas, Salamanca mtmartin@usuarios.retecal.es

^bFacultad de Educación U. Complutense, Madrid

La corriente eléctrica no se conoció hasta que Volta, hace doscientos años, descubrió la **pila eléctrica** y consideramos que sería interesante recordar lo que han supuesto estos doscientos años para el avance de la Química.

A finales del siglo XVII se admitía aún la existencia de todo tipo de fluidos como el calórico y era el comienzo del gran auge de la electricidad porque ya se habían descubierto potentes máquinas para obtener electricidad por frotamiento y los condensadores capaces de acumularla. Los trabajos y publicaciones de Coulomb y de Franklin habían propiciado este esplendor, de hecho la ley de Coulomb es de 1785, sin embargo no se conocía la corriente eléctrica que no se descubrió hasta que Volta de 1800 se dedicó a investigar cuál era el resultado de la acción de la pila sobre todo sobre: los metales, los animales, las disoluciones, etc.

La Pila de Volta y sus efectos suponen una revolución que no solo los científicos sino también los políticos se interesen por ella. Napoleón, siempre interesado por los avances científicos, en 1801, hace ahora doscientos años, consigue que Volta vaya a Francia para que explique su pila a los franceses e incluso él mismo asiste a alguna de las sesiones quedando tan impresionado, que creo un importante premio para todos los que descubriera algo relacionado con este tema y dotó a los científicos franceses para que cons-

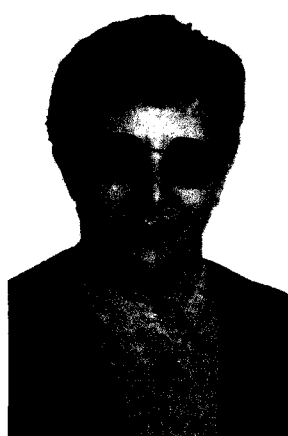
truyeran la pila más grande del mundo.

Berzelius intuyó la importancia de su descubrimiento y por eso en su *Tratado de la Electricidad* dice: "el descubrimiento de la electricidad desarrollada por medio de contacto y lo efectos a que ha dado lugar, es quizá, atendiendo a la influencia que ha ejercido sobre las ramas de la física,

uno de los más importantes que ha podido hacer el entendimiento humano. Cuando se reflexiona el estado a que ha llegado la **filosofía química** después de esta época, y se recuerda que hace treinta y cinco años que ni aún se sospechaba, debemos felicitarnos de haber nacido en un siglo en el que el género humano marcha con más rapidez que en ningún otro tiempo hacia su perfección intelectual".

William Nicholson (1753-1815), conocido como antiflogista, fue uno de los primeros en emplear la pila de Volta en sus experimentos y logró, junto con Carlisle, la descomposición de agua por electrólisis.

Con la electrólisis nació la electroquímica con las aportaciones de Ritter, Davy y Berzelius. Ritter se dio cuenta de que la escala de los potenciales de Volta coincidía con las afinidades químicas. Davy y Berzelius al estudiar los cambios que se producen en la electrólisis compro-



Mª Teresa Martín Sánchez



Manuela Martín Sánchez

baron que los fenómenos químicos de las pilas y de la electrólisis eran idénticos y en todos ellos había cambios químicos, de esta forma se sientan las bases de la "electricidad debida a una acción química = electroquímica".

Berzelius con su trabajo experimental haciendo electrólisis, sometiendo las más diversas sustancias a la acción de la pila de Volta e intentado clasificar los productos que obtenía se dio cuenta de que todos los compuestos químicos tenían una parte positiva y otra negativa, lo que le permitió enunciar la teoría de la DUALIDAD y además afirmar que la electricidad es la causa de todos los procesos químicos. Con dicha teoría se esclareció la estructura de los compuestos inorgánicos lo que supuso un gran avance para la química como ciencia.

Por otra parte, primero Wollaston y después Davy y Berzelius se dieron cuenta de que la electrólisis se

La pila de Volta permitió descubrir y obtener los metales más activos, alcalinos y alcalinoterreos. Davy repetía la electrólisis de las disoluciones de los álcalis fijos y se encontraba con que los productos eran siempre hidrógeno y oxígeno junto a la gran efervescencia, se producía mucho calor.

producía de la misma forma con la electricidad galvánica que con la electricidad producida por frotamiento por lo que aseguraron que ambas eran iguales.

Davy en 1806, en la conferencia "Bakerian" de la Real Sociedad, uno de los actos científicos más importantes de aquella época, además de afirmar la identidad de las reacciones de descomposición de las sustancias y de las reacciones que daban origen a la electricidad de contacto, lo que suponía que las dos tenían que ver con la afinidad química consideraba a los compuestos químicos como el resultado de un equilibrio entre las energías eléctricas naturales de los cuerpos, y como consecuencia suponía que indistintamente la energía eléctrica producida por frotamiento o por la pila de Volta podía romper este

equilibrio descomponiendo las sustancias. Terminó dicha conferencia haciendo notar la importancia que tendría este procedimiento en la obtención industrial de ácidos, álcalis y elementos. Profecía que se cumplió porque durante los primeros años del siglo XX la industria electroquímica fue una de las más importantes y florecientes.

La publicación de esta conferencia, de la que hizo grandes elogios Berzelius, dio una gran fama a Davy y el Instituto de Francia le otorgó el premio que, unos años antes, había creado Napoleón para premiar a Volta, a pesar de que en ese momento Francia e Inglaterra estaban en guerra. Al año siguiente Davy fue elegido, con veintiocho años, secretario de la Real Sociedad.

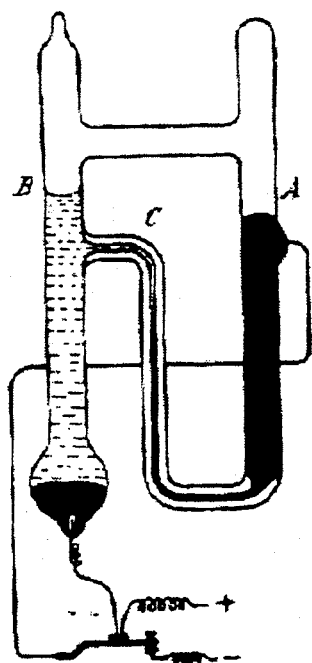
La pila de Volta permitió descubrir y obtener los metales más activos, alcalinos y alcalinoterreos. Davy repetía la electrólisis de las disoluciones de los álcalis fijos y se encontraba con que los productos eran siempre hidrógeno y oxígeno junto a la gran efervescencia, se producía mucho calor. Decidió evitar la presencia de agua, porque estaba cansado de que era el único producto que se descomponía, y cansado, sin éxito, de asociar miles de pilas para conseguir que las "piedras" condujeran la electricidad optó por fundirlas. Comenzó por fundir potasa en una cuchara de platino, consiguió una masa roja fluida de potasa quemando alcohol con oxígeno que al someterla a la acción de la pila parecía ser muy conductora y produjo en el hilo negativo una llama muy intensa. Repitió el experimento varias veces y en distintas condiciones, hasta

hacerlo con potasa totalmente pura y seca, en una cuchara aislada de forma que la batería se conectara solo a la sustancia fundida y comprobó como aparecían unos glóbulos metálicos, tan brillantes como si fueran de mercurio, algunos se quemaban rápidamente, mientras que otros permanecían, primero perdían el brillo y después toda su superficie se recubría de una capa blanca. Está claro que había obtenido por primera vez, el 6 de Octubre de 1807, el potasio y unos días más tarde, con un procedimiento similar, aisló el sodio.

Todos estos descubrimientos fueron el tema de una segunda conferencia "Bakerian" pronunciada por Davy el 19 de noviembre de ese mismo año, en la que con gran entusiasmo hizo una interesante descripción de las características de los metales alcalinos.

Los trabajos de Berzelius y su experto y maravilloso ayudante Hisinger completaron el descubrimiento y obtención de la mayoría de los metales activos.

La antorcha para seguir avanzando en la Electroquímica la recoge Faraday, conocido como el Newton de la Electricidad. Entre 1830 y 1833 Faraday con gran acierto, con la colaboración primero de su médico y después de Whewell, profesor de Cambridge, acuñó la terminología de la electrólisis, intentando que dicha terminología fuera una descripción correcta de lo que sucedía, cómo se transmitía la electricidad, qué procesos se producían en la cuba. Al establecer los nombres dejó patente que no creía que el paso de la electricidad en las disoluciones se debiera, según decía Grothius (1805), a una acción



Rius Miró (1922). Electrómetro para medir la electrocapilaridad.

que va pasando de unas moléculas a otras, idea defendida también por Davy, sino a unos iones (viajeros) que se desplazaban en la disolución, además abundó en las teorías de Grove que suponían que las moléculas tenían que estar ya rotas antes de la electrólisis porque sino sería necesaria más energía. Esta idea la completaría, en 1857, Clausius cuando estableció que los fluidos estaban formados por moléculas en constante movimiento y en colisión unas con otras.

Faraday se dio cuenta que para producir las electrólisis eran suficientes tensiones muy pequeñas que eran capaces de vencer las afinidades químicas y haciendo estudios cuantitativos llegó a las leyes de la electrólisis, que podía haber descubierto treinta años antes Berzelius si no hubiera confundido intensidad con cantidad de electricidad. Las enunció de la siguiente forma:

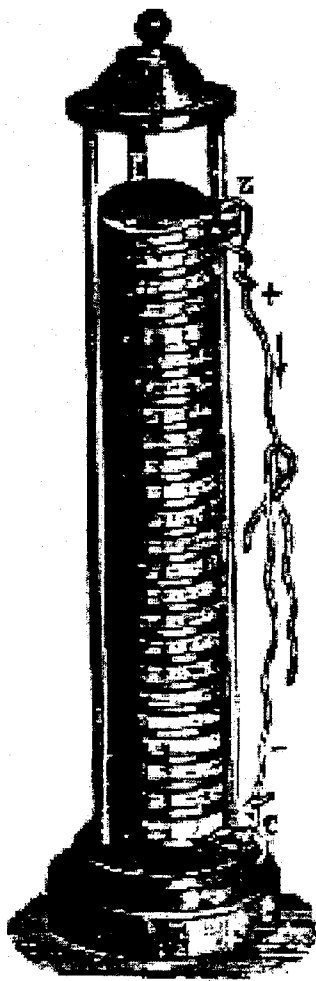
(1) *"el poder químico de una corriente de electricidad está en proporción directa de la cantidad absoluta que pasa.."*

(2) *los pesos equivalentes de las sustancias son simplemente aquellas cantidades de ellas que contienen iguales cantidades de electricidad".*

"Siendo la electricidad la que determina el número de equivalentes porque es la que determina la fuerza de combinación". O si adoptamos otra fraseología de la teoría atómica de los átomos de los cuerpos que son equivalentes en una acción química ordinaria tienen iguales cantidades de electricidad asociadas naturalmente a ellos. Pero debo confesar que estoy muy celoso de usar el término átomo, porque aunque es muy fácil hablar de átomos es muy difícil tomar una idea clara de su naturaleza especialmente cuando se consideran los cuerpos compuestos".

Años más tarde De Broglie afirma *"las leyes de Faraday podían hacer*

sospechar la existencia de elementos discontinuos en la estructura de la electricidad" *"Poco a poco está idea se precisó de la siguiente forma :la electricidad negativa está formada por pequeños corpúsculos: los electrones, todos idénticos entre sí y poseyendo una carga y una masa extremadamente pequeña".* Sin embargo el primero que afirmó que cada átomo o grupo de átomos de la electrólisis transportaban átomos de electricidad fue Helmholtz en 1881, para esos átomos Stoney, en



Pila de Volta. Libro de Física General A. Ganot. 1868. P. 478.

1891, propuso el nombre de electrones y en 1897 los descubrió J.J. Thomson por otro método.

Las leyes cuantitativas de Faraday se cumplen con rigor experimental por lo que a partir de ellas se define, con una precisión inusual para

aquella época, el culombio como unidad de cantidad de carga. Al mismo tiempo con la aplicación de estas leyes se dispone de un importante y muy fiable método de análisis cuantitativo y de determinación de equivalentes químicos. De hecho, en 1914, se le concede el Premio Nobel de Química a Richards por la determinación de pesos atómicos partiendo de las leyes de Faraday.

Faraday utiliza por primera vez la medida de los volúmenes de los gases producidos por la descomposición del agua para medir la acción de la pila de Volta llamando al dispositivo Volta- electrómetro y, a sugerencia de Daniell, le cambia el nombre llamándolo **voltámetro**, porque *"es más corto y suena bien"*. Dice que *"no haya sustancia más adecuada que el agua cuando se convierte en buen conductor añadiéndole un ácido o una sal, sus elementos se pueden recoger en numerosos casos sin que exista ningún problema ni ninguna acción secundaria, y como son gases están en las mejores condiciones físicas para recogerlos y medirlos. Agua acidulada con ácido sulfúrico es la sustancia a la que, en general, me refiero..."*. No obstante tiene que resolver varios problemas como son la adsorción o combinación de los gases con el material de los electrodos. En sus trabajos describe hasta cinco voltámetros diferentes. Richards sustituyó el voltámetro por el culombímetro y utilizó para las medidas, en lugar de los gases desprendidos en la electrólisis del agua, la plata deposita de la disolución de nitrato de plata.

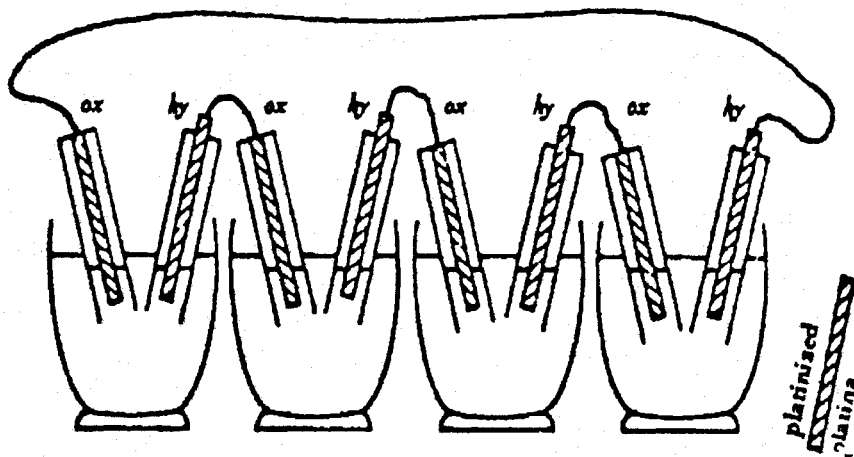
En este ambiente de trabajo está también el origen de "las pilas de combustión" que parecen en la actualidad los generadores eléctricos con un futuro más prometedor. William Grove, en una carta del 22 de Octubre de 1842, dirigida a Faraday le explica:

"he completado una curiosa pila voltaica que supongo le gustará ver, está formada de tubos alternando

de hidrógeno y oxígeno a través de los cuales pasa un muelle de platino, cada par está sumergido en una vasija de agua acidulada con sulfúrico, de forma que el líquido toca justamente el extremo del muelle de platino. El platino está platinizado de forma que expuesto a la acción de un líquido o de un gas ejerce una atracción por capilaridad, con sesenta de estas alternancias yo he sufrido una desagradable sacudida y he conseguido no solo descomponer yoduro potásico....". En 1842 Grove utilizó esta pila para iluminar con lámparas incandescentes la sala de lectura de la Real Sociedad.

El problema que sigue sin resolver en la actualidad para poder utilizar las pilas de combustión a gran escala, ya que serían los generadores ideales y más rentables puesto que los electrones pasan del combustible al comburente a través del circuito generando una corriente eléctrica y sin necesidad de producirse primero energía térmica que caliente el agua, la convierta en vapor que mueva un generador electromagnético, es encontrar unos electrodos baratos que no se contaminen con el CO. Se tienen puestas las esperanzas en las nanofibras de grafito o con los derivados de los fullerenos cuya actividad se potencia dispersando partículas de platino orientadas cristalográficamente.

El siglo XIX además de ser el siglo de oro de la Electricidad fue el siglo de oro de la Termodinámica que podemos considerar que comienza con el artículo de Mayer "Sobre las fuerzas de naturaleza inorgánica" (1842), se consolida con la determinación del equivalente mecánico del calor por Joule, la generalización del principio de equivalencia de Helmholtz, la Teoría Cinética de Clausius y por último la Mecánica Estadística de Maxwell, Boltzman y Gibbs. El propio Faraday cita las ideas de Mayer y Joule sobre conservación de la energía y está convencido de que existe un principio general que abarca a todos los fenómenos naturales, por



Pila de combustión de Grove, electrodos de platino platinizado tubos con oxígeno e hidrógeno, alternativamente. (Carta a Faraday).

lo que esas equivalencias deben de existir también en los fenómenos eléctricos.

En 1878 Van't Hoff descubre que las disoluciones siguen las leyes de los gases y Raoult, casi en la misma época, llega a la ebulloscopia y crioscopia, pero ambos se encuentran que hay disoluciones cuyos valores experimentales coinciden prácticamente con los teóricos mientras que en otras se necesita un factor corrector mayor que la unidad.

Arrhenius defendió su tesis doctoral en 1887, teniendo que enfrentarse a un duro debate y estuvieron incluso a punto de suspenderle por aquel trabajo que más tarde sirvió para que en 1903 le otorgaran el Premio Nobel de Química. Con este trabajo explicaba las anomalías que habían encontrado Raoult y Van't Hoff.

Arrhenius dice:

"Con objeto de explicar los fenómenos eléctricos suponemos como Clausius que algunas de las moléculas de los electrolitos están disociadas en sus iones, los cuales se mueven de forma independiente unos de otros... si fuéramos capaces de calcular la fracción de moléculas de electrolito disociadas en iones

podríamos calcular la presión osmótica".

Más tarde añade:

"designaría a las moléculas cuyos iones son independientes como activas y las moléculas restantes, cuyos iones permanecen unidos, como inactivas. Mantengo que es probable, que en una dilución extrema todas las moléculas de un electrolito se convierten en activas"...

Un buen apoyo a esta teoría fueron los datos experimentales obtenidos por Kolrausch entre 1866 y 1886 midiendo conductividades.

El establecimiento de la naturaleza del electrón por J.J. Thomson y la teoría iónica de Arrhenius confirman la diferencia entre la conducción eléctrica de los metales por el movimiento de los electrones y la de los electrolitos por el movimiento de los iones y permiten comprender, en buena parte, los fenómenos electroquímicos. Estos descubrimientos suponen también un buen báculo en el que se apoya el avance de la Química como ciencia, ya que permiten explicar la rapidez de las reacciones de las sustancias iónicas en disolución acuosa, las teorías ácido-base, etc...

Así nació con Arrhenius la Electroquímica Iónica que se completa-

ría con los trabajos de Ostwald quien demostró que solamente con diluciones infinitas se podría llegar a un aumento del grado de disociación. Ostwald recibe el Premio Nobel de Química de 1909.

A Arrhenius, Oswald y Van't Hoff, que fue el único que apoyó a Arrhenius desde el principio, se les conocía en aquella época como los "Ioners".

Todavía quedaban flecos pendientes de resolver y, en parte, encontraron la solución Bjerrum en 1909 y Milner en 1912, pero el problema no se soluciona en su totalidad hasta los descubrimientos de Debye y Hückel en 1923 y los de Osanger en 1926-27. Por eso la ecuación que explica los valores reales de las conductividades lleva el nombre de estos tres científicos. La diferencia entre las disoluciones ideales y reales queda explicada teniendo en cuenta los iones o moléculas polares que se unen a cualquier ión. En 1936 el Premio Nobel de Química es para Debye, entre otras cosas, por sus estudios sobre los momentos dipolares.

La acción de las moléculas polares del disolvente explicaban la observación que, en 1893, habían hecho J.J. Thomson y Nernst que la fuerza de atracción de los iones disminuía más o menos según el valor de la constante dieléctrica del medio, disminución que explicó Fowler en 1939 aplicando cálculos de Mecánica Estadística.

El primero que aplicó los principios de termodinámica a la pila fue Lord Kelvin, diciendo que la energía producida por la reacción química debía de ser igual que el trabajo que se producía, sin embargo no se dio cuenta de que se podía gastar trabajo en el interior de la

pila. Unos años más tarde primero Helmholtz y después Gibbs intentaron resolver el problema energético de la pila aplicando el ciclo de Carnot. Basándose en estos trabajos Nernst llegó a la ecuación que lleva su nombre y que aparece publicada por primera vez en 1889 referida a disoluciones de diferente concentración separadas por una membrana semipermeable, tema del trabajo que presentó para su habilitación como profesor de la Universidad de Leipzig.

Nernst siguió trabajando con objeto de calcular la fuerza electromotriz de la pila e introdujo el concepto de tensión o presión electrolítica que medía la tendencia del metal a disolverse, es decir a cambiar de estado atómico a estado iónico, lo mismo que la tensión de vapor mide la tendencia de pasar de líquido a vapor, afirmando que para obtener la fuerza electromotriz es necesario tener en cuenta cuatro diferencias de potencial:

- ...dos metal-disolución, una para cada electrodo
- ...una disolución- disolución
- ...una metal-metal

de esta forma llegó a la ecuación conocida ya con su nombre en 1909 y por la que obtuvo el Premio Nobel de Química de 1920. Esta ecuación es incorrecta porque desprecia, entre otras cosas, las dos últimas diferencias de potencial y además supone que las disoluciones son ideales y siguen la ecuación de los gases perfectos.

Un estudio de la ecuación de Nernst permite deducir que se puede escribir como si fueran dos potenciales de electrodo y llegar a ella por la diferencia entre los dos. Como no se podían medir los potenciales de forma aislada ideo

tomar el potencial del hidrógeno como referencia y origen de la escala de potenciales con valor cero. Consideró cero la diferencia de potencial que existe entre un electrodo de platino saturado de hidrógeno y una disolución normal con respecto a los iones hidrógeno. La definición de electrodo de hidrógeno fue perfeccionada por Hildebrand, en 1913, concretando que "se hace introduciendo un electrodo de platino en un ácido fuerte y haciendo burbujear hidrógeno hasta la presión de 1 atmósfera". En 1953 fue aceptada la definición por la IUPAC pero haciendo constar que se debe tratar de una disolución donde la actividad del ión hidrógeno vale 1.

El siglo XX supone la consolidación de la Electroquímica Iónica con Debye y Hückel y el comienzo de la Electroquímica Electrónica y la Cinética Electroquímica. El estudio de las velocidades de reacción se conoce como cinética, similarmente, en el caso de la electroquímica, estos estudios constituyen la cinética electroquímica o cinética de procesos de electrodo.

La idea de la existencia de un potencial de contacto entre el electrodo y la disolución lleva al estudio de cómo es esa zona. Helmholtz (1878) había supuesto que se trataba de una doble capa rígida con cargas de signo contrario como si fueran las láminas de un condensador. Años más tarde, sin duda con la influencia de Boltzman, Gouy (1910) y Chapman (1913) cambian ese modelo por otro modelo que supone una capa rígida en el metal y una difusa en la disolución. Stern (1924) describe un modelo que se puede considerar la suma de los dos anteriores, supone una capa

El primero que aplicó los principios de termodinámica a la pila fue Lord Kelvin, diciendo que la energía producida por la reacción química debía de ser igual que el trabajo que se producía, sin embargo no se dio cuenta de que se podía gastar trabajo en el interior de la pila.

El tema de Cinética de Electrodo es un tema interdisciplinar ideal lo mismo para investigación que para enseñanza ya que incluye campos eléctricos, hidrodinámica, catálisis, transferencia de electrones, mecánica cuántica, adsorción y un largo etc.

rígida, del tamaño de un ión, que estaría adsorbida en el metal, participando de las ideas de Langmuir que era contemporáneo suyo, y a esta le seguiría otra difusa.

Por otra parte Leblanc (1891) y Caspari 1899 se dan cuenta de que para que se deposite un elemento se necesita una tensión superior a la que se produce en el proceso inverso, es decir, cuando se rompe la estructura del elemento, a ese exceso lo llaman SOBRETENSION. Unos años más tarde, en 1905, Tafel descubre que la sobretensión depende de la densidad de corriente y llega a una ecuación que establece una relación entre esas dos magnitudes. Tafel enfermó del pulmón en 1906 y abandonó la ciencia por lo que su trabajo cayó en el olvido.

La estructura de la fase electrificada, electrodo-disolución, se pudo estudiar experimentalmente gracias a Lippman que en 1873 descubrió la ELECTROCAPILARIDAD. Las medidas mejoraron cuando Kucera, en 1903, descubrió el electrodo de goteo de mercurio que era muy exacto porque no daba tiempo a contaminarse. Kucera tuvo otro mérito importante con relación a la Electroquímica al asistir a la tesis doctoral de Heyrovsky se percató de su categoría intelectual y le encargó que intentara descifrar un problema que él no sabía explicar. Dedicado a este cometido Heyrovsky descubrió la POLAROGRAFIA en 1925. Este método lo perfeccionó enormemente con el descubrimiento del OSCILOSCOPIO en 1935. De esta forma había nacido un método de análisis químico de gran precisión que tardó en conocerse, en parte, por el idioma checo de Heyrovsky, aunque en junio de 1923 apareció un trabajo en *Philosophical Magazine* que lo describía detalladamente, pero de forma

incomprensible pasó casi desapercibido. El verdadero lanzamiento de la polarografía se debe al libro de Kolthoff, I.M. y Linaje, J.J. publicado en 1941, plena guerra mundial. A Heyrovsky por estos descubrimientos se le concedió el Premio Nobel de Química de 1959.

Las ideas de Tafel las resucitan Erdey Cruz y Volmer en 1930 y Butler entre 1924-32 llegando a una ecuación que en determinadas condiciones, se reduce a la de Nernst. Pero más importantes son los trabajos de Gurney de 1931 y 1936 en los que aplica las ideas de la recién nacida Mecánica Cuántica a estos procesos. La segunda Guerra Mundial hizo que Gurney, asustado por los problemas políticos en los que se había implicado, se fuera a Estados Unidos y allí no se recuperara de su miedo y muriera muy joven. Butler se pasó al terreno de la Biología y abandonó los trabajos de Electroquímica.

Gurney afirmaba que la termodinámica había indicado en qué consiste el proceso de la electrólisis pero no había podido explicar los mecanismos que tiene lugar, sin embargo, la Mecánica Cuántica nos permitía abordar este problema:

"según la teoría de Sommerfeld los electrones de valencia de los metales son electrones libres por lo que podremos considerar los átomos de los cristales metálicos como iones. Si esta idea se aplica a un ánodo de cobre de un voltámetro, por ejemplo, podemos decir que cuando pasa corriente los iones de la red cristalina van dejando la superficie del metal y deslizándose dentro de la disolución. Esta idea es cierta para electrodos gaseosos y reversibles. En contraste con esto están los procesos de electrodo de una cuba en la que un ácido se descompone por electró-

lisis. En este caso los iones del electrolito se neutralizan mediante la pérdida o captura de electrones produciendo oxígeno e hidrógeno neutros. Por lo que el fenómeno de la electrólisis tiene dos partes que pueden ser abordadas desde la Mecánica Cuántica. En la electrólisis de los ácidos nos encontramos con el complicado fenómeno del SOBREPOTENCIAL que proporciona una interesante prueba de nuestra teoría; por esta razón solo nos referiremos en este trabajo a los procesos irreversibles".

Continua explicando como puede ocurrir la transferencia de electrones haciendo un estudio de niveles de energía.

A continuación existe un período en la Electroquímica en el que solo merece atención la escuela rusa con Frunkin como representante principal. Los miembros de dicha escuela siguen trabajando e introduciendo nuevos conceptos y nuevas técnicas de medida aunque el aislamiento político de Rusia junto con el idioma hace que tarden en conocerse. En 1947, recién terminada la guerra mundial, en un simposio organizado por la IUPAC sobre Procesos de Electrodo se dan a conocer los representantes de la Escuela Rusa, se afirma que Gurney estaba equivocado y que Nernst tenía razón por lo que seguía en vigor.

Entre 1941 y 1958 Grahame hace estudios experimentales de la estructura de la doble capa que suponen una modificación de las ideas de Stern y que resultaban prometedoras, pero falleció a los cuarenta y seis años de un ataque al corazón por lo que sus estudios se interrumpieron.

Dos españoles Rius Miró y Llopis destacaron por sus estudios de Electroquímica y llegaron a ser mundialmente

conocidos, incluso el primero fue secretario general del Comité Internacional de Electroquímica (CITCE) y posiblemente por eso el octavo simposio sobre procesos de electrodo se celebró en Madrid en 1954.


En 1954-55, un alemán afincado en estados Unidos, R.J. Marcus vuelve hacia Gurney y perfecciona sus ideas con los conocimientos del momento, clasificando las reacciones según la entropía de activación. De acuerdo con los datos experimentales desarrolla el mecanismo del "efecto túnel" y discute su relación con el principio Franck-Condon. Determina cual es el complejo activado más estable a partir del valor máximo de la constante de la velocidad en función de la distancia. Mediante este valor máximo calcula la mejor distancia de aproximación de los iones interactuantes que dan el valor de la probabilidad de penetración del electrón coincidente con la energía más pequeña de activación.

Pero más importantes son los trabajos de R.A. Marcus, distinto del anterior, que entre los años 1956-1965 describe un mecanismo para reacciones de transferencia de electrones en el que considera que hay una superposición de los orbitales electrónicos de las dos moléculas reaccionantes en el complejo activado. Calcula la energía libre de los estados intermedios y buscando la energía libre mínima llega al estado más probable. Insiste en la importancia del principio de Frank-Condon y utiliza las energías de Born. Con la Mecánica Estadística llega a una teoría unificada de transferencia del electrón en reacciones homogéneas y reacciones electroquímicas. Por estos trabajos le conceden el Premio Nobel de Química de 1992.

En los años sesenta aparece otra escuela importante con el alemán Gerischer, procedente de la Electrónica, tarda en conocerse debido al asilamiento en que quedó Alemania después de la guerra, que dio lugar

a que el alemán perdiera fuerza como idioma científico y la traducción que se hizo de sus trabajos no se entendió muy bien. Con Gerischer se incorporan de nuevo los físicos al campo de la Electroquímica y vuelve la idea de potencial absoluto de electrodo.

El tema de Cinética de Electrodo es un tema interdisciplinar ideal lo mismo para investigación que para enseñanza ya que incluye campos eléctricos, hidrodinámica, catálisis, transferencia de electrones, mecánica cuántica, adsorción y un largo etc.

La Electroquímica es una ciencia con tentáculos en muchas otras ciencias y áreas: Física, Electrónica, Química, Biología, Biomedicina, Biofísica, ...etc. seguirá siendo importante en los campos de investigación lo mismo pura que aplicada, es un tema que todavía no está cerrado y seguirá dando la razón a la premonición de Berzelius. 

BIBLIOGRAFÍA

- Arrhenius, S. (1887) On the dissociation of substances dissolved in water, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1, 631
- Benton, W. (1980) *Experimental Researches in Chemical Electricity by Michael Faraday*, 23 Edic. Enciclopedia Británica, Chicago
- Berzelius, J.J. (1845) *Tratado de Química*, Traducido por Rafael Sáez Palacios y Carlos Ferrari Scardini, Edit. Imprenta y Librería Ignacio Boix, Madrid
- Debye, P. and Hückel, E. (1923) Zur Theorie der Elektrolyte, *Physikalische Zeitschrift*, Vol. 24, 9, pp. 185-206
- Frumkin, A.N. (1971) *Progress in Electrochemistry*, Edit. Plenum Press, London
- Gerischer (1960) Über den ablauf von redox reaktion an metallen. *Z. Phys. Chem*, Vol 26, pp.223, pp.325-338 y Vol .27 pp 48-79
- Gurney, R.W. (1932) Quantum Mechanics of Electrolysis and Quantum mechanics of Electrochemistry, *Proc. Royal Society*, 134 A pp.137-154 y 136 A pp 378-391
- Gurney, R.W. (1936) *Ions in solution*, Cambridge University Press
- Guillesspeie, C. (1971) *Dictionary of scientific Biography*, Charles Scribners and Son. New York,
- Heyrovsky, J. (1923) Electrolysis with a dropping mercury cathode *Philosophical magazine*, 45, pp.303-314
- Heyrovsky, J. (1925) Researches with a dropping mercury cathode, *Recueil de Travaux chimique*, 44, 488-495, 496-498 y 499-502
- Kolthoff, I.M. and Linage, J.J. (1941) *Polarography*, Edit. Science Publishers, New York
- Lozano, R. Martín-Sánchez, M^aT y M. (1991) Jaroslav Heyrovsky en el centenario de su nacimiento, *Educación Química*, vol.2, n^o 1 pp.36-39
- Marcus, R. A. (1965) On the theory of electron transfer *Journal of Chemical Physics*, Vol. 43, pp.679-701
- Marcus, R.J., Zwolinsky, B. and Ering, H. (1954) The electron tunnelling hypothesis for electron exchange reactios, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 58, pp.432-437
- Martín Sánchez, M^a T. (1990), *Evolución Histórica de los Procesos de Electrodo y su repercusión en la Metodología de la Enseñanza*, Tesis Doctoral, Universidad nacional de Educación a Distancia, sin publicar.
- Mieli, A. (1944) *Volta y el desarrollo de la electricidad*, Espasa Calpe, Buenos Aires.
- Pearce Williams, L. (1971) *The selected Correspondence of Michael Faraday*, 2 vol. Cambridge University Press.