

Introducción a los métodos electroanalíticos

Conceptos generales. Reacciones electroquímicas.

Potencial de electrodo.

Tipos de electrodos.

Efecto de la corriente sobre el potencial de electrodo.

Clasificación de los métodos electroanalíticos.

Introducción a los métodos electroanalíticos

Se basan en la relación que existe entre la corriente eléctrica y las reacciones químicas;

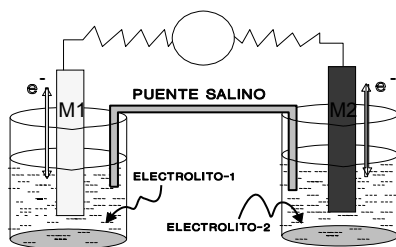
- Los métodos electroquímicos están caracterizados por un alto grado de selectividad, sensibilidad y precisión. Además, su instrumentación no es muy costosa.

dos tipos de celdas electroquímicas:

- Galvánica: convierten la energía química en energía eléctrica
- Electrolítica: a partir de la energía eléctrica, se obtiene una reacción química.

Introducción a los métodos electroanalíticos

CELDA ELECTROQUÍMICA

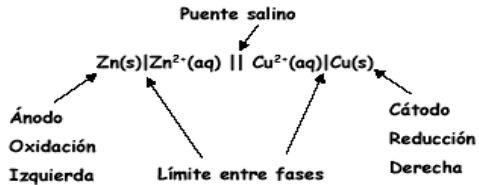


Introducción a los métodos electroanalíticos

- En el electrodo donde ocurre la **oxidación** es el llamado **ánodo**; y el electrodo donde se realiza la **reducción** se llama **cátodo**.
- Estas definiciones son aplicables a ambos tipos de celdas (galvánicas y electrolítica)

Introducción a los métodos electroanalíticos

Las pilas se representan abreviadamente mediante esquemas



Introducción a los métodos electroanalíticos

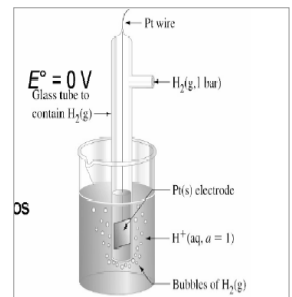
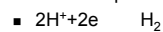
- la fem de la celda puede llamarse también **potencial de la celda** y se designa por el símbolo ***E_{cell}***.
- El potencial del sistema se debe a la combinación de los potenciales de los dos electrodos, uno relacionado con el cátodo y otro con el ánodo:
- $E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$.

Introducción a los métodos electroanalíticos

- No se pueden establecer valores absolutos de potenciales sino, la diferencia entre dos sistemas, por eso, tenemos una escala de potencial y como referencia tenemos el electrodo normal de hidrógeno.
- fem que se obtiene cuando todas las especies en disolución están a concentración 1M, y los gases que participan en la reacción están a la presión de 1 atm y la reacción ocurre a 25 °C.

Introducción a los métodos electroanalíticos

- Este electrodo está constituido por un alambre de platino-platinado, sobre la cual se hace burbujear hidrógeno gas a la presión de una atmósfera, sumergida en una disolución ácida de protones en concentración 1M, a 25°C, de acuerdo con la reacción de equilibrio:

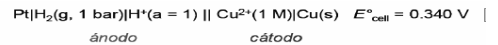


Introducción a los métodos electroanalíticos

- -Pt, H₂ (1 atm)/H⁺(aH⁺ = 1)// Meⁿ⁺/Me⁺,
- En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación: H₂ → 2H⁺ + 2e⁻.
- En el cátodo, los iones Meⁿ⁺ serán reducidos: Meⁿ⁺ → Me + ne⁻
- La reacción global del proceso será la siguiente: H₂ + Meⁿ⁺ → 2H⁺ + Me.
- Epila = Ecátodo - Eánodo

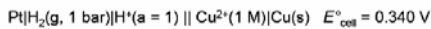
Introducción a los métodos electroanalíticos

- H₂(g) ⇌ 2H⁺+2e⁻
Cu²⁺ + 2e⁻ ⇌ Cu
- Cu²⁺ + H₂ (g) ⇌ 2H⁺ + Cu
- Epila = 0.334v = Ecátodo - Eánodo = 0.334 - 0
- Por tanto, el potencial del electrodo de Cu²⁺/Cu⁰, es E₀ = 0.334v.



Introducción a los métodos electroanalíticos

Potencial estándar de electrodo

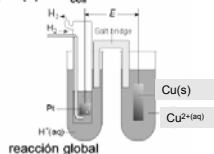


$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

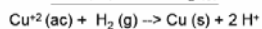
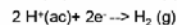
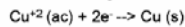
$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0.340 \text{ V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.340 \text{ V}$$



reacción global



Introducción a los métodos electroanalíticos

- puede ocurrir que **E pila < 0**
- Me ⇌ Meⁿ⁺ + ne⁻,
- La reacción global sería:
- Me + 2H⁺ → Meⁿ⁺ + H₂.
- 2H⁺ + 2e⁻ ⇌ H₂(g)⁺
- Zn ⇌ Zn²⁺ + 2e⁻
- Zn + 2H⁺ ⇌ Zn²⁺ + H₂(g).
- donde Epila = 0.763v = Ecátodo - Eánodo = 0 - 0.763

Introducción a los métodos electroanalíticos

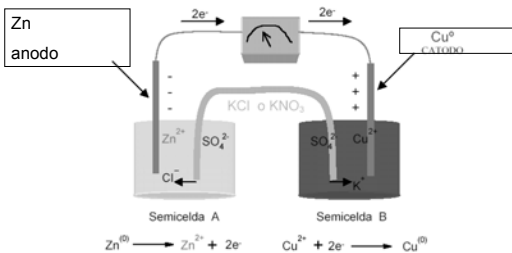
Potenciales estándar (normales) de electrodo

Semirreacción	E^0 a 25°C, V
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,359
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,087
$\text{Ag}^+ + 1e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0$	+0,799
$\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$	+ 0,337
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}^0$	-0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}^0$	- 0,763

Introducción a los métodos electroanalíticos

- Cuando $E^0 > 0$, la semirreacción es espontánea en el sentido en que está escrita.
- Si $E^0 < 0$ la semirreacción es espontánea en sentido contrario
- la magnitud del potencial indica la fuerza relativa de estas especies iónicas como aceptores de electrones

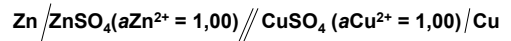
Introducción a los métodos electroanalíticos



Introducción a los métodos electroanalíticos

- $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^- = E_a$ (Potencial anódico)
- $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0 = E_c$ (Potencial catódico)
- Potencial de la Celda (E_{Cel})

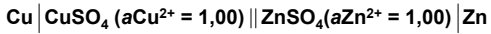
■ $E_{\text{Cel}} = E_c - E_a$



$E_{\text{Cel}} = 0.337 - (-0.763) = 1.10 \text{ VOLT.}$

Introducción a los métodos electroanalíticos

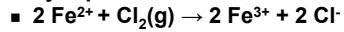
- Si aplicamos un potencial externo:



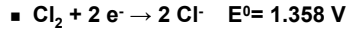
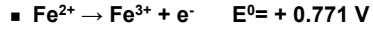
- La reacción global:
- $\text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn(s)}$
- $E_{\text{cel}} = E_{\text{C}} - E_{\text{A}} = (-0.763) - 0.337 = -1.10 \text{ VOLT.}$

Introducción a los métodos electroanalíticos

- Ejemplo



- Los potenciales estándar

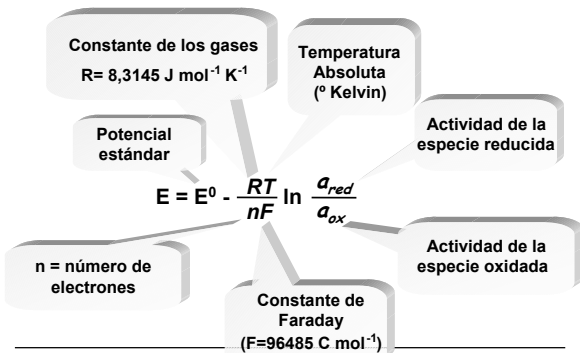


- Para ajustar la reacción:



- Aunque la reacción se tenga que multiplicar por 2
- E^0 NO se multiplica. Se toma el valor de la tabla.

Potencial de electrodo (ecuación de Nerst)



Potencial de electrodo (ecuación de Nerst)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

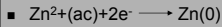
Introduciendo los valores en condiciones estándar de presión y temperatura y transformando en logaritmos de base 10...

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

Introducción a los métodos electroanalíticos

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \left[\frac{[Red]}{[Oxid]} \right]$$

Siendo n= n° de electrones intercambiados en el sistema.



$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \left[\frac{1}{[Zn^{2+}]} \right]$$

Introducción a los métodos electroanalíticos

- electrodos de referencia
- miden el mismo potencial cualquiera que sea la naturaleza de la disolución en que se introduzcan
- Están constituidos por un conductor metálico en contacto con una sal poco soluble de su metal, y una disolución de composición constante y alta concentración llamada electrolito de referencia.
- Los electrodos de referencia más usados son:
- Electrodo calomelanos: Hg/ Hg₂Cl₂, KCl
- Electrodo de plata/ AgCl: Ag/ AgCl, KCl.

Introducción a los métodos electroanalíticos

- Electrodo calomelanos: Hg/ Hg₂Cl₂, KCl
- está constituido por un conductor metálico en contacto con una solución saturada de mercurio y cloruro de mercurioso(1) (calomelanos) que contiene también una concentración conocida de cloruro de potasio.

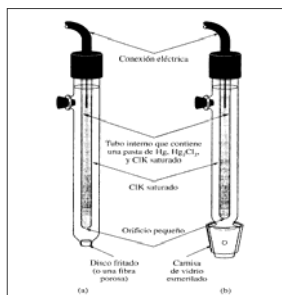


Figura 23-1. Electrodos de referencia de calomelanos comerciales típicos.

Introducción a los métodos electroanalíticos

- La reacción electroquímica:
- $Hg_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow 2Hg$
- La reacción química asociada:
- $Hg_2Cl_2(s) \leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2Cl^-$
- **La reacción global será:**
- $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$

Introducción a los métodos electroanalíticos

- El potencial del sistema:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \left[\frac{1}{[Hg_2^{2+}]} \right]$$

- Como $Kps = [Hg_2^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$

- podemos sustituir:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \left[\frac{[Cl^-]^2}{Kps} \right]$$

- con lo cual tenemos:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log Kps - 0.059 \log [Cl^-]$$

Introducción a los métodos electroanalíticos

$$\text{Siendo } E^0 + \frac{0.059}{2} \log Kps = E'$$

$$E = E' - 0.059 \log [Cl^-]$$

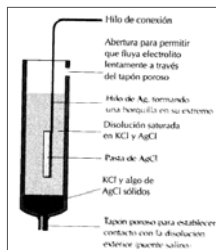
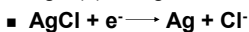
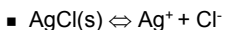
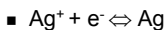
el potencial del sistema depende de la concentración de cloruro si ésta es constante, el potencial también lo será.

El potencial del ECS a 25 °C es 0,2444 V.

Introducción a los métodos electroanalíticos

- Electrodo de Ag /AgCl**

- Ag/AgCl (sat), KCl (x M)**



$$E = E' - 0.059 \log [Cl^-]$$

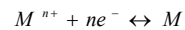
Introducción a los métodos electroanalíticos

- Electrodo indicador

- Es aquel que responde de forma rápida y reproducible a los cambios de concentración del analito.

- Tipos de electrodos**

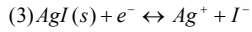
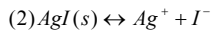
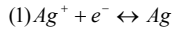
- ELECTRODO INDICADOR DE 1ª ESPECIE**



$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \left[\frac{1}{[M^{n+}]} \right]$$

Introducción a los métodos electroanalíticos

■ ELECTRODO INDICADOR DE 2ª ESPECIE



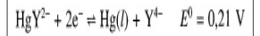
$$K_{ps} = [Ag^+][I^-]$$

$$E = E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[I^-]}{K_{ps}} = E^0 + 0.059 \log K_{ps} - 0.059 \log [I^-]$$

Introducción a los métodos electroanalíticos

- Un electrodo Hg^{2+}/Hg se comporta como de segunda especie para medir la concentración del anión Y^{4-} del EDTA en presencia de una pequeña concentración del complejo estable del EDTA con $Hg(II)$.



$$E_{ind} = 0,21 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}}$$

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592}{2} \log a_{Y^{4-}} \\ = K + \frac{0,0592}{2} pY \quad (23-3)$$

Este electrodo es útil para establecer los puntos finales en las valoraciones con EDTA.

Introducción a los métodos electroanalíticos

■ ELECTRODO INERTE

- Es un electrodo metálico inerte (platino, oro, paladio, ...) que no participa en la reacción redox, y que responde a la variación de la concentración de las especies con las que está en contacto.

$$E_{ind} = E^0 - 0,0592 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

Introducción a los métodos electroanalíticos

■ ELECTRODOS INDICADORES DE MEMBRANA

- se denominan también electrodos selectivos de iones
- difieren en la composición física o química de la membrana.
- el potencial observado es un potencial de unión líquida que se desarrolla a ambos lados de la membrana
- Dicha diferencia de potencial se evalúa por medio de 2 electrodos de referencia
- Por ejemplo, el electrodo de vidrio para medir pH.

Introducción a los métodos electroanalíticos

- Efecto de la corriente sobre el potencial de electrodo:
- El potencial teórico de una pila:
- $E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$
- Supongamos el sistema:
- $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(1\text{M})//\text{Cu}^{2+}(1\text{M})/\text{Cu}$
- $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$
- $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
- $E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0.334 - (-0.763) = 1.1\text{v}$

Introducción a los métodos electroanalíticos

- $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}(1\text{M})//\text{Zn}^{2+}(1\text{M})/\text{Zn}$,
- la reacción del sistema sería:
- $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$
- $E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = -0.763 - 0.334 = -1.1\text{v}$.
- hay otros efectos que contribuyen al potencial del sistema
- -En una pila galvánica: potencial teórico > potencial experimental.
- -En una celda electroquímica: potencial teórico < potencial experimental.

Introducción a los métodos electroanalíticos

- Esto implica que el potencial del sistema no sólo depende del potencial del cátodo y ánodo, si no que existen otros factores que hay que considerar como son:
1. Potencial de caída óhmica
 2. Potencial de unión líquida
 3. Efecto de polarización por concentración
 4. Sobrepotencial

Introducción a los métodos electroanalíticos

- POTENCIAL de caída óhmica: este potencial se debe a la resistencia que deben vencer los iones para moverse en el seno de la disolución
 - $E = I \cdot R$
- La resistencia depende de la naturaleza de los iones y de su concentración en la disolución.
- El efecto neto de este potencial es una disminución en el potencial teórico $E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} - I \cdot R$

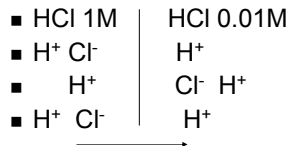
Introducción a los métodos electroanalíticos

- $R=4\text{ohmios}$ y $I=0.02\text{ A}$, $E=I \cdot R=0.08\text{v}$.
- $E = -1.1 - 0.08 = -1.18\text{v}$.
- $E = 1.1 - 0.08 = 1.02\text{v}$.
- Para que este potencial no afecte al proceso electrolítico y permanezca constante, se introduce un electrolito de fondo

Introducción a los métodos electroanalíticos

■ POTENCIAL DE UNIÓN LÍQUIDA

- Cuando ponemos en contacto dos disoluciones de un electrolito de distinta concentración, separado por una membrana semipermeable, se produce en la interfase una distribución desigual de cargas, como consecuencia de la diferencia de velocidad de migración de los iones al pasar éstos desde la zona más concentrada a la zona más diluida.



Este potencial de unión líquida, también influye sobre el potencial del sistema:

$$\text{■ } E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} - I \cdot R - E_j$$

Introducción a los métodos electroanalíticos

- EFEECTO DE POLARIZACIÓN Y SOBREPOTENCIAL
 - Desvía el potencial experimental respecto al potencial teórico debido a la poca rapidez con que los reactivos llegan a la superficie del electrodo o bien a la velocidad con que se difunden hacia el seno de la solución los productos de la reacción, y puede ser de dos tipos:
 1. Efecto de polarización por concentración
 2. Efecto de polarización cinética o sobrepotencial
- El efecto de estos factores sobre el potencial de la celda electrolítica es:

$$E_{\text{electrodo}} = -E_{\text{teórico}} - IR - E_{\text{cin}} - E_{\text{conc}}$$

Introducción a los métodos electroanalíticos

1. Efecto de polarización por concentración: Se debe a una variación en la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo respecto al seno de la disolución.

■ Tipos de transferencia de masa

- • **MIGRACIÓN:** movimiento de especies cargadas bajo influencia campo eléctrico
- • **DIFUSIÓN:** movimiento de especies bajo la influencia de gradiente de concentración)
- • **CONVECCIÓN:** flujo por agitación forzada

Introducción a los métodos electroanalíticos

- **Efecto de polarización cinética o sobrepotencial** : Se produce por la diferencia de velocidad de intercambio de los electrones entre la superficie del electrodo y los iones de la disolución. En este caso hay que aplicar un sobrepotaje para que se produzca la reacción en el electrodo. Este efecto es más marcado para aquellas reacciones en las que se producen gases.
- Por tanto, el potencial del sistema será:
- $E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo} - E_{IR} - E_j - E_{pc} - E_s$.

