

7. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS: INTRODUCCIÓN

FUNDAMENTO

Las técnicas electroquímicas están basadas en las propiedades eléctricas del analito en disolución cuando forma parte de una celda electroquímica.

Son métodos analíticos cuantitativos, basados fundamentalmente en el estudio de la transformación de la energía eléctrica a química y viceversa. Se estudian los procesos fisicoquímicos que tienen una relación entre la reacción química y la electricidad, estos se producen en la interfase entre un conductor químico y un conductor iónico (REDOX).

En las reacciones REDOX (oxidación-reducción) hay una transferencia de electrones entre una especie que sufre un proceso de reducción y una especie que sufre oxidación. En la oxidación pierden electrones y en la reducción ganan electrones.

Las ventajas de estas técnicas son:

- Permiten estudiar no sólo el elemento sino también el estado de oxidación en el que se encuentra
- Muchas veces en esta técnica en lugar de hablar de concentración se habla de actividad. Este concepto se debe a que cuando aumenta la cantidad de fluido, las interacciones entre las moléculas de soluto son cada vez más importantes, y por lo tanto no todas las moléculas están disponibles para actuar en las reacciones químicas, por lo tanto no podemos hablar de concentración total sino de concentración efectiva o actividad.
- Instrumentación sencilla y barata.

CELDA ELECTROQUÍMICA

Sistema que consiste en dos conductores denominados electrodos, cada uno sumergido en una disolución adecuada de electrólito. Estas disoluciones están separadas entre ellas por una membrana porosa o un puente salino.

Para que circule el corriente eléctrica es importante que los electrodos estén unidos por un hilo metálico conductor y que las dos disoluciones estén en contacto para permitir el movimiento de los iones de una a otra.

Podemos encontrar dos tipos de celdas electroquímicas:

- **Pilas o celdas galvánicas:** funcionan de manera que se produce energía eléctrica a partir de las reacciones químicas espontáneas. Al tener lugar esta reacción química espontánea ($\Delta G < 0$) provoca que la celda genere un trabajo eléctrico.
- **Celda electrolítica o cuba:** el sistema recibe energía eléctrica a través de una fuente de corriente para dar la energía necesaria para que tenga lugar una reacción química no espontánea ($\Delta G > 0$). Se transforma la energía eléctrica en energía química.

ELECTRODOS

En los electrodos es donde tienen lugar las semireacciones de oxidación-reducción de un sistema electroquímico. En la superficie del electrodo se produce la transferencia de electrones entre una forma oxidada y una forma reducida.

Se pueden observar dos fases:

- La primera fase consiste en un conductor metálico recubierto de la primera especie capaz de transportar el corriente eléctrico (transporte de electrones).
- La segunda fase consiste en un conductor iónico de la segunda especie. Este es impermeable al paso de los electrones, pero permite el transporte de los iones. Se denomina electrólito.

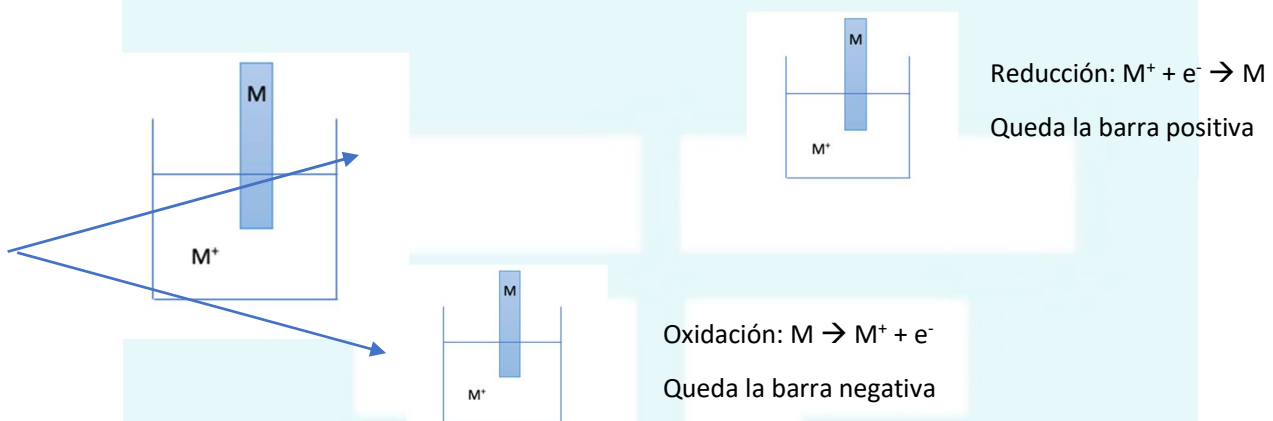
2 FASES	1ra fase → conductor metálico (TRANSPORTE DE ELECTRONES)
	2nda fase → conductor iónico (TRANSPORTE DE IONES)

ELECTRODOS DE METAL-IÓN METÁLICO:

Estos electrodos están constituidos por una hilo metálico (plata, cobre...) en contacto con una disolución de su propio ion (Ag^{+} , Cu^{2+} ...).

En la fase inicial no existe ninguna carga y en la barra metálica no está presente ningún proceso de separación de cargas. A medida que pasa el tiempo tiene lugar una separación de cargas, la barra metálica tendrá una carga u otra dependiendo del proceso que tenga lugar:

- Si tiene lugar la oxidación, la barra metálica quedará con una carga negativa.
- Si tiene lugar la reducción la barra metálica obtendrá una carga positiva.

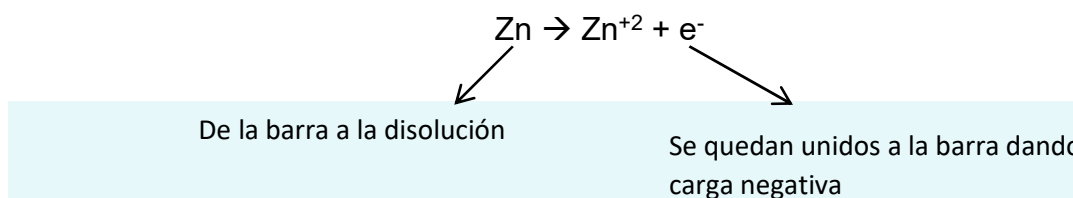


Estas cargas se intentarán compensar con las cargas de la solución de electrolitos.

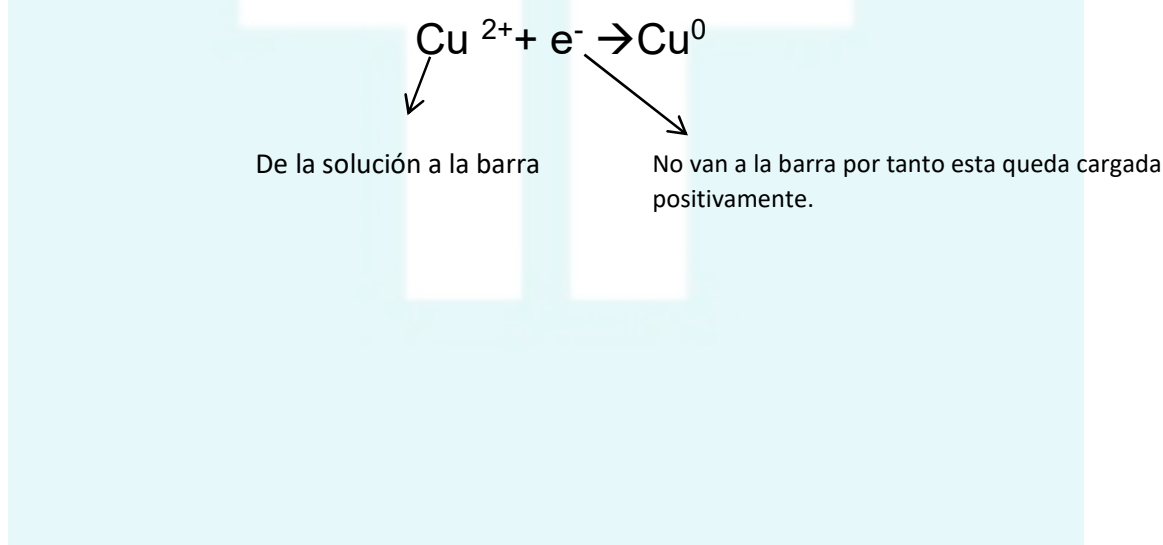
Si mi barra tiene una carga positiva, se colocarán cargas de signo negativo en la interfase y viceversa. La interfase se encuentra entre el electrodo y la disolución. Esta fase es una zona muy estrecha, y se define como la transición entre la fase sólida (la barra) y la fase líquida (la solución). Se generará una doble capa eléctrica en la interfase, que provocará una variación del potencial de acción entre el metal y la disolución.

La parte de la interfase que está formada por los contraiones se denomina doble capa rígida (Capa de Stern) y la siguiente capa se denomina capa difusa, que se puede eliminar con un movimiento brusco. En esta encontraremos iones de los dos signos pero cerca de la capa de Stern encontraremos los de signo contrario mayoritariamente. Por ejemplo, el electrodo de zinc, formado por una barra de metal de zinc sumergido en una disolución de zinc, tiene tendencia a oxidarse, es decir pierde 2 electrones y se forma un ion de zinc.

Estos electrones se quedan unidos a la barra metálica que le darán una carga negativa. En la solución de sulfato de zinc, se formarán iones de zinc y se establecerá un equilibrio de paso de iones de la barra a la solución y al contrario. Como el zinc tiene más tendencia a oxidarse habrá mucho más paso de iones de la barra a la solución que viceversa. Habrá un momento en que se llegará al equilibrio.



Si ahora ponemos el ejemplo del ion de cobre, este tiene tendencia a reducirse. Por lo tanto, el electrodo de cobre que se encuentra en una solución de sulfato de cobre, lo encontraremos cargado positivamente. Habrá un intercambio de iones entre la barra de cobre y la solución. En este caso los iones tienen más tendencia en ir de la solución a la barra. Por lo tanto, la barra quedará cargada positivamente y los contraiones serán de carga negativa.



1) PILA GALVÁNICA

Estos dos electrodos forman normalmente la pila Daniell, un tipo de pila electroquímica, que utiliza las reacciones REDOX espontáneas para generar energía eléctrica. Estas pilas son muy específicas ya que solo pueden contener un electrodo de zinc sumergido en una disolución del mismo ion más un electrodo de cobre en su disolución. Estos dos electrodos están unidos por un conducto metálico y tienen un puente salino.

A la hora de describir una pila galvánica, se hace:



o



A la izquierda se coloca el electrodo donde tiene lugar el proceso de oxidación y a la derecha donde se produce la reducción. La barra inclinada (/) representa la presencia de la interfase y por lo tanto de la diferencia de potencial eléctrico. Cuando hay dos líneas(//) representa la separación de los dos electrodos por el puente salino. Cu_i y Cu_d representan el pequeño potencial que se genera (diferencia entre el potencial de la izquierda con el potencial de la derecha) a causa de la unión de los dos electrodos por un hilo metálico de cobre. En las pilas Daniell, el potencial del cobre de la derecha no tienen ninguna importancia porque es el mismo metal, pero sí que afecta en el potencial de zinc.

Los procesos de conducción que podemos encontrar en la pila Daniells son:

- Paso de electrones por el circuito externo: la carga eléctrica se transporta con los electrones por el circuito. Se generan cambios físicos pero no hay transferencia de masa. Tienen un poder de conducción elevado, siempre del ánodo al cátodo.
- Paso de iones en la disolución líquida: la carga es transportada por los iones de la disolución. Este paso de la carga genera cambios físicos y químicos y una transferencia de materia. Tiene un bajo poder de conducción.

En la superficie de los dos electrodos tiene lugar la reducción o la oxidación, que acopla la conducción iónica de las disoluciones con la conducción eléctrica entre los dos electrodos gracias al circuito externo.

En este tipo de celdas podemos encontrar dos tipos de circuitos:

a. Circuito abierto

Actualmente no se usa. No se genera un flujo espontáneo de electrones por el circuito externo, las dos semiceldas donde encontramos los electrodos no están en contacto. Las reacciones químicas de cada semicelda llegarán a un equilibrio, condiciones en las cuales el potencial de la pila (FEM) será el máximo y podremos hacer la medida.

b. Circuito cerrado

Actualmente las pilas funcionan con este mecanismo. Cuando se cierra el circuito hay un flujo espontáneo de electrones que irán desde el ánodo, que en el caso de la pila Daniell la barra de zinc, hasta el cátodo, en este caso el cobre. Esta reacción es espontánea y generará una energía eléctrica.

Como ya hemos comentado, en el interior de cada semicelda se generará una corriente por la migración de los iones de la solución. Los tipos de fenómenos de transporte iónico que podemos encontrar son:

- **Difusión:**

Movilidad producida por la diferente concentración de los iones. Requiere un gradiente de concentración, los iones van de lo más concentrado a lo menos.

- **Migración:**

Movilidad producida por un campo eléctrico. Los cationes se sentirán atraídos por la polaridad negativa del cátodo, en cambio los aniones se moverán en dirección al ánodo, de polaridad positiva. Este fenómeno tiene lugar a causa de la atracción electrostática, que se define como atracción de cargas opuestas.

- **Convección:**

Movilidad producida por agitación mecánica de la solución. Puede estar causada por otros mecanismo como una diferencia de temperatura. Se puede generar por cualquier movimiento brusco.

POTENCIAL DE LA PILA

Las celdas galvánicas como ya hemos comentado, están formadas por dos reacciones de semicelda, cada una de las cuales tiene un potencial de electrodo. Teóricamente la diferencia entre el potencial del cátodo y del ánodo nos generan el potencial de la pila

o fuerza electromotriz ($E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$). Este valor permite medir si la reacción tendrá lugar de manera espontánea o si es necesario darle energía para que tenga lugar. En realidad el potencial obtenido será inferior, a causa de la presencia de factores que influyen de forma negativa como: el potencial de unión líquida, el potencial de caída óhmica y el potencial de polarización.

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} - (E_{\text{unión líquida}} + E_{\text{caída óhmica}} + E_{\text{polarización}})$$

El potencial de unión líquida o potencial de difusión se produce en la interfase de las dos disoluciones de diferentes concentraciones. Cuando hay dos electrolitos distintos en concentración o en naturaleza, en la interfase de ambos se genera una diferencia de potencial (separación de cargas), a causa de la diferente velocidad de difusión de los iones.

En nuestro caso nos interesa que sea lo más mínima posible, ya que interfiere en el potencial de la pila. Puede minimizarse colocando un puente salino con iones de movilidades similares, entre las dos disoluciones. Este puente tiene una máxima efectividad si la movilidad de ambos iones es prácticamente igual, como es el caso de la disolución saturada de KCl.

El potencial debido a la caída óhmica es a causa de la resistencia de los iones al movimiento. Es decir, en la pila a parte del circuito externo, encontramos el paso de los iones entre los electrolitos. Esto provoca un aumento de la resistencia interna del circuito y hay un aumento de la resistencia y una modificación de la Ley de Ohm.

El potencial debido a la polarización tiene lugar por dos razones:

- La transferencia de masa: es finita, condiciona la REDOX en el electrodos. Se debe que cuando el ion se desplaza hacia el electrodo de carga contraria se producen modificaciones del potencial, ya que la velocidad de transferencia de masa no es la misma. Una especie oxidada va de la disolución hasta el electrodo y una especie reducida al contrario.
- Transferencia de carga, se debe a la diferencia de transferencia de la carga entre el electrodo y la especie, dependiendo de si tiene lugar la reducción o la oxidación la carga irá en un sentido u otro. Es una transferencia finita, condiciona las reacciones REDOX.

2) CELDA ELECTROLÍTICA

En este caso no tienen lugar las reacciones de manera espontánea, se necesita una fuente de voltaje externa para que tenga lugar la reacción. El transporte de los iones en la semicelda tiene lugar por migración por atracción electrostática. En el cátodo

(singo -) tendrá lugar la reducción y en el ánodo (signo +) tendrá lugar la oxidación. Los fenómenos electrolíticos que tienen lugar en las celdas electrolíticas siguen la ley de Faraday.

RESUMEN

- Celdas galvánicas (más común pila de Daniell):
 1. Reacciones espontáneas: a partir de la energía química de la reacción obtenemos energía eléctrica.
 2. En el ánodo tiene lugar la oxidación (polaridad negativa), en cambio en el cátodo tiene lugar la reducción (polaridad positiva)
 3. Domina como fenómeno de transporte eléctrico la difusión por diferencia de carga.
 4. El potencial de la celda o FEM >0 (Espontáneo) y $AG < 0$.
- Celda electrolítica
 1. Reacciones NO espontáneas: necesitan energía eléctrica para que tenga lugar la reacción química .
 2. En el ánodo tiene lugar la oxidación (polaridad positiva) a diferencia del cátodo que tiene lugar la reducción (polaridad negativa).
 3. Domina como fenómeno de transporte eléctrico la migración, atracción electrostática.
 4. El potencial de la celda o FEM <0 (NO espontáneo) y $AG > 0$.

Para pasar de una celda galvánica (espontánea) a una celda electrolítica, la reacción debe ser reversible y además debemos aplicar un potencial ligeramente superior a la FEM, ya que debemos forzar la reacción en sentido contrario, no queremos que se produzca la reacción espontánea.

Por ejemplo, si queremos que una pila Daniell no tenga lugar de manera espontánea, es decir que el zinc se oxide y el cobre se reduzca, debemos dar a la pila un potencial ligeramente superior al propio de manera que no tenga lugar la reacción espontánea y tenga lugar la reacción contraria (reducción de zinc y oxidación del cobre).

CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

- Métodos en la interfase: nos fijamos únicamente en lo que pasa en la estrecha zona de contacto entre el electrodo y la disolución, la interfase. Independientemente de lo que tiene lugar en el resto de zonas.
 1. Estáticos: las medidas se realizan cuando no está circulando corriente ($I=0$). Por ejemplo: Potenciometría (usan celdas galvánicas).
 2. Dinámicos: las medidas se realizan cuando hay corriente. ($I>0$). Por ejemplo: Voltamperometría (usan celdas electrolíticas modificadas).
- Métodos en la disolución: nos fijamos en los procesos que tienen lugar en la disolución. Por ejemplo la conductimetría (usan celdas electrolíticas modificadas).