



A series of horizontal lines for writing, consisting of a solid top line, a dashed middle line, and a solid bottom line, repeated multiple times.

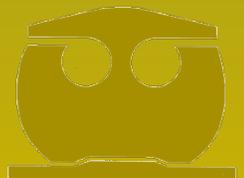
► Primer acercamiento a las Técnicas Electroquímicas

Colección de documentos de apoyo - PAPIME PE203522

Dr. Arturo de Jesús García Mendoza, Dr. Alejandro Baeza Reyes ► UNAM ► 1/23/2023



UNAM
CUAUTILÁN



FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM

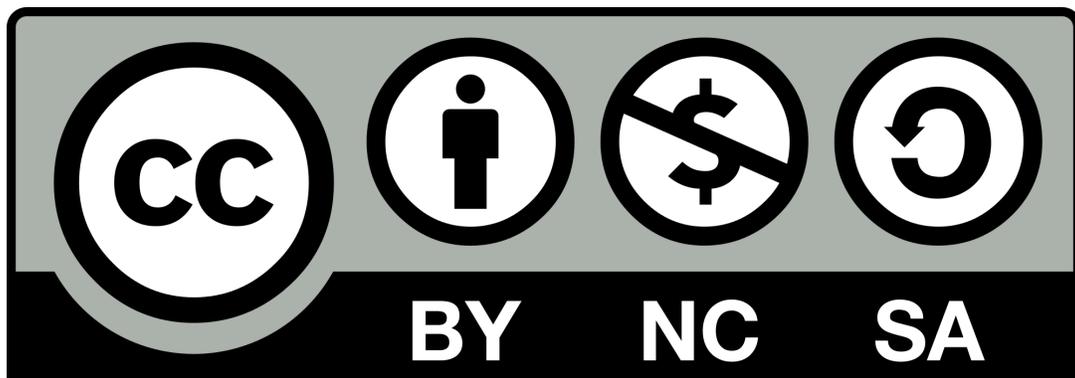
Licencia

EXCEPTO DONDE SE INDIQUE LO CONTRARIO ESTA OBRA ESTÁ BAJO UNA LICENCIA CREATIVE COMMONS ATRIBUCIÓN NO COMERCIAL, NO DERIVADA, 4.0 INTERNACIONAL (CC BY NC SA 4.0 INTERNACIONAL)

ENTIDAD EDITORA:

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN.

AV. UNIVERSIDAD 3000, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, C.U.,
DELEGACIÓN COYOACÁN, C.P. 04510, CIUDAD DE MÉXICO.



FORMA SUGERIDA DE CITAR:

GARCÍA MENDOZA A., BAEZA REYES A. (23 ENERO DE 2023). PRIMER ACERCAMIENTO A LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN. UNAM

Agradecimientos

TRABAJO REALIZADO CON EL APOYO DEL PROGRAMA UNAM-DGAPA-PAPIME PE203522.

Prefacio

Este material es un texto de acompañamiento para el alumnado que se encuentre cursando alguna asignatura afín a los tópicos esenciales del análisis químico que hagan uso de técnicas electroquímicas para los propósitos de cuantificación, especiación y monitoreo.

Su objetivo consiste en brindar un panorama general del quehacer científico en el área de la electroquímica analítica para dirigir al estudiantado a las fuentes originales que podrá consultar en el último capítulo de esta obra. Así, como presentarse como un primer material de consulta para los cursos regulares de Electroquímica y corrosión (clave 1420), Química Analítica II (claves 1518 y 1523) y Química Analítica III (claves 1616 y 1624), para las carreras de Química e Ingeniería Química que se imparten en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán; así como para las signaturas Físicoquímica de iónica y electródica (clave 1401), Química Analítica Instrumental I (clave 1612), Analítica Experimental II (claves 1607 y 1700) y Química Analítica III (clave 1604) para las carreras de Química, Químico en Alimentos y Químico Farmacéutico Biológico que se imparten en la Facultad de Química.

El texto presentado ha sido revisado, actualizado y correctamente referenciado y es el resultado de muchos años de trabajo en el que los alumnos enrolados a los grupos de investigación de los autores han manifestado la necesidad de contar con un documento que contenga los elementos básicos de la reactividad química en disolución y de la disciplina electroanalítica.

Si bien es cierto que varias partes de este texto se han utilizado anteriormente para la docencia a nivel licenciatura y como material de consulta primario para el alumnado, se espera que esta versión revisada y corregida llegue a una población más grande con ayuda de las Tecnologías de la Información y la Comunicación.

Los autores agradecen al Programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE203522 por los apoyos brindados para la realización de este trabajo, así como a los alumnos y alumnas que ha compartido parte de su valioso tiempo en el desarrollo de sus actividades experimentales en los laboratorios que la UNAM nos ha asignado para esta honrosa labor.

“Vivimos en un mundo donde nos escondemos para hacer el amor, mientras la violencia se practica a plena luz del día.”

John Lennon

Cantante Británico

(1940-1980)

Contenido

CONTENIDO	2
ABREVIATURAS	4
CAPÍTULO 1 LA QUÍMICA EN DISOLUCIÓN	6
1.1 DISOLVENTES	7
1.1.1 Química en disolución.....	7
1.1.2 Capacidad de los disolventes para formar iones	8
1.1.3 Breve clasificación de los disolventes	9
1.1.4 Acción general de los disolventes sobre los equilibrios ácido –base.....	12
CAPÍTULO 2 POTENCIOMETRÍA	15
2.1 GENERALIDADES	16
2.2 PRINCIPIOS TEÓRICOS	18
2.2.1 Electrodo líquido – líquido	18
2.2.2 Electrodo metal – líquido.....	20
2.2.3 Electrodo membrana – líquido	22
2.3 ECUACIÓN FUNDAMENTAL	24
2.3.1 Ecuación de Nikolsky	24
2.3.2 Electrodos de ion selectivo a H^+	24
CAPÍTULO 3 CONDUCTIMETRÍA	26
3.1 GENERALIDADES	27
3.2 PRINCIPIOS TEÓRICOS	28
3.2.1 Transporte eléctrico.....	28
3.2.2 Electrolitos como mediadores de la conducción en disoluciones iónicas.....	29
3.2.3 Conductividad en soluciones iónicas.....	31
3.2.4 Ley de Kohlrausch	34
3.2.5 Disociación electrolítica.....	38
3.2.6 Aproximaciones al cálculo	41
3.2.7 Número de transporte	42
3.2.8 Estudio conductimétrico de la reactividad química	44
CAPÍTULO 4 ELECTROQUÍMICA	45
4.1 GENERALIDADES	46
4.2 PRINCIPIOS TEÓRICOS DE ELECTROQUÍMICA	47
4.2.1 Definición de Electroquímica Analítica	47
4.2.2 Reacciones óxido – reducción	47
4.2.3 Características fundamentales de una reacción redox electroquímica	48
4.2.4 Celdas electroquímicas	48
4.2.5 Condiciones operatorias	49
4.2.6 Instrumentación básica de mínima.	51
4.2.7 Doble capa eléctrica	52
4.2.8 Procesos de reacción	54
4.2.9 Curva I/E	56

4.2.10	<i>Aportes en la medición de potencial y corriente</i>	57
4.2.11	<i>Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa</i>	58
4.2.12	<i>Consideraciones sobre la cinética de transferencia de carga</i>	60
4.2.13	<i>Reversibilidad e irreversibilidad</i>	62
4.2.14	<i>Curvas i-E para sistemas reversibles</i>	63
4.3	TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS	66
4.3.1	<i>Programas de perturbación transitorios</i>	66
4.3.2	<i>Cronoamperometría</i>	68
4.3.3	<i>Cronopotenciometría</i>	69
4.3.4	<i>Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción en cronopotenciometría</i>	72
4.3.5	<i>Voltamperometría cíclica</i>	74
4.3.6	<i>Ecuaciones básicas en voltamperometría cíclica</i>	77
4.3.7	<i>Criterios de reversibilidad, irreversibilidad y cuasirreversibilidad en un sistema redox</i>	79
4.3.8	<i>Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción en voltamperometría cíclica</i>	80
4.3.9	<i>Voltamperometría diferencial de pulsos</i>	85
CAPÍTULO 5	BIBLIOGRAFÍA	89
5.1	BIBLIOGRAFÍA	90

Abreviaturas

$i_{(ac)}$	Analito i solvatado en disolución acuosa
h	Altura [cm]
A	Área [cm ²]
C^0	Carbono
z_i	Carga de la especie i
r^2	Coefficiente de correlación lineal
e	Carga elemental (1.6021892 x10 ⁻¹⁹ C)
D	Coefficiente de difusión de la especie electroactiva [cm ² s ⁻¹]
α	Coefficiente de transferencia de electrones
ν	Coefficiente estequiométrico
C_0	Concentración analítica [mol L ⁻¹]
C_i^*	Concentración de la especie i en la disolución o bulbo
C_i^S	Concentración de la especie i en la superficie del electrodo [mol L ⁻¹]
$ i $	Concentración molar efectiva de i [mol L ⁻¹]
L	Conductancia [S]
κ	Conductividad específica [S cm ⁻¹]
Λ	Conductividad molar [S cm ² mol ⁻¹]
λ_{\pm}^{∞}	Conductividad molar iónica límite [S cm ² mol ⁻¹]
Λ^{∞}	Conductividad molar límite [S cm ² mol ⁻¹]
K_i	Constante de autoprotólisis
K_b	Constante de basicidad
k_{celda}	Constante de celda conductimétrica [cm ⁻¹]
K_d	Constante de disociación
K_a	Constante de disociación ácida

K_r	Constante de disociación redox
F	Constante de Faraday (96485.339 C mol ⁻¹)
K_f	Constante de formación
\mathcal{K}	constante de Kohlrausch [S cm ² mol ⁻¹ M ^{-1/2}]
k^0	Constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones [cm s ⁻¹]
R	Constante universal de los gases ideales (8.3144 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
I_{Total}	Corriente total de electrólisis [A]
d	Diámetro [cm]
ΔE	Diferencia de potencial
EA	Electrodo auxiliar
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
E.N.H.	Electrodo Normal de Hidrógeno
e^-	Electrón
Fc ⁺	Ferricinio
Fc	Ferroceno
F_{MX}	Formalidad de una disolución a partir del reactivo MX [mol L ⁻¹]
$\Psi(E)$	Función de corriente voltamperométrica
$J(x, t)$	Función de flujo de materia
Λ	Función de reversibilidad voltamperométrica
i_{cap}	Intensidad de corriente capacitiva [A]
I_0	Intensidad de corriente de intercambio [A]
$i_{p,a}$	Intensidad de corriente de pico anódico [A]
$i_{p,c}$	Intensidad de corriente de pico catódico [A]

i_{far}	Intensidad de corriente faradaica [A]
	Interfase
ℓ	Longitud [cm]
	Membrana separadora
n	Número de partículas intercambiadas
N_A	Número de Avogadro (6.022045 x 10 ²³ mol ⁻¹)
p	Operador: el logaritmo negativo del argumento
b	Ordenada al origen de regresión lineal
Ox	Oxidante
α	Parámetro adimensional de disociación ácida
$y = f(x)$	Funcionalidad entre las variables
L	Partícula que puede coordinar receptores
m	Pendiente de recta de regresión lineal
ε	permisividad específica [F m ⁻¹]
ε_0	permisividad específica en el vacío [F m ⁻¹]
E	Potencial [V]
$E_{\tau/4}$	Potencial a un cuarto de transición cronopotenciométrica [V]
E_{eq}	Potencial de equilibrio [V]
E_{in}	Potencial de inicio de barrido voltamperométrico [V]
E_{λ}	Potencial de inversión de barrido voltamperométrico [V]
$E_{1/2}$	Potencial de media onda [V]
$E_{p/2}$	Potencial de medio pico [V]
$E_{p,a}$	Potencial de pico anódico [V]

$E_{p,c}$	Potencial de pico catódico [V]
E_{ER}	Potencial del electrodo de referencia
E_{ET}	Potencial del electrodo de trabajo [V]
$\bar{\mu}_i^{(disolvente)}$	Potencial electroquímico de i en el disolvente
$\varphi_i^{(disolvente)}$	Potencial interno de i en la fase
$E^{0'}$	Potencial normal condicional de un par redox [V]
E^0	Potencial normal de un par redox
$\mu_i^{(disolvente)}$	Potencial químico de i en el disolvente
r	Radio de la partícula [Å]
f	Acotación del producto F R ⁻¹ T ⁻¹
Red	Reductor
R	Resistencia eléctrica de la disolución [Ω]
ρ	Resistividad eléctrica [Ω cm]
η	Sobretensión [V]
S_0	Solubilidad intrínseca [mol L ⁻¹]
↓	Sustancia precipitada
T	Temperatura [°C]
τ	Tiempo de muestreo [s]
τ	Tiempo de transición cronopotenciométrico [s]
v	Velocidad [V s ⁻¹]
η	Viscosidad [mm s ⁻¹]
V	Volumen [μL]
E	Campo eléctrico [V m ⁻¹]
j	Densidad de corriente [A m ⁻¹]

Capítulo 1 La química en disolución

*“Detrás de cada complejidad,
existe una simplicidad
fundamental.”*

Peter William Atkins

Profesor Británico

(1940-)

1.1 Disolventes

1.1.1 Química en disolución

En Química Analítica los métodos de análisis se basan en las reacciones químicas como el elemento fundamental de medición, caracterización y monitoreo. Estas reacciones pueden llevarse a cabo en medio gaseoso, líquido o sólido; sin embargo, la precisión se ve maximizada cuando el analito se deposita en una matriz líquida. Lo anterior se denomina disolución del analito si éste simplemente se incorpora al medio dispersivo por efecto de solvatación con el disolvente líquido; o bien, como su solubilización si éste sufre transformaciones químicas o físicas para aumentar o disminuir la cantidad disuelta en el disolvente (Baeza, 2011; Baeza & García-Mendoza, 2021).

El agua se emplea como el disolvente por excelencia debido a sus propiedades físicas y químicas, su facilidad de manipulación, así como a la amplia y variada información científica de la que se dispone actualmente (Stumm & Morgan, 1996). El estudio de las reacciones químicas en disolución acuosa se ha consolidado desde finales del siglo XIX y conforma, junto con la Teoría de la Estructura Atómica, una de las teorías más sólidas en Química: La Teoría de la Química en Disolución. En ella se han propuesto muchos modelos que permiten generalizar, predecir y controlar la reactividad química en disolución.

Sin embargo, el uso de otros disolventes ofrece numerosas posibilidades, ya que las propiedades químicas pueden verse modificadas debido a la presencia de equilibrios inherentes que no se presentan en el agua. Esto produce cambios en los valores de las constantes ácido – base, de oxidorreducción, de formación de compuestos de coordinación, de solubilidad y de intercambio iónico (por mencionar algunos ejemplos); además pueden dejar de existir las especies químicas que se manifiestan en el agua para aparecer otras tantas de las que no se tiene conocimiento o posibilidad de estabilización en disolución acuosa. Estas sustancias pueden ser nuevos ácidos o bases, nuevos estados de oxidación o compuestos de coordinación distintos. Así, en conjunto, el cambio de disolvente trae consigo cambios en la reactividad asociados a la solubilización, a la estabilidad, a la especiación y a la operatividad. Estos medios son denominados disolventes no acuosos y se emplean de manera amplia y, a menudo, ventajosamente sobre el agua (Izutsu, 2002).

Los disolventes no acuosos son de diversa naturaleza y pueden ser catalogados como disolventes moleculares. Entre las sustancias orgánicas destacan los hidrocarburos, alcoholes y éteres. Las sales fundidas y también algunos metales de bajo punto de fusión, como el mercurio o el sodio pueden ser considerados como disolventes inorgánicos (Charlot & Trémillon, 1969).

Actualmente se encuentra en desarrollo una importante línea de investigación sobre una extensa familia de disolventes no acuosos de carácter iónico que están compuestos por un anión no coordinante

(generalmente inorgánico) y por un catión asimétrico (generalmente de tipo orgánico). Éstos son denominados líquidos iónicos y en su gran mayoría son líquidos a temperatura ambiente o cerca de ella (Ohno, 2011). Los líquidos iónicos logran combinar con éxito las propiedades del agua con las de los disolventes orgánicos moleculares tradicionales, eliminando problemas de manipulación comunes a los segundos.

1.1.2 Capacidad de los disolventes para formar iones

Una importante propiedad de un disolvente es su permitividad eléctrica (constante dieléctrica, de acuerdo con textos poco especializados), que puede considerarse como una medida de la neutralización que se ejerce en las interacciones entre partículas del soluto o entre iones opuestos en el caso de sustancias iónicas. Las atracciones coulómbicas entre los iones son inversamente proporcionales a la permitividad específica del medio.

Ecuación 1.1

$$E = \frac{q^+ q^-}{4\pi r \epsilon}$$

Donde:

- E = energía de interacción entre cargas [J]
- q^+, q^- = cantidad de electricidad en las cargas [C]
- r = distancia de separación entre las cargas [m]
- ϵ = permitividad específica [$F\ m^{-1}$]

Por ejemplo, en el agua, la atracción de dos iones es un poco mayor al 81% de la atracción que existe entre esos mismos iones en ausencia del disolvente.

Ecuación 1.2

$$\epsilon_{H_2O} = 81.7\epsilon_0$$

donde ϵ_0 es la permitividad específica en el vacío. Los disolventes con alta permitividad específica tenderán a ser semejantes al agua en lo que a su capacidad para disociar sales y formar iones verdaderos se refiere (Huheey et al., 2022).

Cuanto más pequeña es la permitividad relativa, mayores son las fuerzas atractivas entre iones opuestos del soluto; consecuentemente, en disolventes con baja permitividad relativa (inferiores a 15) las interacciones entre iones tienen mayor alcance y éstos quedan asociados en su mayor parte. La concentración de los iones en disolución resulta despreciable con respecto a la de las moléculas. En los disolventes de elevada permitividad relativa, los enlaces iónicos se rompen totalmente y los pares iónicos

están totalmente disociados. Esto sucede con el agua y, de una forma general, en los disolventes con una $\epsilon \geq 40$. Como consecuencia, es necesaria una permitividad relativa alta para producir fácilmente disoluciones iónicas.

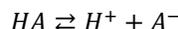
1.1.3 Breve clasificación de los disolventes

Los disolventes pueden clasificarse en función de diversos parámetros, tal como la identidad de las partículas que los componen, es decir, si está formado por moléculas o iones.

1) Disolventes moleculares:

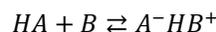
Los disolventes moleculares disociantes están constituidos por moléculas polares capaces de solvatar partículas. Ejemplos de estos disolventes son el agua, el metanol y el etanol; así como la dimetilformamida. Cuando la permitividad relativa de estos disolventes elevada ($\epsilon > 20$) los enlaces iónicos se rompen prácticamente de forma total y entonces el disolvente es completamente disociante. Los equilibrios ácido – base, por ejemplo, se describen en términos de transferencias efectivas de iones hidronio para formar pares conjugados con el disolvente. Una versión simplificada de este equilibrio se describe en términos de una disociación iónica simple (Lagowski, 1970).

Ecuación 1.3



Los disolventes moleculares poco disociantes, en general, son aquellos cuyo valor de permitividad relativa es inferior a 20. Algunos disolventes en esta clasificación son el acetonitrilo o el hexano. En éstos, la concentración de los iones en disolución es despreciable respecto a la de las sustancias reaccionantes que se encuentran principalmente en forma de moléculas. Los equilibrios de transferencia de hidronio se reducen a la formación de pares iónicos.

Ecuación 1.4



Aún en estos disolventes es posible realizar curvas de titulación volumétrica con las mismas características cuantitativas que en las escalas de pH de los disolventes moleculares, como el agua (Lagowski, 1976).

2) Disolventes de estructura iónica o ionizados:

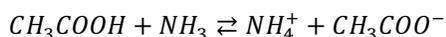
Estos disolventes comprenden las sales fundidas inorgánicas como el NaCl (p.f. 801 °C) o el LiCl (p.f. 605 °C), así como sus mezclas eutécticas que pueden alcanzar temperaturas de fusión cientos de grados centígrados menores que sus componentes puros (White et al., 1968). Un ejemplo de ellos son las soluciones concentradas de sales constituidas por pares iónicos. Es preciso hacer notar que en las sales fundidas (como el NaCl, el NaF, o algunos metales con bajo punto de fusión) a temperatura elevada dejan de existir algunos ácidos por pérdida de agua o descomposición química.

Los líquidos iónicos también están comprendidos en esta categoría y debido a la virtualmente ilimitada cantidad de aniones y cationes que podrían conformarlos, sus propiedades abren un área de oportunidad tanto en la academia como en la investigación (Wilkes, 2002). En general, estos disolventes resultan totalmente disociantes independientemente del valor de su constante dieléctrica. En estos medios el producto iónico del disolvente es muy grande.

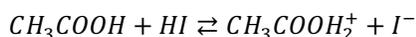
Es posible analizar el papel de los disolventes con base en sus propiedades químicas tales como la polaridad, estructura o su afinidad como aceptores o donadores de protones o electrones. Estas características permiten diferenciar el grado de ionización de los enlaces entre los átomos de los analitos disueltos. Este fenómeno se conoce como solvólisis (la ionización del compuesto por acción del disolvente).

De esta manera, un disolvente frente a un ácido HA será más o menos básico, es decir, tendrá una mayor o menor tendencia a solvatar el hidronio, y por tanto a ionizar en mayor o menor grado el enlace entre un hipotético H⁺ y una A⁻. La afinidad de un disolvente para solvatar un hidronio del medio se denomina protofilia. En función de su carácter protofílico existen cuatro tipos generales de disolventes (Waddington, 1969).

- 1) Disolventes protogénicos o ácidos (HF, H₂SO₄, HCOOH, etc.). Tienen fuerte tendencia a ceder protones, aunque aceptan los iones hidronio de las moléculas de ácidos nivelados en ellos. Por ejemplo, el CH₃COOH cede protones a las bases débiles y fuertes (amoníaco, piridina, hidróxido de tetraetilamonio, etc.) y acepta protones de los ácidos (HCl, HI, H₂SO₄).



El disolvente manifiesta propiedades ácidas y se comporta como donador de hidronio, se forma el liato correspondiente.



El disolvente manifiesta propiedades básicas, actuando en calidad de aceptor de hidronio. Se forma el lionio correspondiente.

Cuanto más fuertes son las propiedades protogénicas (ácidas) del disolvente, tanto mayor es su influencia sobre las bases débiles. Por ejemplo, la anilina, que en agua es una base débil, en ácido acético glacial manifiesta propiedades básicas fuertes; incluso el fenol en el fluoruro de hidrógeno líquido resulta ser una base claramente expresada. En síntesis, estos disolventes resultan niveladores de bases.

- 2) Disolventes protofilicos o básicos (NH_3 , N_2H_4 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, etc.). Presentan una gran afinidad por los iones hidronio. Sólo las bases muy fuertes pueden sustraer los protones de las moléculas de este tipo de disolventes.

Cuanto más fuertes son las propiedades protofilicas (básicas) del disolvente, tanto mayor es la influencia sobre los ácidos débiles. Por ejemplo, en el amoniaco líquido el ácido cianhídrico, que es un ácido muy débil en agua, se vuelve tan fuerte como el ácido nítrico en disolución acuosa. Estos disolventes actúan como niveladores de ácidos.

- 3) Disolventes anfipróticos o anfóteros (H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, etc.): Pueden actuar ya sea como ácido frente a las bases o como bases frente a los ácidos. El papel que éstos desempeñan es una función directa de la fuerza relativa de los pares conjugados ácido base en cuestión.
- 4) Disolventes apróticos (C_6H_6 , C_6H_{12} , SO_2 , etc.): Son inertes frente a la transferencia de protones pues las moléculas que los constituyen no son capaces de ganarlos ni cederlos. Esto se debe a que no tienen átomos de hidrógeno unidos a átomos electronegativos, sino a átomos de carbono, lo que dificulta el intercambio de la partícula H^+ .

Existe un tipo de disolventes apróticos con un marcado momento dipolar llamados *disolventes polares apróticos*, como la dimetilformamida, dimetilacetamida, hexametilfosfotriamida, trimetilpirrolidona, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, propenilcarbonato, y algunos otros. En éstos es posible fijar protones y, por tanto, es posible establecer una escala de pH (Ortiz et al., 1996).

Es importante recalcar que el papel del disolvente protogénico o protofilico debe considerarse como relativo. Por ejemplo, el ácido acético es un donador de protón en agua, mientras que en fluoruro de hidrógeno es un aceptor.

En los disolventes no acuosos es posible el uso de amortiguadores ácido – base para controlar los niveles de acidez, como ocurre en el agua (Riddick, 1952).

1.1.4 Acción general de los disolventes sobre los equilibrios ácido –base

El comportamiento de una sustancia en una disolución se determina por su capacidad para solvatar al ion hidronio. En este sistema de sustancias de intercambio de partícula (para los equilibrios ácido – base la partícula intercambiada es el hidronio, en antonomasia, el protón), aquella de éstas que fija el protón con menor fuerza es un ácido; mientras que aquella que lo fija con mayor fuerza es una base. Esta descripción puede considerarse como una extensión a la teoría ácido – base de Brønsted-Lowry y, por consiguiente, la definición de *ácidos* y *bases* no resulta absoluta para todos los disolventes. De esta manera, el NaOH, que se comporta como una base nivelada en agua; en amoníaco no lo hace como tal. Con ayuda de los siguientes equilibrios se puede inferir que la definición de *sal* tampoco es absoluta. Por simplicidad, éstos no están escritos en forma iónica, aunque la concentración molar efectiva de iones reactantes depende de las reacciones de formación de disolución que acontezcan.

- En agua ocurre: $HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O$
- En amoníaco líquido ocurre: $NH_4Cl + KNH_2 \rightleftharpoons KCl + 2NH_3$
- En ácido acético anhidro ocurre: $HClO_4 + CH_3COOK \rightleftharpoons KClO_4 + CH_3COOH$
- En dióxido de azufre líquido ocurre: $SOCl_2 + K_2SO_3 \rightleftharpoons 2KCl + 2SO_2$

En los cuatro equilibrios planteados aparece como primer término un ácido respecto al disolvente empleado; en segundo término, una base; en tercero, una sal y en cuarto la producción del disolvente. Los cuatro ejemplos describen reacciones de neutralización de especies niveladas en esos disolventes. Muchas reacciones de neutralización de los ácidos y las bases en diferentes disolventes se acompañan de la formación de las moléculas del disolvente dado. Por ejemplo, se observa que el KNH_2 en el amoníaco, el CH_3COOK en el ácido acético glacial y el K_2SO_3 en el dióxido de azufre no son sales, sino bases.

Como conclusión, las sales pueden considerarse como electrolitos que no forman iones comunes a los iones lio y liato del disolvente. De esta manera, los ácidos y bases son especies que sí forman dichos iones, ya sea por interacción directa con el disolvente (solvoácidos, solvobases) o por interacción indirecta con él (no-solvoácidos o no-solvobases) (Charlot & Trémillon, 1969).

Es posible definir un *pH* en aquellos disolventes capaces de ionizar y de disociar los pares iónicos. En ellos el hidronio sólo existe solvatado sobre la partícula ácida del disolvente (lionió), por lo que la escala de pH queda definida como:

Ecuación 1.5

$$pH = -\log[H_{solvado}^+]$$

De manera simplificada, en agua, el pH está dado por:

Ecuación 1.6

$$pH = -\log[H^+]$$

Cuando se tiene en disolución un electrolito verdadero que tengan carácter ácido en el disolvente que lo contiene, es decir, un ácido nivelado, el valor del pH se calcula como se indica a continuación, debido a que la disociación del ácido es completa y está dada por una interacción total o irreversible. Esta aseveración es válida cuando el ácido es monoprótico monodisociable y está relativamente concentrado.

Ecuación 1.7

$$pH = -\log(C_0)$$

Para electrolitos potenciales de carácter ácido, el pH está asociado a la disponibilidad de iones H^+ disociados. De acuerdo con esto, el cálculo del parámetro adimensional de disociación ácida (α) queda en función del tipo de disociación que se presente (mono o poliprótica) y del valor de la constante de equilibrio asociada a ésta (K_a). Dicho de otra manera, el pH para ácidos no nivelados monopróticos monodisociables estará dado por la siguiente expresión.

Ecuación 1.8

$$pH = -\log(\alpha C_0)$$

La amplitud de la escala de pH está restringido por el índice de la constante de autoprotólisis (pK_i) del disolvente. En la siguiente tabla se observan valores típicos de pK_i para diversos disolventes moleculares, así como el nombre de las partículas responsables de los niveles de acidez en cada medio.

Tabla 1.1 Generación de partículas ácidas y básicas en algunos disolventes.

Disolventes	Lionio	Liato	pK_i
H ₂ O	(hidronio) H ₃ O ⁺	(hidroxilo) OH ⁻	14.0
NH ₃	(amonio) NH ₄ ⁺	(amida) NH ₂ ⁻	27.7
CH ₃ OH	CH ₃ OH ₂ ⁺	(metóxido) CH ₃ O ⁻	16.7
CH ₃ COOH	(acilinio) CH ₃ COOH ₂ ⁺	(acetato) CH ₃ COO ⁻	10.0

La acidez y la alcalinidad de las disoluciones de estos disolventes están condicionadas a la presencia de los iones respectivos a la partícula ácida y básica que establecen un equilibrio dinámico, como el que ocurre en agua entre los iones hidronio e hidroxilo. De manera general se puede escribir la siguiente relación que es válida únicamente para aquellos disolventes cuyo equilibrio de autoprotólisis genera las partículas ácida y básica en proporciones 1:1 (Baeza, 2011; Trémillon, 1974).

Ecuación 1.9

$$K_i = [\text{lionio}][\text{liato}] = 10^{-pH} \times 10^{-pOH} = 10^{-pK_i}$$

O presentado de una manera más común.

Ecuación 1.10

$$pK_i = pH + pOH$$

Particularmente el pK_i para el agua se conoce como pK_w . En la mayoría de los textos se indica que su valor corresponde a 14.0; sin embargo, debe considerarse el efecto de la fuerza iónica, la temperatura y la permitividad relativa del medio que en conjunto provocan que los valores del pK_w oscilen entre 12.56 y 14.76 para un intervalo de temperaturas razonablemente corto entre 4 y 44 °C respectivamente de acuerdo con la Figura 1.1 desarrollada a partir de modelos de reactividad química en medios multicomponente desarrollados por nuestro grupo de investigación (Bandura & N, 2006; Fegley, 2013).

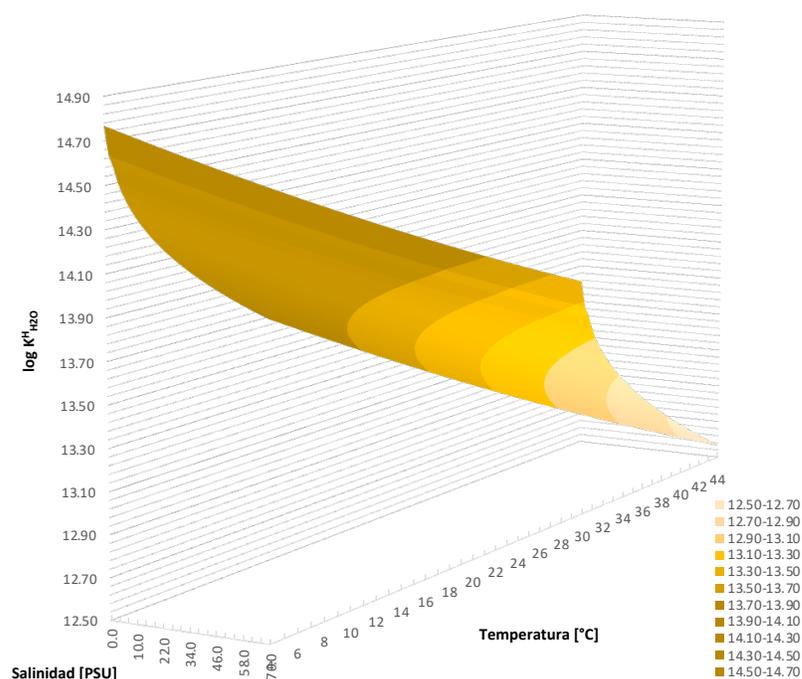


Figura 1.1 Variación del logaritmo de la constante de formación aparente del equilibrio $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, para un intervalo de valores de salinidad comprendido en $5.0 \times 10^{-5} \leq \text{Sp}[\text{PSU}, \text{g}_{\text{NaCl}}/\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}] \leq 70.0$ y de temperatura de $4.0 \leq T[^\circ\text{C}] \leq 44.0$.

Por consiguiente, con respecto a las disoluciones no acuosas, la definición de los ácidos y bases como electrolitos que se disocian con la formación de iones hidronio y iones hidroxilo, resulta insuficiente de acuerdo a lo indicado por la teoría ácido – base original de Arrhenius.

Capítulo 2 Potenciometría

*“Quiero decir que el hombre tiene
un tirano: la ignorancia.”*

Víctor Hugo

Novelista Francés

(1802-1885)

2.1 Generalidades

En Química Analítica se estudian los fenómenos químicos que requieren la medición, el monitoreo o la caracterización de una o más especies químicas. Para ello se diseñan una serie de metodologías de Análisis para llevar a cabo determinaciones analíticas por medio de una técnica operatoria (Baeza & García-Mendoza, 2021). Una familia de herramientas muy útiles que permiten realizar tales tareas, en una infinidad de medios de reacción, son los sensores y los biosensores.

En general un sensor es un dispositivo que recibe y responde a una señal o estímulo. Un sensor electroquímico es un dispositivo químico que responde a cambios específicos en el potencial o en la corriente eléctrica como consecuencia de la presencia de una especie química que interactúa con él. Cuando el elemento sensor está constituido por un elemento de reconocimiento inmovilizado de origen químico inorgánico u orgánico se tiene un sensor químico. El elemento químico sensor se selecciona de tal manera que interactúa con la especie a analizar (analito) de manera muy selectiva o exclusiva. En la literatura química se conoce a estos sensores químicos como electrodos selectivos a iones (*Ion Selective Electrodes*, por sus siglas en inglés, ISE).

Un ISE necesita de un elemento interno sensible a la interacción elemento sensor – analito y que transporte una señal hasta un dispositivo de medida y procesamiento de la información capturada. Dicho elemento se conoce como transductor. Aquel analito al cual se dirige la acción selectiva del elemento sensor se le conoce como analito diana (en inglés, *target compound*) (Mikhelson, 2013).

La interacción de la dupla sensor – diana puede generar cambios electroquímicos, de luz, de temperatura, o del sonido y en cada caso se tienen transductores electroquímicos, ópticos, termométricos o acústicos respectivamente. En la literatura los sensores químicos y los biosensores más estudiados son aquellos con transducción electroquímica y sus componentes mínimos se muestran en la Figura 2.1.

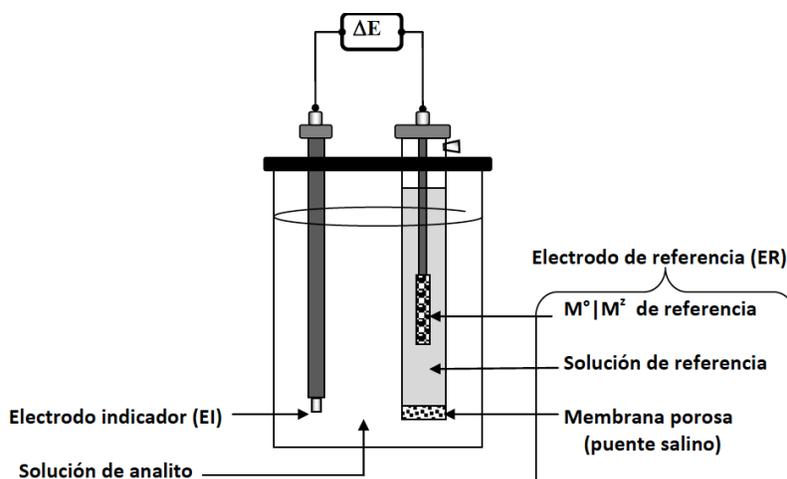


Figura 2.1 Arreglo básico para un ISE con monitoreo potenciométrico.

Aquellos ISE o biosensores que sólo miden un cambio de potencial en la interfase sensor-analito con respecto al electrodo de referencia se conocen como sensores o biosensores potenciométricos y el sistema de medida que requieren es un potenciómetro a corriente nula.

Aquellos en los cuales se impone un potencial externo para electrolizar algún producto de la interacción sensor-analito, requieren un electrodo extra para cerrar el circuito de corriente de electrólisis. Éstos se conocen como biosensores amperométricos y requieren de un amperímetro como sistema de medición adicionalmente a una fuente de poder para llevar a cabo la electrólisis. Estos sensores no son tema de estudio de este documento.

2.2 Principios teóricos

El objetivo de la medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una disolución mediante la diferencia de potencial que aparece entre dos electrodos. Esta idea hace necesario el explicar los argumentos de potencial de electrodo (Koryta & Štulík, 2009).

2.2.1 Electrodo líquido – líquido

Suponiendo que se tiene una disolución determinada a la que se le agrega una especie i , la reactividad de ésta se encuentra en función de la energía libre de solvatación, presentada en términos del potencial químico, $\mu = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$. Queda definido de esta manera debido a que en los laboratorios se realizan mediciones bajo condiciones de temperatura y presión constantes (Castellan, 1983).

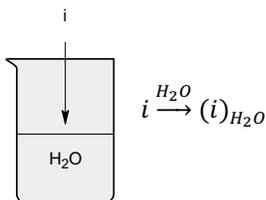


Figura 2.2 Interacción soluto-disolvente, proceso que ocurre al adicionar la especie i a una disolución acuosa.

Por tanto, para la especie i en disolución acuosa, se cumple la Ecuación 2.1 considerando que han ocurrido los procesos de formación de disolución.

Ecuación 2.1

$$\mu_i^{(H_2O)} = \mu_i^{0,(H_2O)} + RT \ln(a_i^{(H_2O)})$$

Si se realiza una operación totalmente análoga a la anterior, pero en un disolvente orgánico, el proceso de interacción soluto-disolvente queda definido por la Ecuación 2.2.

Ecuación 2.2

$$\mu_i^{(orgánico)} = \mu_i^{0,(orgánico)} + RT \ln(a_i^{(orgánico)})$$

Todos estos fenómenos ocurren siempre y cuando la especie i no presente carga; sin embargo, en el caso contrario, si tuviera una carga, z , las interacciones químicas con el disolvente se van a encontrar en función de la polaridad de la especie i , ya que existirá una orientación. De esta manera, para cada fase se tendrá que involucrar la interacción eléctrica por lo que es necesario utilizar el potencial electroquímico ($\bar{\mu}$) el cual involucra la parte química y electroquímica del proceso. Así, para cada fase se tiene lo siguiente.

Ecuación 2.3

$$\bar{\mu}_i^{(H_2O)} = \mu_i^{(H_2O)} + z_i F \varphi_i^{(H_2O)}$$

Ecuación 2.4

$$\bar{\mu}_i^{(orgánico)} = \mu_i^{(orgánico)} + z_i F \varphi_i^{(orgánico)}$$

Donde:

- $\bar{\mu}_i^{(disolvente)}$ = potencial electroquímico de i en el disolvente
- $\mu_i^{(disolvente)}$ = potencial químico de i en el disolvente
- $\varphi^{(disolvente)}$ = potencial interno de cada especie
- F = constante de Faraday (96485.339 C mol⁻¹)
- z_i = carga de la especie i

Cuando ambas especies entran en contacto interfacial, aparece una interfase saturada, una sobre la otra. En dicha estructura se forma una interfase cargada (o bien, descrito como una interfase eléctrica) conocida como electrodo, en la Figura 2.3 se muestra dicho fenómeno de saturación. En el seno de la disolución el balance de electroneutralidad se cumple (Koryta & Štulík, 2009). Es importante mencionar que cada fase queda saturada por las moléculas del otro disolvente; sin embargo, el grado de inmiscibilidad es tal que se puede considerar que cada fase se comporta cuál si estuviese pura, por lo que no es necesario aplicar ningún criterio correctivo en sus propiedades fisicoquímicas.

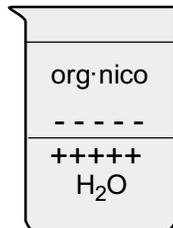
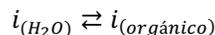


Figura 2.3 Electrodo o interfase eléctrica formada al llevarse a cabo un contacto interfacial entre la especie i en fase acuosa y orgánica.

Se puede argumentar que se está llevando a cabo un equilibrio de reparto de la especie i entre la disolución acuosa y el disolvente orgánico.

Ecuación 2.5

La condición de termodinámico que impera es la siguiente.

Ecuación 2.6

$$\bar{\mu}_i^{(H_2O)} = \bar{\mu}_i^{(orgánico)}$$

Sustituyendo todas las expresiones anteriores que describen el potencial electroquímico en la igualdad anterior se construye la Ecuación 2.7.

Ecuación 2.7

$$\mu_i^{0,(H_2O)} + RT \ln(a_i^{(H_2O)}) + z_i F \varphi_i^{(H_2O)} = \mu_i^{0,(orgánico)} + RT \ln(a_i^{(orgánico)}) + z_i F \varphi_i^{(orgánico)}$$

Reordenando los términos que dependen del potencial interno de un lado y los que dependen de la actividad del otro, se tiene la Ecuación 2.8.

Ecuación 2.8

$$z_i F (\varphi_i^{(H_2O)} - \varphi_i^{(orgánico)}) = \mu_i^{0,(orgánico)} - \mu_i^{0,(H_2O)} + RT \ln \left(\frac{a_i^{(orgánico)}}{a_i^{(H_2O)}} \right)$$

El término del lado izquierdo se corresponde al valor de caída de potencial a la interfase, denotado como $\Delta\varphi_{orgánico}^{H_2O}$. Se deduce la Ecuación 2.9 que es conocida como la Ecuación de Nernst.

Ecuación 2.9

$$\Delta\varphi_{orgánico}^{H_2O} = \Delta\varphi_{orgánico}^{0H_2O} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^{(orgánico)}}{a_i^{(H_2O)}} \right)$$

La expresión denota el potencial de electrodo en una interfase cargada líquido-líquido, ejemplificada con la Figura 2.3. Obsérvese que su valor depende de las actividades relativas la especie química i presente en los disolventes que componen el sistema.

2.2.2 Electrodo metal – líquido

Un metal prístino sumergido en una disolución acuosa que contiene una cantidad conocida de su par conjugado redox formará una interfase como la presentada en la Figura 2.4.

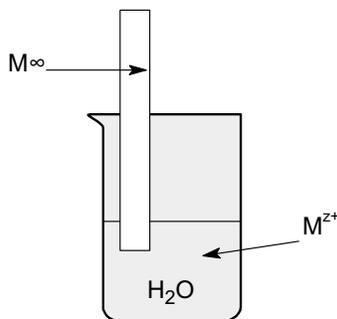
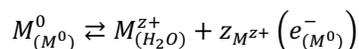


Figura 2.4 Electrodo formado al ponerse en contacto un metal con una solución acuosa.

Aquí participarán los electrones del metal, llevándose a cabo el siguiente equilibrio (Castellan, 1983; Inzelt et al., 2013; Koryta & Štulík, 2009).

Ecuación 2.10

Recordando la condición de equilibrio termodinámico que se lleva a cabo, se puede reconstruir la Ecuación 2.11.

Ecuación 2.11

$$\bar{\mu}_{M^0}^{(M^0)} = \bar{\mu}_{M^{z+}}^{(H_2O)} + z_{M^{z+}} \left(\bar{\mu}_{e^-}^{(M^0)} \right)$$

La definición de potencial electroquímico puede extenderse a cualesquiera de las especies partícipes en un equilibrio, de acuerdo con la siguiente expresión. El término α se refiere a la fase en que la especie i esté asociada.

Ecuación 2.12

$$\bar{\mu}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{0,(\alpha)} + RT \ln(a_i^{(\alpha)}) + z_i F \varphi_i^{(\alpha)}$$

Así, aplicando la generalidad de la Ecuación 2.12 sobre la Ecuación 2.11 se tiene que.

Ecuación 2.13

$$\begin{aligned} \mu_{M^0}^{0,(M^0)} + RT \ln(a_{M^0}^{(M^0)}) + z_{M^0} F \varphi_{M^0}^{(M^0)} \\ = \mu_{M^{z+}}^{0,(H_2O)} + RT \ln(a_{M^{z+}}^{(H_2O)}) + z_{M^{z+}} F \varphi_{M^{z+}}^{(H_2O)} + z_{M^{z+}} \left[\mu_{e^-}^{0,(M^0)} + RT \ln(a_{e^-}^{(M^0)}) + z_{e^-} F \varphi_{e^-}^{(M^0)} \right] \end{aligned}$$

Siendo los siguientes términos constantes.

- $\mu_{M^0}^{0,(M^0)} = 0$, debido a que el potencial estándar de un elemento puro es cero.
- $a_{M^0}^{(M^0)} = 1$, debido a que la actividad del metal puro es invariable porque se está suministrando desde el inicio del montaje y no presenta electrólisis significativa durante el proceso de medición.
- $z_{M^0} F \varphi_{M^0}^{(M^0)} = 0$, ya que la carga del metal es cero.
- $a_{e^-}^{(M^0)} = 1$, pues la actividad del electrón es unitaria porque no se están llevando a cabo procesos de electrólisis exhaustiva durante el proceso de medición.

Por lo tanto, la Ecuación 2.13 se reduce a lo siguiente.

Ecuación 2.14

$$0 = \mu_{M^{z+}}^{0,(H_2O)} + RT \ln(a_{M^{z+}}^{(H_2O)}) + z_{M^{z+}} F \varphi_{M^{z+}}^{(H_2O)} + z_{M^{z+}} \left[\mu_{e^-}^{0,(M^0)} + z_{e^-} F \varphi_{e^-}^{(M^0)} \right]$$

Sustituyendo el valor de la carga del electrón y despejando se tiene.

Ecuación 2.15

$$z_{M^{z+}} F \left(\varphi_{e^-}^{(M^0)} - \varphi_{M^{z+}}^{(H_2O)} \right) = \mu_{M^{z+}}^{0,(H_2O)} + z_{M^{z+}} \mu_{e^-}^{0,(M^0)} + RT \ln(a_{M^{z+}}^{(H_2O)})$$

$$\left(\varphi_{e^-}^{(M^0)} - \varphi_{M^{z+}}^{(H_2O)} \right) = \frac{\mu_{M^{z+}}^{0,(H_2O)} + z_{M^{z+}} \mu_{e^-}^{0,(M^0)}}{z_{M^{z+}} F} + \frac{RT}{z_{M^{z+}} F} \ln(a_{M^{z+}}^{(H_2O)})$$

Reordenando términos se tiene la Ecuación 2.16 en donde el término $\Delta\varphi_{H_2O}^{0M^0}$ se refiere al potencial del electrodo estándar metal – disolución acuosa.

Ecuación 2.16

$$\Delta\varphi_{H_2O}^{M^0} = \Delta\varphi_{H_2O}^{0M^0} + \frac{RT}{z_{M^{z+}} F} \ln(a_{M^{z+}}^{(H_2O)})$$

Esta última ecuación de Nernst es la representación del potencial de electrodo para una interfase metal – líquido.

2.2.3 Electrodo membrana – líquido

Suponiendo una interfase, como la mostrada en la Figura 2.5, en donde existe una membrana permeable que es selectiva sólo a la especie i y que no muestra reactividad química al disolvente ni a los sustratos adicionales que componen el medio electrolítico.

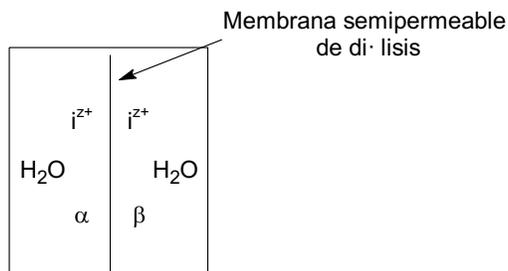
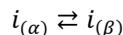


Figura 2.5 Electrodo formado al poner en contacto una membrana semipermeable en solución acuosa de la especie i .

Entonces se podrá llevar a cabo un equilibrio químico de la especie i entre ambos lados de la membrana, sin olvidar que se trata de una especie solvatada en disolución acuosa en todo momento.

Ecuación 2.17

La condición de equilibrio termodinámico que se tendrá es la siguiente.

Ecuación 2.18

$$\bar{\mu}_i^{(\alpha)} = \bar{\mu}_i^{(\beta)}$$

Realizando un análisis sistemático, se puede llegar a:

Ecuación 2.19

$$\mu_i^{0,(\alpha)} + RT \ln(a_i^{(\alpha)}) + z_i F \varphi_i^{(\alpha)} = \mu_i^{0,(\beta)} + RT \ln(a_i^{(\beta)}) + z_i F \varphi_i^{(\beta)}$$

Es posible acomodar la ecuación anterior, donde $\mu_i^{0,(\alpha)}$ y $\mu_i^{0,(\beta)}$ son términos constantes e iguales, pues ambas fases corresponden al mismo disolvente.

Ecuación 2.20

$$z_i F (\varphi_i^{(\alpha)} - \varphi_i^{(\beta)}) = RT \ln \left(\frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}} \right)$$

Obsérvese que la caída de potencial depende de las actividades relativas que presenta la especie i entre cada uno de los lados de la membrana permeable.

Ecuación 2.21

$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^{(\beta)}}{a_i^{(\alpha)}} \right) = E_m$$

La Ecuación 2.21 es conocida como Ecuación de Donnan en donde el término E_m es llamado potencial de membrana.

2.3 Ecuación fundamental

2.3.1 Ecuación de Nikolsky

Es posible aplicar todas las ecuaciones deducidas anteriormente para crear modelos complejos para explicar el potencial de celda. El potencial de celda se establece por medio de un convenio que sitúa al electrodo de trabajo o indicador como cátodo, y al electrodo de referencia como ánodo, de esta manera el potencial de celda queda definido como la suma de potenciales del electrodo de referencia, de trabajo y del potencial de unión líquida, expresado en conjunto como indica la Ecuación 2.22 (Bard & Faulkner, 2000; Koryta & Štulík, 2009).

Ecuación 2.22

$$\Delta E_{celda} = E_{ET} - E_{ER} + E_j$$

De esta manera, el potencial de respuesta, E , que se obtiene al funcionalizar variables sobre el arreglo mostrado en la Figura 2.1, colocando como un electrodo indicador a un ISE selectivo a la actividad de la especie i , en presencia de otras especies que no son de nuestro interés ($x, y, z \dots$), recibe por tanto el nombre de potencial de celda. Este potencial está dado por una ecuación de Nernst modificada llamada ecuación de Nikolsky que toma en cuenta a la especie de interés, i , y las demás especies iónicas ($x, y, z \dots$) que contribuyen al potencial, debido a que la selectividad del electrodo indicador sobre la diana no es un 100% atinada (Umezawa et al., 2000).

Ecuación 2.23

$$\Delta E = K + \frac{RT}{n_i F} \ln \left[a_i^{(H_2O)} + K_{i,x} (a_x^{(H_2O)})^{n_i/n_x} + K_{i,y} (a_y^{(H_2O)})^{n_i/n_y} + \dots \right]$$

Las constantes $K_{i,x}$ y $K_{i,y}$ son los coeficientes de selectividad potenciométricos y como ya ha mencionado, representan los efectos relativos de los diversos iones sobre el potencial y dependen de la concentración de la especie que actúa como interferente.

La respuesta de este tipo de electrodos a la especie de interés varía linealmente con el logaritmo de la concentración, manteniendo condiciones experimentales controladas.

2.3.2 Electrodo de ion selectivo a H^+

El primer electrodo selectivo de la historia fue inventado en 1906 por Cremer para medir la acidez y la alcalinidad utilizando como elemento selectivo un bulbo de vidrio contaminado con átomos gigantes de europio o lantano. Dentro del bulbo se contiene una disolución de ácido clorhídrico de concentración fija. Los iones ácidos de hidronio, H^+ , internos y los externos de la muestra generan un potencial de membrana

el cual es detectado por un transductor de referencia interno que se mide con un potenciómetro con respecto a una referencia externa. Se hace coincidir el potencial de membrana con soluciones de pH conocido (estándares) para conocer el pH de cualquier muestra. Desde entonces este ISE ha tenido un éxito indiscutible toda vez que es muy eficiente, sensible y muy selectivo (Bard & Faulkner, 2000; Inzelt et al., 2013).

Desde entonces, el desarrollo del electrodo de vidrio se ha convertido en una parte importante para la determinación del pH . Actualmente existe una amplia variedad de tamaños y formas de acuerdo con las aplicaciones y condiciones de trabajo; sin embargo, la determinación de este parámetro no se restringe al electrodo de vidrio. En el transcurso de los años ha sido necesaria la determinación del pH en medios donde el electrodo de vidrio es incompetente debido a su costo, a su poca selectividad y la imposibilidad de miniaturizarlo. Desde entonces existen múltiples trabajos donde se constata el uso de sensores en estado sólido capaces de obtener una respuesta nikolskyana a la actividad del hidronio solvatado en agua e incluso, en disolventes no acuosos (Drensler et al., 2014; Korostynska et al., 2007; Lillard et al., 1998; Yamamoto et al., 2003).

En general, la ecuación ideal que describe el cambio del pH con respecto al potencial de electrodo dependen de la concentración molar efectiva de hidronio que existe en el medio. La Ecuación 2.24 presenta dicha relación para una $T = 25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ecuación 2.24

$$\Delta E = K + \beta(0.05916\text{ V}) \log[a_{H^+}^{(H_2O)}]$$

Ésta proviene de la ecuación de Nikolsky. El parámetro β define la eficiencia electromotriz del sensor, pues queda implícito que el sensor ideal de vidrio cambia 59.16 mV por unidad de pH a 25.0° C . Entiéndase la eficiencia electromotriz es una medida de la idealidad del sensor durante el proceso de calibrado y ésta puede asociarse a un exceso o defecto. Por otro lado, el término K contiene la información del electrodo de referencia empleado en el proceso de calibración del electrodo indicador en cuestión, también contiene información sobre los potenciales estándares de los electrodos, así como del potencial de unión líquida.

Capítulo 3 Conductimetría

“La moral es una ciencia que enseña, no como hemos de ser felices, sino cómo hemos de llegar a ser dignos de la felicidad”

Immanuel Kant

Filósofo Alemán

(1724-1804)

3.1 Generalidades

El estudio del conjunto de eventos que ocurren en soluciones iónicas al ser sometidas a un campo eléctrico alterno, así como su aplicación en la caracterización de los fenómenos en disolución y el monitoreo de especies, constituye una parte fundamental de la Electroquímica Analítica, conocida como conductimetría (Pingarrón-Carrazón & Sánchez-Batanero, 2003).

Las aplicaciones de la conductimetría pueden agruparse en dos grandes áreas de estudio:

- Estudio de los fenómenos en disolución tales como la disociación electrolítica y la especiación química al equilibrio de la disolución.
- Cuantificación y monitoreo de especies en disolución mediante curvas de calibración y operaciones químicas de valoración volumétricas.

Es posible generalizar los fenómenos gracias a leyes fisicoquímicas ya establecidas como la ley de Kohlrausch de la migración independiente de iones y la ley de dilución de Ostwald (Atkins & Paula, 2014). Su conocimiento permite establecer las condiciones adecuadas de trabajo experimental.

La predicción cuantitativa de los fenómenos puede llevarse a cabo gracias a que actualmente es posible encontrar en la literatura datos de parámetros termodinámicos tales como los valores de conductividad molar límite de diversos iones, tanto en disolución acuosa como no acuosa (Coury, 1999). Dicha información, aunada a un adecuado control de las condiciones operatorias necesarias, permite correlacionar la información experimental y los principios teóricos con gran fidelidad.

En general, la práctica de la conductimetría no especializada requiere de las siguientes condiciones de trabajo:

- Concentraciones bajas de los analitos, pues a concentraciones elevadas, se hace necesario efectuar correcciones al evaluar coeficientes de actividad. El orden de concentración adecuado es el usado típicamente en Química Analítica.
- La imposición de potencial alterno (con una frecuencia de 60 a 1000 Hz) se efectúa por medio de electrodos inatacables de posición fija. Esta característica evita que se experimenten posibles reacciones de electrólisis en cualquiera de los electrodos.
- Control adecuado de la temperatura, sobre todo si se persigue la determinación de parámetros termodinámicos.

3.2 Principios teóricos

3.2.1 Transporte eléctrico

La corriente eléctrica se define como la cantidad de carga eléctrica que pasa por cualquier punto de un conductor por unidad de tiempo. Es posible describir a la densidad de corriente como la corriente que pasa a través de un área perpendicular a la dirección de ésta (Castellan, 1983).

Ecuación 3.1

$$j = \frac{I}{A}$$

Por otro lado, y de acuerdo a las propiedades del transporte, la densidad de corriente en un contexto unidireccional es directamente proporcional al gradiente de potencial interno, como indica la Ecuación 3.2

Ecuación 3.2

$$j = -\kappa \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

El término κ corresponde a la constante de proporcionalidad, tiene unidades de $\Omega^{-1} m^{-1}$ y recibe el nombre de conductividad. El inverso de la κ recibe el nombre de resistividad, ρ , y ambas son características intrínsecas de cada conductor. Por otro lado, es posible utilizar la definición de campo eléctrico, $E = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}$, y sustituirla en la Ecuación 3.2. La ecuación que se obtiene es una expresión de la Ley de Ohm que usa el concepto de conductividad.

Ecuación 3.3

$$j = \kappa E$$

O bien, se puede construir una expresión que haga uso de la resistividad.

Ecuación 3.4

$$j\rho = E$$

Si se considera un conductor eléctrico, de longitud ℓ , con área transversal A , en cuyos extremos se manifieste una diferencia de potenciales internos, $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$; entonces el campo eléctrico puede ser expresado y aproximado a $E = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\ell} = \frac{\Delta\varphi}{\ell}$. Esta última igualdad se sustituye en la Ecuación 3.4, junto con la definición de densidad de corriente, Ecuación 3.1. Finalmente se procede a despejar la diferencia de potencial.

Ecuación 3.5

$$I \left(\rho \frac{\ell}{A} \right) = \Delta\varphi$$

Todos los términos entre paréntesis en la Ecuación 3.5 se agrupan para definir la resistencia eléctrica, $R = \rho \frac{\ell}{A}$, con unidades de Ω . La expresión resultante es la forma más familiar de la ley de Ohm.

Ecuación 3.6

$$IR = \Delta\varphi$$

Ahora, considerando la Ecuación 3.5 y la Ecuación 3.6 se puede explicar la resistencia en términos de A y ℓ :

Ecuación 3.7

$$R = \frac{\rho\ell}{A} = \frac{\ell}{\kappa A}$$

Se llega a la conclusión que la resistencia es dependiente de la geometría del conductor. Si éste último se alarga, se incrementa su resistencia; por el contrario, si se engrosa, la resistencia disminuye. Las expresiones que utilizan la conductancia, κ , o la resistividad, ρ , reflejan propiedades inherentes al material y son útiles pues no dependen de la geometría del conductor (Coury, 1999).

Sin embargo, es común presentar el concepto de conductancia, $L = \frac{\kappa A}{\ell}$, con unidades de Ω^{-1} , toda vez que la conductancia es el inverso de la resistencia, $R = L^{-1}$.

Ecuación 3.8

$$I = L\Delta\varphi$$

La conductancia tiene unidades de Siemens, S , que corresponden al inverso multiplicativo de las que tiene la resistencia. Su empleo se asocia al SI y a una determinación más fácil y con mayor resolución (Atkins & Paula, 2014).

3.2.2 Electrolitos como mediadores de la conducción en disoluciones iónicas

A diferencia de la conducción en metales, en donde el fenómeno es llevado a cabo por los electrones con masa despreciable; la conducción de disoluciones va acompañada de un transporte de materia neta. Las disoluciones iónicas se comportan como conductores eléctricos bajo un campo eléctrico debido a que conducen cargas gracias al transporte de iones positivos y negativos presentes en el medio, es decir, al medio iónico (Castellan, 1983). Los medios iónicos pueden estar formados por:

- Electrolitos verdaderos: Son sustancias que en estado puro están formadas por iones unidos por fuerzas electrostáticas, en una red cristalina bien definida. Estas sustancias no necesitan interactuar con otras para estar en forma ionizada. Tal es el caso de los haluros de metales alcalinos.
- Electrolitos potenciales: Son sustancias que en estado puro no están ionizadas, o bien presentan una ionización despreciable. Estas sustancias por sí solas, no producen un medio iónico, por lo que necesitan interactuar con un electrolito verdadero, o bien con otro electrolito potencial para generar un medio iónico adecuado.

En Electroquímica Analítica, los medios iónicos de interés están constituidos por la combinación de dos o más electrolitos y se conocen como disoluciones electrolíticas. Éstas se forman por la combinación de alguno de los siguientes casos (Baeza & García-Mendoza, 2021).

- a) Uno o varios electrolitos verdaderos, disueltos en un electrolito potencial líquido, generalmente un disolvente disociante. El medio conductor se genera por la separación de la red cristalina iónica debido a las propiedades eléctricas del disolvente (interacción fisicoquímica); tal es el caso de una disolución de NaCl en agua.
- b) Uno o varios electrolitos potenciales, disueltos en un electrolito potencial líquido, generalmente un disolvente disociante. El medio conductor se genera por el intercambio de partículas en disolución, generando iones con una cuantitatividad determinada por la fuerza relativa de los donadores y receptores (interacción química); tal es el caso de los ácidos y las bases no niveladas en el agua que sufren una disociación o hidrólisis alcalina parcial, respectivamente.
- c) Uno o varios electrolitos verdaderos, disueltos en un electrolito verdadero. El medio iónico lo proporcionan los mismos iones que constituyen los componentes mezclados; tal es el caso de los líquidos iónicos o algunas sales fundidas (Ohno, 2011).

Finalmente, en agua, las disoluciones electrolíticas pueden clasificarse de la manera siguiente:

- a) Disoluciones de electrolitos verdaderos, en éstas los electrolitos están totalmente disociados.
- b) Disoluciones de electrolitos potenciales, en las cuales los electrolitos pueden encontrarse casi totalmente disociados (electrolitos fuertes); disociados muy poco (electrolitos débiles); o bien presentar una disociación moderada (electrolitos de fuerza media).

En la literatura se encuentra que la clasificación de los electrolitos incluye dentro de los electrolitos fuertes a los verdaderos (Butler & Cogley, 1998). Dicha clasificación no es muy conveniente, ya que no considera las reacciones químicas entre el soluto y el disolvente. La clasificación presentada arriba obedece a criterios de estructura química por lo que es más general y no excluye todas las posibilidades de interacciones entre los electrolitos, tanto químicas como fisicoquímicas.

3.2.3 Conductividad en soluciones iónicas

La conductimetría se basa en el hecho de que las soluciones electrolíticas se comportan como conductores eléctricos donde los iones en disolución son los responsables del transporte de cargas. Como un conductor obedece a la ley de Ohm, dicha conducción se verifica en el volumen de disolución delimitado por la distancia entre dos electrodos de platino de posición fija. Dichos electrodos cuentan con un recubrimiento de platino por electrorreducción de platino(IV) en disolución en medio ácido, que les da una tonalidad negra, con el fin de evitar algunos efectos de la electrólisis. Esta condición experimental se cumple en arreglos denominados celdas conductimétricas, como se observa en la Figura 3.1.

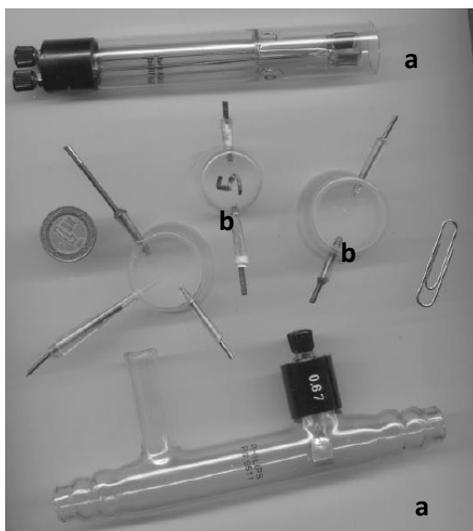


Figura 3.1 (a) Celdas conductimétricas comerciales con electrodos de Pt. (b) Microceldas conductimétricas de mínima capacidad desarrolladas en nuestro laboratorio.

La resistencia eléctrica de una disolución se mide con una celda conductimétrica montada sobre un puente de Wheatstone para corriente alterna con una frecuencia de aproximadamente 1000 Hz (Pingarrón-Carrazón & Sánchez-Batanero, 2003). Esta última condición operatoria elimina los efectos de electrólisis al impedir la polarización de los electrodos pues, durante cada semiperiodo, un electrodo se estará comportando como cátodo y el otro como ánodo, 1/500 segundo después el sentido de las reacciones cambiará. En estas condiciones la identidad de cada electrodo cambiará con la suficiente rapidez como para eliminar los efectos de difusión, haciéndose despreciable la polarización electroquímica. Con todos estos supuestos, la resistencia eléctrica se podrá expresar como indica la Ecuación 3.9

Ecuación 3.9

$$R = \rho \frac{\ell}{A}$$

Donde:

- R = resistencia eléctrica de la disolución [Ω]
- ρ = resistividad eléctrica de la disolución [$\Omega \text{ cm}$]
- ℓ = longitud entre los electrodos [cm]
- A = Área traslapable de los electrodos [cm^2]

En total analogía a la Ecuación 3.7. La relación longitud/área es característica de cada arreglo de electrodos y se denomina constante de celda conductimétrica, k_{celda} . Es muy importante la integridad de esta entidad durante un experimento si se desea precisión y reproducibilidad en los resultados.

Se utiliza el concepto de la conductancia, como el inverso de la resistencia de la disolución, $L = R^{-1}$, y la conductividad específica como el inverso de la resistividad, $\kappa = \rho^{-1}$. Las unidades de la conductancia están dadas en siemens, $S = \Omega^{-1}$, y la conductividad específica en $S \text{ cm}^{-1}$.

Ecuación 3.10

$$L = \frac{1}{R} = \frac{\kappa}{k_{celda}}$$

En mediciones rutinarias, la constante de celda se determina indirectamente midiendo la resistencia cuando la celda conductimétrica contiene una disolución estándar de conductividad conocida. Para este fin suele utilizarse KCl en disolución acuosa. En la práctica se utilizan disolución de KCl $C_0=0.01 \text{ mol L}^{-1}$, dicha disolución presenta los siguientes valores de conductividad de acuerdo con la temperatura experimental (Sawyer et al., 1984).

Tabla 3.1 Valores de conductividad específica (κ) de KCl $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ a varias temperaturas.

Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Conductividad específica, κ [S cm^{-1}]
18.0	0.001225
19.0	0.001251
20.0	0.001278
21.0	0.001305
22.0	0.001332
23.0	0.001359
24.0	0.001386
25.0	0.001413
26.0	0.001441
27.0	0.001468
28.0	0.001496
29.0	0.001524

Si R_{sp} es la resistencia (o cualquier otra medición eléctrica) de una celda conductimétrica que contiene una disolución patrón de conductividad conocida κ_{sp} , entonces se puede extender una relación que involucra el valor de la constante de celda empleada para medir la resistencia de dicha disolución.

Ecuación 3.11

$$k_{celda} = \frac{\ell}{A} = R_{sp} \kappa_{sp}$$

De esta manera podrá conocerse el valor de la constante de celda empleada. Si bien, muchos fabricantes informan sus valores, cierto es que durante el transporte y el manejo cotidiano sus valores pueden verse alterados.

Según la Ecuación 3.10, también es posible usar la conductividad específica del estándar y su lectura de resistencia para transformar todas las lecturas ulteriores de resistencia a conductividad específica.

Ecuación 3.12

$$\kappa = \kappa_{sp} \left(\frac{R_{sp}}{R} \right)$$

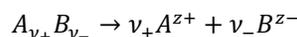
Esta expresión es útil para asociar el concepto de calibrado con el de la medida eléctrica realizada, más allá de la obtención de valores de conductancia de los que, muchas veces, el alumnado desconoce su procedencia (Domínguez et al., 2010).

3.2.4 Ley de Kohlrausch

Kohlrausch demostró que para diluciones muy diluidas cada ion constituyente del electrolito conduce cargas de manera independiente puesto que están lo suficientemente separados como para interactuar entre ellos. Este postulado se conoce como la Ley de Kohlrausch de la migración independiente (Castellan, 1983; Pingarrón-Carrazón & Sánchez-Batanero, 2003).

Supóngase una disolución de un electrolito verdadero con una concentración C_0 en un disolvente molecular disociarte de elevado valor de pK_i . El proceso de formación de disolución se describe en la siguiente reacción de formación de disolución de interacción total e irreversible (Baeza & García-Mendoza, 2021).

Ecuación 3.13



Es posible expresar la densidad de corriente del sistema como la suma de la contribución del movimiento de los iones positivos hacia una dirección y la de los iones negativos moviéndose hacia la otra dirección.

Ecuación 3.14

$$j = (\overline{N_+} v_+ z_+ e) + (\overline{N_-} v_- z_- e)$$

Donde:

- j = densidad de corriente [$A\ m^{-1}$]
- $\overline{N_{\pm}}$ = densidad de partículas [número de partículas m^{-3}]
- v_{\pm} = velocidad de la carga del ion en positivo o negativo [$m\ s^{-1}$]
- z_{\pm} = carga del ión
- e = carga elemental

La densidad de partículas es una función de la concentración molar efectiva de cada ion y de la cantidad de iones producidos por la relación estequiometria:

Ecuación 3.15

$$\overline{N_{\pm}} = \nu_{\pm} C_0 N_A$$

Donde:

- $\overline{N_{\pm}}$ = densidad de partículas [número de partículas m^{-3}]
- ν_{\pm} = coeficiente estequiométrico de cada ión, producto de la disociación electrolítica.

- C_0 = concentración analítica [mol m^{-3}]
- N_A = número de Avogadro

Posteriormente se sustituye la relación de la Ecuación 3.15 dentro de la Ecuación 3.14 y se considera que $F = N_A e$, de tal manera que se factoriza el producto $C_0 F$ de los dos sumandos.

Ecuación 3.16

$$j = C_0 F [v_+ z_+ v_+ + v_- z_- v_-]$$

Se introduce el concepto de la movilidad iónica, u_{\pm} , que se define como la velocidad adquirida por un portador de carga bajo un campo eléctrico determinado (Ecuación 3.17).

Ecuación 3.17

$$u_{\pm} = \frac{v_{\pm}}{E}$$

Ahora, se sustituye la igualdad creada al despejar la velocidad de la carga de cada ion sobre la Ecuación 3.16 antes presentada.

Ecuación 3.18

$$j = C_0 F [u_+ z_+ v_+ + u_- z_- v_-] E$$

Si se compara la ecuación anterior con la expresión de la ley de Ohm de la Ecuación 3.3, se llega a la conclusión que la conductividad específica de una disolución es producto de la concentración de los iones presentes en ella, de su carga y de su movilidad iónica.

Ecuación 3.19

$$\kappa = C_0 F [u_+ z_+ v_+ + u_- z_- v_-]$$

El cociente entre la conductividad específica y la concentración permite definir la conductividad molar o equivalente, dependiendo de las unidades usadas para expresar la concentración. En la Ecuación 3.20 se presentan ambas formas respectivamente.

Ecuación 3.20

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C_0} = F u_+ z_+ v_+ + F u_- z_- v_-$$

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{N}$$

Donde:

- Λ = conductividad molar [$S\ cm^2\ mol^{-1}$]
- C_0 = concentración molar [$mol\ cm^{-3}$]
- Λ_{eq} = conductividad equivalente [$S\ cm^2\ eq^{-1}$]
- N = concentración equivalente [$eq\ cm^{-3}$]

En la Ecuación 3.20 resulta conveniente expresar la concentración en $mol\ cm^{-3}$ o en $eq\ cm^{-3}$, de tal manera que se simplifiquen las unidades de Λ . La idea parte de que $1L = 1\ dm^3 = 1000\ cm^3$, por lo que dividir un valor de concentración molar entre 1000 arrojará un análisis dimensional adecuado que puede ser evaluado en la Ecuación 3.20 sin problemas. También es importante reiterar que el equivalente en conductimetría, a diferencia del equivalente químico, sólo depende de la carga del ion, z , en cuestión, de tal manera que se construye la siguiente correspondencia:

Ecuación 3.21

$$\lambda_{\pm}^{\infty\ equiv} = \frac{\lambda_{\pm}^{\infty}}{z_{\pm}}$$

En esta obra se trabajará con concentraciones molares, por lo que la expresión de Λ se referirá a la conductividad molar y nunca a la conductividad equivalente.

Si Λ hace referencia a la conductividad molar de todo el electrolito como indica la Ecuación 3.20, entonces los sumandos harán referencia a cada uno de los iones presentes, de tal manera que se define la conductividad molar iónica, con unidades de $S\ cm^2\ mol^{-1}$ como indica la Ecuación 3.22.

Ecuación 3.22

$$\lambda_{\pm} = z_{\pm} F u_{\pm}$$

La expresión anterior se sustituye sobre la Ecuación 3.20 para obtener una versión más conocida de la conductividad molar (Atkins & Paula, 2014; Castellan, 1983; Coury, 1999).

Ecuación 3.23

$$\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

La ecuación anterior expresa la Ley de Kohlrausch; sin embargo, sólo es funcional para disoluciones muy diluidas. Así, se establece el siguiente límite funcional.

Ecuación 3.24

$$\lim_{C_0 \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda^{\infty}$$

Por lo que ecuación de Kohlrausch cabalmente persigue un valor límite (Ecuación 3.25) que considera únicamente el efecto de transporte de carga de los iones individuales sin que éstos interaccionen entre sí o con el disolvente.

Ecuación 3.25

$$\Lambda^{\infty} = \nu_+ \lambda_+^{\infty} + \nu_- \lambda_-^{\infty}$$

El término Λ^{∞} expresa la conductividad molar límite a dilución infinita y los términos λ_{\pm}^{∞} se refieren a la conductividad molar iónica límite a dilución infinita. Estos datos están disponibles en la literatura para muchos electrolitos y para un número importante de cationes y aniones en diversos disolventes.

Para una mezcla de varios electrolitos verdaderos, es posible generalizar la Ecuación 3.19 para expresar la conductividad de toda la disolución una vez que el equilibrio químico se ha alcanzado.

Ecuación 3.26

$$\kappa = \sum_{i=0}^n [i] \lambda_i^{\infty}$$

En síntesis, la relación de la resistencia eléctrica de una disolución electrolítica y la concentración del soluto iónico en disolución se establece gracias a las Ecuación 3.10 y Ecuación 3.20 que, combinadas, se convierten en la Ecuación 3.27.

Ecuación 3.27

$$\frac{1}{R} = L = \frac{\Lambda C_0}{k_{celda}}$$

Si se determina la conductancia o se mide la resistencia de las soluciones, es fácil calcular la conductividad molar de éstas por medio de la concentración y el valor de constante de celda:

Ecuación 3.28

$$\Lambda = (L) \frac{k_{celda}}{\left(\frac{C_0}{1000}\right)} = \left(\frac{1}{R}\right) \frac{k_{celda}}{\left(\frac{C_0}{1000}\right)}$$

En estas dos expresiones adviértase el uso de la conductividad molar junto con la concentración analítica (en unidades de mol L⁻¹) para el caso de un electrolito en disolución sin influencia de reacciones al equilibrio con otros solutos o con moléculas del disolvente.

3.2.5 Disociación electrolítica

Kohlrausch demostró empíricamente que la conductividad de las soluciones de electrolitos verdaderos y fuertes varía linealmente con la raíz cuadrada de la concentración total del electrolito, $C_0^{1/2}$, según la siguiente relación.

Ecuación 3.29

$$\Lambda = b - mC_0^{1/2}$$

La Ecuación 3.29 es la descripción típica de una línea recta cuya pendiente, m , es una constante que depende de la naturaleza del electrolito y del disolvente, mientras que la ordenada al origen, b , es un parámetro que representa la conductividad a dilución infinita, es decir, cuando $C_0 \rightarrow 0$. Así, la relación de Kohlrausch se expresa de la siguiente manera, en plena analogía con la Ecuación 3.29 (Atkins & Paula, 2014; Castellan, 1983; Pingarrón-Carrazón & Sánchez-Batanero, 2003).

Ecuación 3.30

$$\Lambda = \Lambda^\infty - \mathcal{K}C_0^{1/2}$$

Donde:

- Λ = conductividad molar [$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]
- Λ^∞ = conductividad molar límite [$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]
- \mathcal{K} = constante de Kohlrausch [$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ L}^{1/2}$] o [$\text{S cm}^{-1/2} \text{ mol}^{-3/2}$]
- C_0 = concentración molar [mol L^{-1}]

En el caso de los electrolitos de fuerza media o débiles, es necesario considerar la concentración efectiva de los iones en disolución, ya que a diferencia de los electrolitos verdaderos la disociación iónica no es total. Comparativamente se tienen dos casos.

- Electrolitos verdaderos:

	MX	→	M ⁺	+	X ⁻
Inicio	C ₀				
Eq.	≈0		C ₀		C ₀

- Electrolitos potenciales:

	MX	⇌	M ⁺	+	X ⁻
Inicio	C ₀				
Eq.	C ₀ (1-α)		αC ₀		αC ₀

La conductividad molar de electrolitos débiles desciende mucho más rápido con el aumento de la concentración de lo que prevé la Ecuación 3.30. En la Figura 3.2 se aprecia la representación gráfica de la conductividad molar en función de la raíz cuadrada de la concentración de diversos electrolitos (Castellan, 1983). Para el ácido acético no es posible extrapolar la curva a un valor límite definido, la gran pendiente que presenta ésta se debe al hecho de que la disociación de los electrolitos débiles aumenta de forma notable con la dilución y, en consecuencia, aumentará también el número de iones capaces de transportar la corriente. Por otro lado, para el ácido sulfúrico, se observa un efecto curvo menos notorio debió al bajo valor del $pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-})$. El resto de los solutos ejemplificados parece comportarse como electrolitos verdaderos.

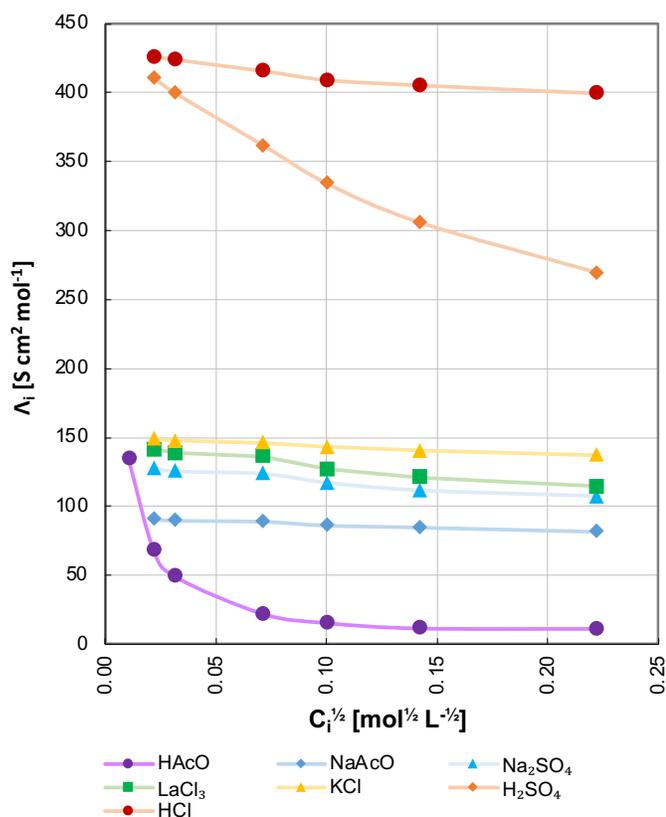


Figura 3.2 Conductividad molar de electrolitos fuertes y débiles en solución acuosa a 25 °C.

La Ecuación 3.30 es válida en un amplio intervalo de concentraciones, con la condición de que se evalúe la concentración molar efectiva de los iones. Para el caso de ácidos monopróticos monodisociados en los que la base conjugada producida tenga carga, se debe aplicar el factor correctivo αC_0 . De esta manera puede escribirse la ecuación de Kohlrausch para este tipo de electrolitos potenciales.

Ecuación 3.31

$$\frac{\kappa}{\alpha C_0} = \Lambda^\infty - \mathcal{K} \alpha^{1/2} C_0^{1/2}$$

Como el valor de α no se conoce a priori, es conveniente llamar Λ siempre al cociente de la conductividad específica y la conductividad molar, de esta manera se obtiene la siguiente relación (Souhay, 1971).

Ecuación 3.32

$$\Lambda = \alpha \Lambda^\infty - \mathcal{K} \alpha^{3/2} C_0^{1/2}$$

Debido a que α es función de C_0 , se tiene una función compleja de ésta que varía muy pronunciadamente en las proximidades de la dilución infinita. El problema del modelo reside en la complejidad matemática para determinar Λ^∞ .

La determinación de parámetros analíticos por métodos conductimétricos requiere de la intervención de otros postulados (Castellan, 1983). Arrhenius sugirió que el grado de disociación de un electrolito estaba condicionado con la conductividad molar por la siguiente relación.

Ecuación 3.33

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty}$$

Ostwald empleó esta relación junto con la ley de acción de masas asociada a la constante aparente un ácido mono prótico monodisociado para explicar la variación de la conductividad molar de los electrolitos débiles con la concentración analítica. Considerando la disociación de un electrolito de estequiometría 1:1, el grado de ésta estará vinculado a la concentración de acuerdo con la Ecuación 3.34

Ecuación 3.34

$$\frac{K_d}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Sustituyendo la Ecuación 3.33 en la Ecuación 3.34 se obtiene la Ecuación 3.35

Ecuación 3.35

$$K_d = \frac{C_0 \Lambda^2}{\Lambda^\infty (\Lambda^\infty - \Lambda)}$$

La ecuación anterior se conoce como la ley de dilución de Ostwald. Aplicando los valores de Λ a varias concentraciones y el valor de Λ^∞ , se verifica que el lado derecho de la Ecuación 3.35 es casi constante; en consecuencia, se tiene una forma razonable de determinar el valor de la constante de disociación de un electrolito débil. Un método alternativo para obtener K_d y Λ^∞ , para un electrolito débil, consiste en reordenar la Ecuación 3.35, eliminando las fracciones y quitando los paréntesis.

Ecuación 3.36

$$K_d \Lambda^{\infty 2} - K_d \Lambda \Lambda^\infty = C_0 \Lambda^2$$

Dividiendo cada término entre $K_d \Lambda^{\infty 2}$ y transponiendo el segundo término al lado derecho de la ecuación, se obtiene lo siguiente.

Ecuación 3.37

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\infty} + \frac{C_0 \Lambda}{K_d \Lambda^{\infty 2}}$$

Cuando se grafica $1/\Lambda$ en función de $C_0 \Lambda$, se obtiene una línea recta, con una ordenada al origen $1/\Lambda^\infty$ y una pendiente igual a $1/K_d \Lambda^{\infty 2}$. A partir de los valores de la pendiente y la ordenada al origen, pueden obtenerse los valores individuales de K_d y Λ^∞ . Este método requiere sólo los datos de conductividad del electrolito débil.

3.2.6 Aproximaciones al cálculo

Todas las ecuaciones planteadas hasta este momento permiten predecir la conductividad de las disoluciones electrolíticas y su relación con parámetros teóricos como la conductividad molar límite, Λ^∞ . Rigurosamente, el cálculo teórico de la conductividad de una disolución de un electrolito verdadero requiere del conocimiento del valor de Λ^∞ , así como la constante \mathcal{K} de la relación de Kohlrausch (Ecuación 3.30).

$$\Lambda = \frac{Lk_{celda}}{C_0} = \frac{\kappa}{C_0} = \Lambda^\infty - \mathcal{K}C_0^{1/2}$$

Ecuación 3.38

$$\kappa = C_0 \Lambda^\infty - \mathcal{K}C_0^{3/2}$$

Para disoluciones muy diluidas es posible despreciar el término de $\mathcal{K}C_0^{3/2}$ y aproximar Λ con Λ^∞ .

Se tiene el siguiente ejemplo concreto para el KCl. El valor de la conductividad molar límite es de $149.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ y el valor de su constante de Kohlrausch es de $91.71 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ L}^{1/2}$, a 25°C . En la Tabla 3.2 se observan el cálculo para Λ a diferentes concentraciones molares.

Tabla 3.2 Margen de error entre valores de conductividad teóricos y reales.

Concentración [mol L ⁻¹]	$C_0^{1/2}$ [mol ^{1/2} L ^{-1/2}]	Conductividad molar teórica, Λ [S cm ² mol ⁻¹]	Diferencia real $\Delta\Lambda = (\Lambda^\infty - \Lambda)$	% diferencia
0.0001	0.01	149.88	0.92	0.61
0.001	0.03	146.90	2.90	1.94
0.01	0.10	140.63	9.17	6.12
0.1	0.32	120.80	29.00	19.36

De los datos anteriores, se observa que a medida que la concentración aumenta, el valor de la conductividad molar de la disolución se aleja del valor de $\Lambda^\infty = 149.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (puesto que es un electrolito verdadero, el valor de $\Lambda = \Lambda^\infty$ al estar siempre disociado).

Los valores de conductividad molar calculados con la ecuación de Kohlrausch son menores a los obtenidos experimentalmente, ya que no consideran los efectos de interacción ion – ion y ion – disolvente. Estas influencias son conocidas como el efecto de asimetría y el efecto electroforético. Dicha influencia es predecible por la relación de Debye-Hückel-Onsager (Castellan, 1983).

Ecuación 3.39

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (\mathcal{A} + B\Lambda^\infty)C_0^{1/2}$$

Los valores de \mathcal{A} y B son términos que dependen del disolvente y la temperatura como puede apreciarse en la ecuación desarrollada (Atkins & Paula, 2014).

Ecuación 3.40

$$\Lambda = \Lambda^\infty - \left[\frac{8.249 \times 10^{-4}}{\eta(\epsilon_r T)^{1/2}} + \frac{8.20 \times 10^5}{(\epsilon_r T)^{3/2}} (\Lambda^\infty) \right] C_0^{1/2}$$

Incluso, el valor de la permitividad relativa del agua es una función de la temperatura y de la densidad iónica del medio (Catenaccio et al., 2003).

Para disoluciones diluidas, la diferencia entre el valor calculado con la relación de Kohlrausch y la relación de Debye-Hückel-Onsager no excede el 10%. Más aún, los valores determinados experimentalmente son mayores a los calculados con la ecuación más exacta (Ecuación 3.40), por lo que aproximar Λ con Λ^∞ no implica errores muy grandes en la predicción de los valores de conductividad molar de las disoluciones electrolíticas. Es posible, en consecuencia, proponer lo siguiente para una disolución de un electrolito verdadero en donde los iones producidos no presenten procesos de segundo tipo entre ellos o entre las moléculas del disolvente (Baeza & García-Mendoza, 2021).

Ecuación 3.41

$$\kappa = \Lambda^\infty_{M_m X_x} C_0 = (m\lambda_+^\infty + x\lambda_-^\infty) C_0$$

Si se conocen los valores de λ° molares o equivalentes, es posible calcular el valor de la conductividad de las disoluciones electrolíticas para predecir o explicar los fenómenos en disolución, involucrados en los diversos sistemas conductimétricos de caracterización, monitoreo y medida.

3.2.7 Número de transporte

El número de transporte de un ion se define como la fracción de corriente transportada por este ion. Gracias a la Ecuación 3.26, el número de transporte del k-ésimo ion está dada por la siguiente relación (Castellan, 1983).

Ecuación 3.42

$$t_k = \frac{C_k \lambda_k^\infty}{\kappa} = \frac{C_k \lambda_k^\infty}{\sum_{i=0}^n C_i \lambda_i^\infty}$$

El número de transporte de cada ion no es una propiedad del ion, sino de la disolución pues dependerá de los otros iones presentes y sus posibles interacciones. Una propiedad de los números de transporte es su adición (Bard & Faulkner, 2000).

Ecuación 3.43

$$\sum_{i=1}^n t_i = 1$$

Para una disolución que contiene únicamente un electrolito en un disolvente no ionizable, se establece lo siguiente. Adviértase que, en lo sucesivo, el subíndice \pm hace referencia a la existencia de una expresión para cationes y otra totalmente equivalente para aniones.

Ecuación 3.44

$$t_{\pm} = \frac{v_{\pm} \lambda_{\pm}^\infty}{\Lambda^\infty} = \frac{v_{\pm} \lambda_{\pm}^\infty}{v_+ \lambda_+^\infty + v_- \lambda_-^\infty}$$

Considerando la definición de λ_{\pm}^∞ de la Ecuación 3.22 se puede construir la relación siguiente.

Ecuación 3.45

$$t_{\pm} = \frac{v_{\pm} z_{\pm} u_{\pm}}{v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-}$$

La neutralidad de la disolución exige que $v_+ z_+ = v_- z_-$, por lo que la ecuación anterior se reduce a una forma que depende únicamente de la movilidad iónica.

Ecuación 3.46

$$t_{\pm} = \frac{u_{\pm}}{u_+ + u_-}$$

Finalmente, considerando la definición de movilidad iónica de la Ecuación 3.17, se tendrá ahora una expresión que depende únicamente de la velocidad adquirida por un portador de carga bajo un campo eléctrico determinado.

Ecuación 3.47

$$t_{\pm} = \frac{v_{\pm}}{v_+ + v_-}$$

Los números de transporte pueden ser determinados por diversos métodos, entre ellos dos de los más conocidos son el Método de Hittort y el Método de la frontera móvil (Castellan, 1983). Una vez

conocidos, los números de transporte pueden asociarse a la conductividad molar iónica límite mediante las siguientes ecuaciones:

Ecuación 3.48

$$v_+ \lambda_+^\infty = t_+^\infty \Lambda^\infty \qquad v_- \lambda_-^\infty = (1 - t_+^\infty) \Lambda^\infty$$

3.2.8 Estudio conductimétrico de la reactividad química

La determinación de la conductividad de una disolución en el transcurso de una operación química de valoración volumétrica permite poner en evidencia el valor de su punto final. En particular el monitoreo del punto final por determinación conductimétrica es usado en disoluciones muy diluidas. Por ejemplo, las valoraciones volumétricas de los ácidos y las bases en concentraciones entre $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ y $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ cuya detección es difícil por medición potenciométrica del *pH* pueden efectuarse conductimétricamente.

Las valoraciones volumétricas de formación de complejos solubles e insolubles pueden monitorearse y así evitar el uso de electrodos selectivos de iones los cuales requieren condiciones operatorias más estrictas.

En general las valoraciones de óxido-reducción no son susceptibles de ser monitoreadas por conductimetría ya que algunos de los medios de reacción necesarios para asegurar una buena cuantitatividad requieren de la presencia de medios ácidos concentrados. La elevada concentración y movilidad del ion H^+ no permite diferenciar los cambios en la conductividad de los iones de interés durante la valoración (Baeza & García-Mendoza, 2021).

Como en todo ensayo analítico, resulta posible la predicción de las titulaciones conductimétricas ácido – base de sistemas nivelados (como el HClO_4 con NaOH) y no nivelados (como la lutidina con HClO_4) en agua; sin embargo, las ecuaciones que describen la evolución de tal operación analítica no serán descritas en este marco teórico.

Capítulo 4 Electroquímica

“Capacidad, s. Conjunto de dotes naturales que permiten realizar una pequeña parte de las ambiciones más mezquinas que distinguen a los hombres vivos de los muertos.”

Ambrose Bierce,

Diccionario del Diablo

Periodista Estadounidense

(1842-1913)

4.1 Generalidades

La electroquímica analítica puede definirse como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor – disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa, con el objetivo de resolver un problema de tipo químico (Bard & Faulkner, 2000; Bond et al., 2009).

Los procesos de reacción son el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación del tipo eléctrico. De todos los procesos de reacción, el principal es la reacción electroquímica, que se define como la transferencia de carga interfacial, sea de naturaleza iónica o electrónica. La magnitud de su respuesta dependerá de los demás eventos que la acompañen y de cómo transcurren durante la imposición de la perturbación, así como del tiempo y la manera en que ésta se mantiene. Al cesar la perturbación se alcanzará un nuevo estado de equilibrio.

De acuerdo con el tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestará y de ella dependerá el tipo de información que se obtendrá para caracterizar a las moléculas, las reacciones al electrodo, la cantidad de analito y la forma en que acontece dicha transformación. Si se impone una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis; en cambio, si se impone una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor – disolución. Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo en la manera en que realizan mediciones y la perturbación del sistema de acuerdo con el siguiente diagrama.

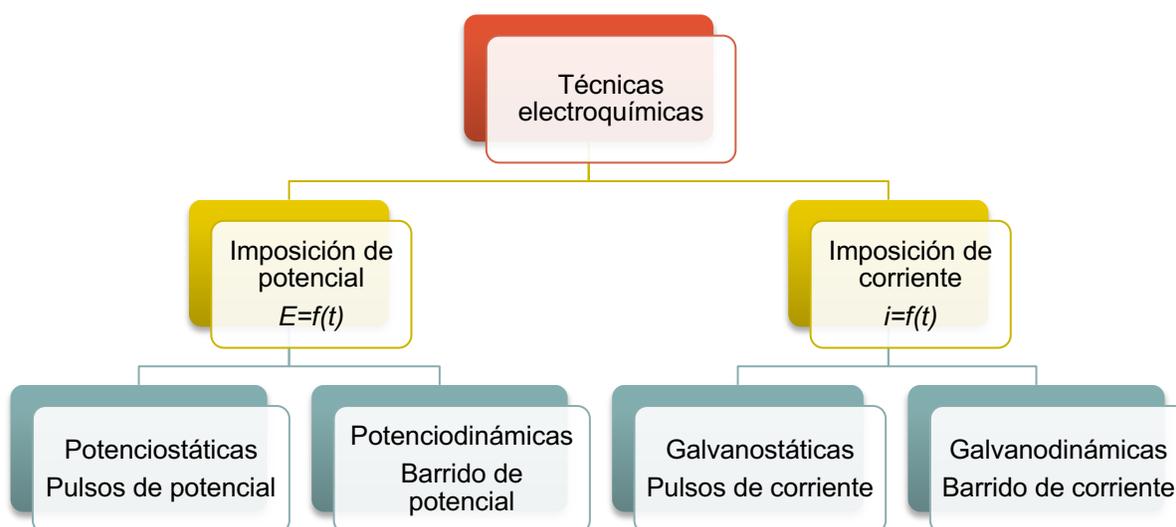


Figura 4.1 Clasificación de técnicas electroquímicas.

Los métodos electroquímicos forman un pilar importante en el análisis rutinario y permiten explicar fenómenos que, hasta su concepción, habían resultado indescifrables.

4.2 Principios teóricos de electroquímica

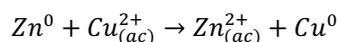
4.2.1 Definición de Electroquímica Analítica

La electroquímica analítica puede definirse como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor – disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa, con el objetivo de resolver un problema de tipo químico (Bard & Faulkner, 2000; Bond et al., 2009).

4.2.2 Reacciones óxido – reducción

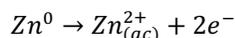
Una reacción de óxido-reducción se puede dividir en dos partes o semirreacciones: una en donde la especie reactiva se oxida, y otra en la cual la especie reactiva se reduce. Se tiene el siguiente caso.

Ecuación 4.1

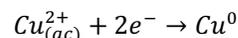


En donde el Zn^0 se oxida y el Cu^{2+} se reduce de acuerdo con las siguientes semirreacciones:

Ecuación 4.2



Ecuación 4.3



El desplazamiento neto del equilibrio dependerá de la posición relativa de los pK_r de los pares redox involucrados y la imposición, o no, de un estímulo externo.

Se habla de un sistema homogéneo cuando las especies reactivas se encuentran en la misma fase por ejemplo, en disolución acuosa; mientras que en los sistemas heterogéneos existen dos o más fases.

En electroquímica se manejan sistemas heterogéneos donde la primera fase puede estar constituida por un electrolito, como una disolución líquida, una sal fundida o bien, un líquido iónico. La segunda fase puede ser otro electrolito, un conductor sólido o bien una membrana semipermeable. Los conductores pueden ser metales o bien, semiconductores y el analito, la especie química en estudio, puede estar presente tanto en la disolución líquida, en la sal fundida o formar parte de los conductores o las membranas semipermeables.

4.2.3 Características fundamentales de una reacción redox electroquímica

La reacción redox electroquímica es una reacción de transferencia de carga interfacial, particularmente de electrones de un par redox en una interfase a otro, en otra interfase, mediante el empleo de conductores eléctricos. Las reacciones electroquímicas poseen las siguientes características (Atkins & Paula, 2014).

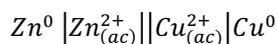
- Son reacciones en sistemas heterogéneos: ocurren en una interfase entre un conductor eléctrico y uno electródico, o bien, entre dos conductores electródicos.
- Están fuera del equilibrio: dependen del tiempo ya que las concentraciones de las especies que participan cambian con éste en las cercanías de la interfase.
- Son unidireccionales: el intercambio de electrones va de una especie hacia la otra, por medio de conductores, y fluye del ánodo donde una especie cede electrones (se oxida por consecuencia) al cátodo donde otra especie los recibe (y por tanto se reduce).
- Son compartamentalizadas: la interfase *conductora eléctrico – conductor electródico* donde ocurre la reacción de interés, debe estar separada de la otra para evitar interferencias. Esto se logra utilizando membranas de vidrio poroso, geles iónicos (puentes salinos), o membranas de polímero semipermeable. También se pueden utilizar microelectrodos con una gran separación entre ellos utilizando volúmenes de disolución grandes.

4.2.4 Celdas electroquímicas

Experimentalmente se trabaja con una colección de interfases llamada celda electroquímica, que de manera general se define como dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica.

La reacción de Zn^0 con Cu^{2+} se puede esquematizar de la siguiente manera:

Ecuación 4.4



En la Ecuación 4.4, la línea vertical representa una interfase sea líquido – líquido, sólido – sólido o sólido – líquido como en el ejemplo; la doble línea vertical indica una barrera denotada por un puente salino que cierra el circuito eléctrico y evita que se pongan en contacto directo ambas soluciones. Algunas membranas selectivas y materiales especiales como el vidrio poroso pueden actuar como agentes separadores de semiceldas electroquímicas. Para indicar que dos o más componentes se encuentran en la misma fase se utiliza una coma como separador entre ellos. Algunos aspectos como la concentración, el disolvente en el que se encuentran inmersos, el estado de agregación de los componentes o la presión de los gases suele indicarse en esta notación (Bard & Faulkner, 2000).

Las celdas electroquímicas redox en las que interviene una corriente de electrólisis se pueden clasificar como galvánicas o electrolíticas como se ilustra en la Figura 4.2.

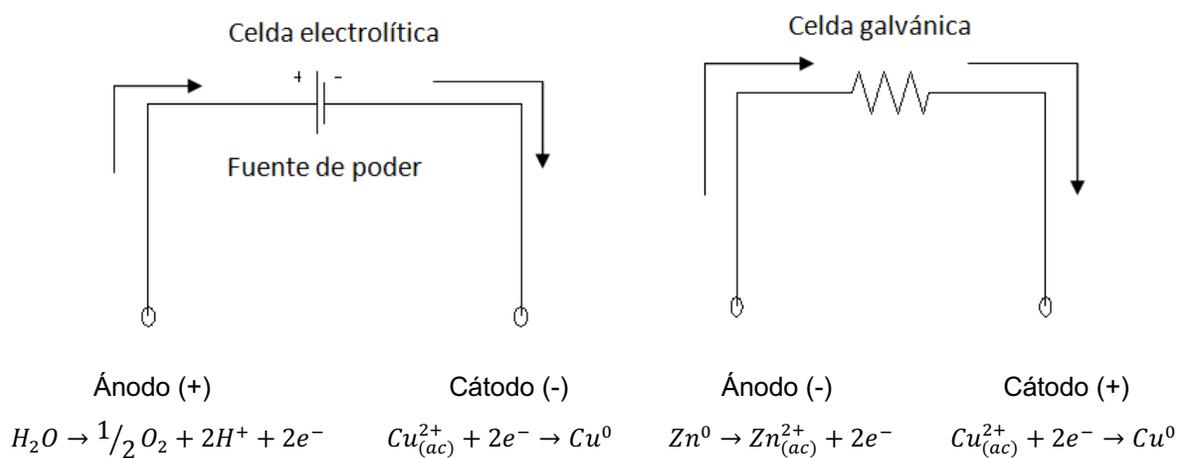


Figura 4.2 Diagrama esquemático de una celda electrolítica (izquierda) y una galvánica (derecha).

- En una celda galvánica, la reacción electroquímica acontece de manera espontánea y la energía química se transforma en energía eléctrica. Esto se debe a que uno de los analitos es un reductor (un donador redox) con un pK_r menor al que tendrá el otro analito que es un oxidante (un aceptor redox) con un pK_r mayor comparativamente, sobre una escala de pe (Baeza & García-Mendoza, 2021; Sillén, 1952).
- En una celda electrolítica la reacción electroquímica se lleva a cabo por la imposición externa de un voltaje mayor que el potencial reversible de celda. También es posible la imposición de una corriente de electrólisis que permita la transformación electroquímica de los analitos en el medio. Este tipo de celdas se utilizan en la electrosíntesis de diversos compuestos, en el análisis de parámetros fisicoquímicos o bien, en la dilucidación de mecanismos de reacción.

En ambas celdas, el electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo; mientras que el electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo. Por tanto, para que se lleve a cabo la reacción electroquímica se debe provocar una perturbación de carácter eléctrico y como consecuencia se obtiene una respuesta de tipo eléctrico, de donde se obtiene información del compuesto analizado y los procesos de reacción en la interfase conductor sólido – disolución (conductor eléctrico – conductor electródico) que acompañan a la reacción.

4.2.5 Condiciones operatorias

En un sistema electroquímico se puede formar un arreglo de dos interfases conductor sólido – disolución, que están compartimentalizadas. Las reacciones electroquímicas redox de cada semicelda se llevan a cabo en las inmediaciones de cada electrodo.



Figura 4.3 Representación esquemática de las reacciones que acontecen al electrodo. Izquierda, una electroreducción en el cátodo cargado negativamente. Derecha, una electrooxidación en el ánodo, cargado positivamente. Centro, medio conductor.

En la práctica sólo se monitorean los procesos que ocurren en una de las interfases y es en aquella donde se limita la respuesta del analito de interés. En estos sistemas electroquímicos se utilizan tres electrodos para controlar y monitorear una reacción electroquímica:

- Electrodo de trabajo (ET): Sirve para la caracterización de las reacciones electroquímicas de interés. Sobre este electrodo se realiza la imposición de potencial o corriente. Debe tener un área electroactiva pequeña, para garantizar que se está trabajando en condiciones de microelectrólisis. Un área pequeña garantiza que la corriente capacitiva sea mínima. Se simboliza como $\text{---}\circ$
- Electrodo auxiliar (EA): Sirve para cerrar el circuito eléctrico de la celda. Sobre este electrodo acontece el proceso electroquímico contrario al que pasa sobre el ET. Debe tener un gran tamaño, de manera tal que la reacción electroquímica que se está monitoreando en el ET no quede limitada por fenómenos tales como adsorciones o evoluciones de gases sobre el EA. Se simboliza $\text{---}|$
- Electrodo de referencia (ER): Sirve para fijar la variación de los parámetros que se utilizan para caracterizar las reacciones electroquímicas como producto de la medición del potencial que se genera en el electrodo de trabajo. En consecuencia, su composición debe ser constante y conocida. El potencial del electrodo de referencia es fijo, por lo que cualquier cambio en la celda es atribuible al electrodo de trabajo. De esta manera, decimos que observamos o controlamos el potencial del electrodo de trabajo con respecto a la referencia. Muchos autores describen al ER como un amortiguador redox controlado (Inzelt et al., 2013). Se simboliza $\text{---}\rightarrow$

La presencia de un electrolito electroquímicamente inerte a concentraciones apreciables en la disolución permitirá que el transporte de masa del analito a las inmediaciones del electrodo esté completamente gobernado por difusión. Como se verá más adelante, la elevada concentración del electrolito soporte abate el número de transporte del analito en la disolución, y en consecuencia el aporte de masa por migración sería prácticamente nulo (Bond et al., 2009).

El voltaje utilizado para vencer la resistencia de la disolución se denomina caída óhmica. La presencia del electrolito soporte incrementa la densidad de cargas transportadoras en la disolución y, por

consiguiente, incrementa su conductividad, disminuyendo su resistencia y por lo tanto minimizando la caída óhmica.

En disolución acuosa los electrolitos soportes más utilizados son el KNO_3 y el KCl . Generalmente se utilizan a concentraciones muy por arriba de la del analito, $C_{ES} \geq 100 C_0$. En disolventes orgánicos se emplean sales de carboxilatos, tetrafluoroborato (BF_4^-) o hexafluorofosfato (PF_6^-) de amonio o de N,N,N,N-tetraalquilamonio.

4.2.6 Instrumentación básica de mínima.

El sistema básico para el monitoreo electroquímico se muestra en la Figura 4.4. Este arreglo corresponde al Sistema Electroanalizador de Mínima Instrumentación V3 (por sus siglas, SEAMI), construido a partir de materiales de bajo costo y desarrollado en nuestro grupo de investigación. En nuestro laboratorio, hemos obtenido información electroanalítica útil y que concuerda con los resultados reportados, al analizar y caracterizar sistemas electroactivos con ayuda del MIMP V3 (García-Mendoza et al., 2013, 2015).

El esquema se compone de un circuito principal en serie, que comunica la fuente de poder (en este caso, una pila de 9.0 V), el reóstato (potenciostato), el electrodo de trabajo, la celda, el electrodo auxiliar y un amperímetro (Harris, 2007). Un segundo circuito en paralelo permite medir el potencial aplicado a la disolución con respecto a la referencia. En principio, todo equipo comercial de investigación tiene estos dos circuitos; sin embargo, la diferencia limitante con el MIMP V3 radica en la presencia de circuitos adicionales, pues, en los equipos comerciales, se compensan las caídas de potencial y de corriente y se asegura que el potencial asignado sea afectivamente aplicado a la celda electroquímica.

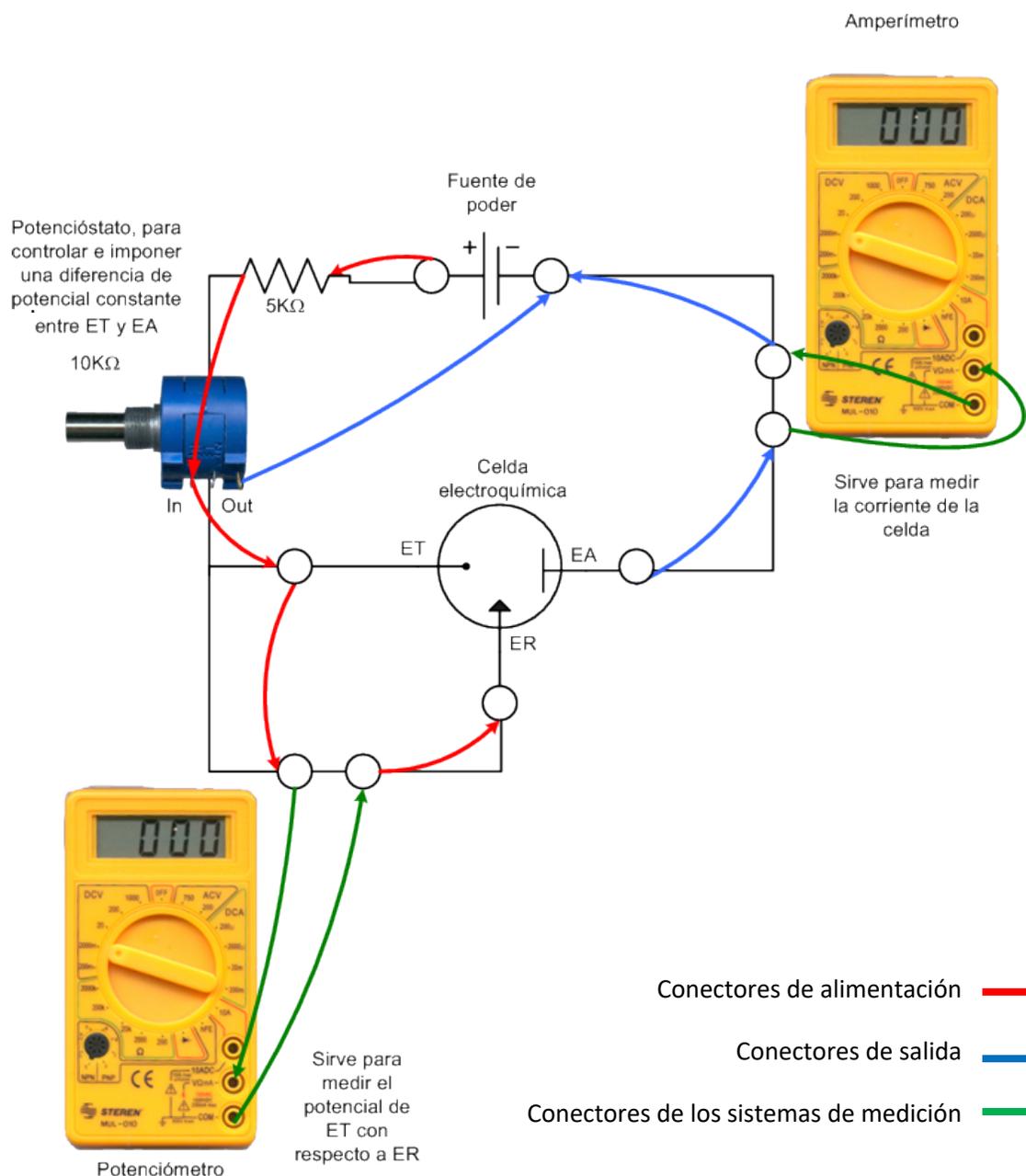


Figura 4.4 Diagrama para un sistema básico y de mínima instrumentación para la investigación electroquímica, MIMP V3.

4.2.7 Doble capa eléctrica

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos hay una polarización de éstos, donde se acumula carga en su superficie y al existir una influencia de un campo eléctrico, los iones de carga contraria a la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones con carga del mismo signo son repelidos. En este punto se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo y esta interfase se comporta como un capacitor. En la Figura 4.5 se esquematiza este comportamiento.

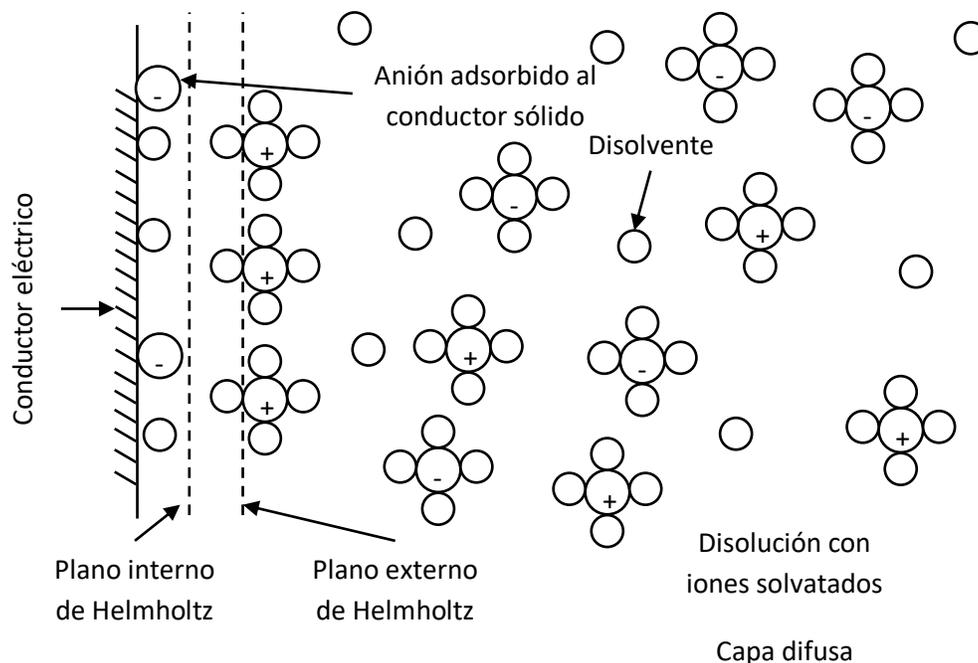


Figura 4.5 Esquemización somera de la doble capa eléctrica del modelo de Bockris, Devanathan y Muller.

Las especies iónicas pueden aproximarse a una distancia x del conductor sólido, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz. Se forma una capa de iones frente a la superficie polarizada del electrodo y este sistema toma el nombre de “doble capa eléctrica” (Helmholtz fue el primero en suponer su existencia), los iones pueden estar separados entre sí por medio de moléculas de solvatación. El modelo de la doble capa de Helmholtz (cuyo primer trabajo data de 1850), supone la rigidez de los iones en la doble capa, mientras que Gouy (1910) y Chapman (1913) propusieron su modelo de la capa difusa, en donde los iones son considerados cargas puntuales y tienen una movilidad debido a la temperatura (movimiento térmico). Los iones van del seno de la disolución a la superficie del electrodo, los cuales son simultáneamente atraídos y rechazados en la superficie; sin embargo, los resultados experimentales se ajustan al modelo en un intervalo pequeño. El modelo de Stern involucra a los dos modelos, dando rigidez en la movilidad de los iones en la doble capa y dispersión en el seno de la disolución, supone que los iones pueden llegar a una distancia x del conductor sólido llamada “plano de máxima aproximación” la cual está determinada por el radio de hidratación de los iones, por lo que se forman dos regiones, la capa compacta o de Helmholtz y la capa difusa (Baldelli, 2008).

Graham introdujo el concepto del plano interno de máxima aproximación hasta el que pueden llegar los iones adsorbidos. Esta distancia es menor a la de la capa de cationes los cuales se encuentran en el plano externo de Helmholtz, separados del conductor sólido por las moléculas de disolvente que solvatan a los iones.

El modelo de Bockris, Devanathan (Devanathan & Canagaratna, 1963) y Muller involucra los dipolos del disolvente y los iones adsorbidos. En este modelo, los cationes están separados del conductor sólido por varias capas de disolvente, no solamente por las moléculas de solvatación. Este modelo puede explicar, entre otras cosas, la adsorción de algunas moléculas orgánicas al electrodo.

4.2.8 Procesos de reacción

Los procesos de reacción son el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación del tipo eléctrico a una interfase electroquímica. Estos procesos pueden englobarse en el esquema de la Figura 4.6 donde se ilustran situaciones comunes. El principal proceso de reacción es la reacción electroquímica y la magnitud de su respuesta dependerá de los demás eventos que la acompañen. Éstos transcurren durante la imposición de la perturbación y dependen del tiempo y la manera en que ésta se mantiene. Al cesar la perturbación se alcanzará un nuevo estado de equilibrio.

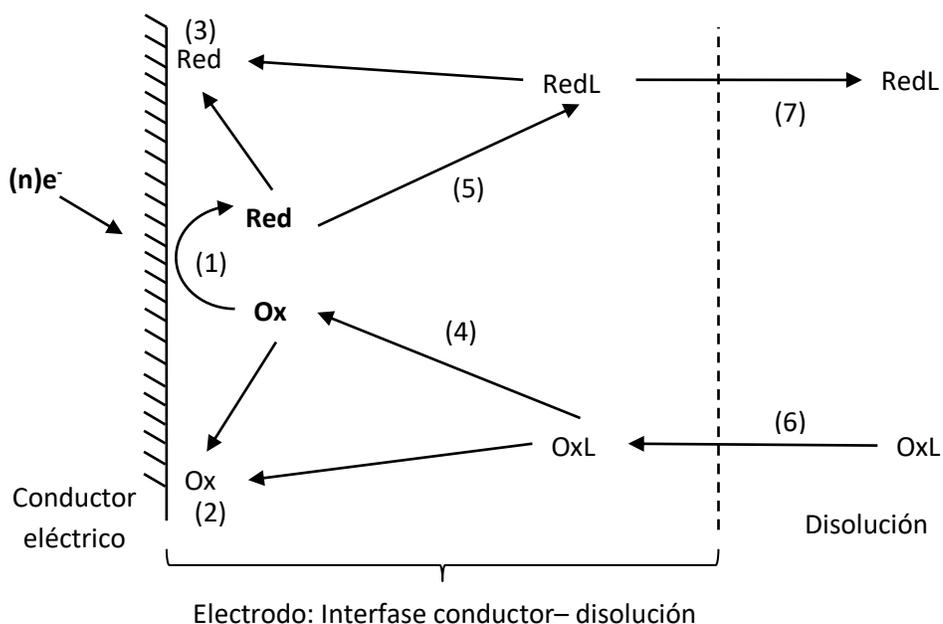


Figura 4.6 Esquematización de algunos procesos de reacción que ocurren al electrodo al imponer una diferencia de potencial diferente al potencial de equilibrio.

En las Figura 4.6 se aprecian los siguientes procesos de reacción:

- 1) Reacción electroquímica, en el ejemplo, la electrorreducción de Ox.
- 2) Adsorción del oxidante libre o en forma de OxL, antes de reducirse.
- 3) Adsorción del reductor libre o en forma de RedL, después de producirse por reducción de Ox.
- 4) Disociación del compuesto coordinado formado (complejo) por el oxidante y la partícula L en disolución, antes de que se reduzca.

- 5) Formación del complejo RedL (puede ser cualquier otra partícula además de L) una vez producido el reductor al electrodo.
- 6) Transporte del oxidante coordinado (OxL) del seno de la disolución a la interfase electrodo – disolución.
- 7) Transporte del reductor coordinado (RedL) de la interfase electrodo – disolución, al seno de la disolución.

Los eventos mostrados se pueden llevar a cabo simultáneamente, a excepción del transporte de masa y el intercambio de electrones; sin embargo, no ocurren necesariamente en el orden propuesto y pueden o no presentarse. La complejidad del proceso de reacción depende, entre otras cosas, de la naturaleza del analito y de la capacidad del medio de reacción para soportar al proceso electroquímico.

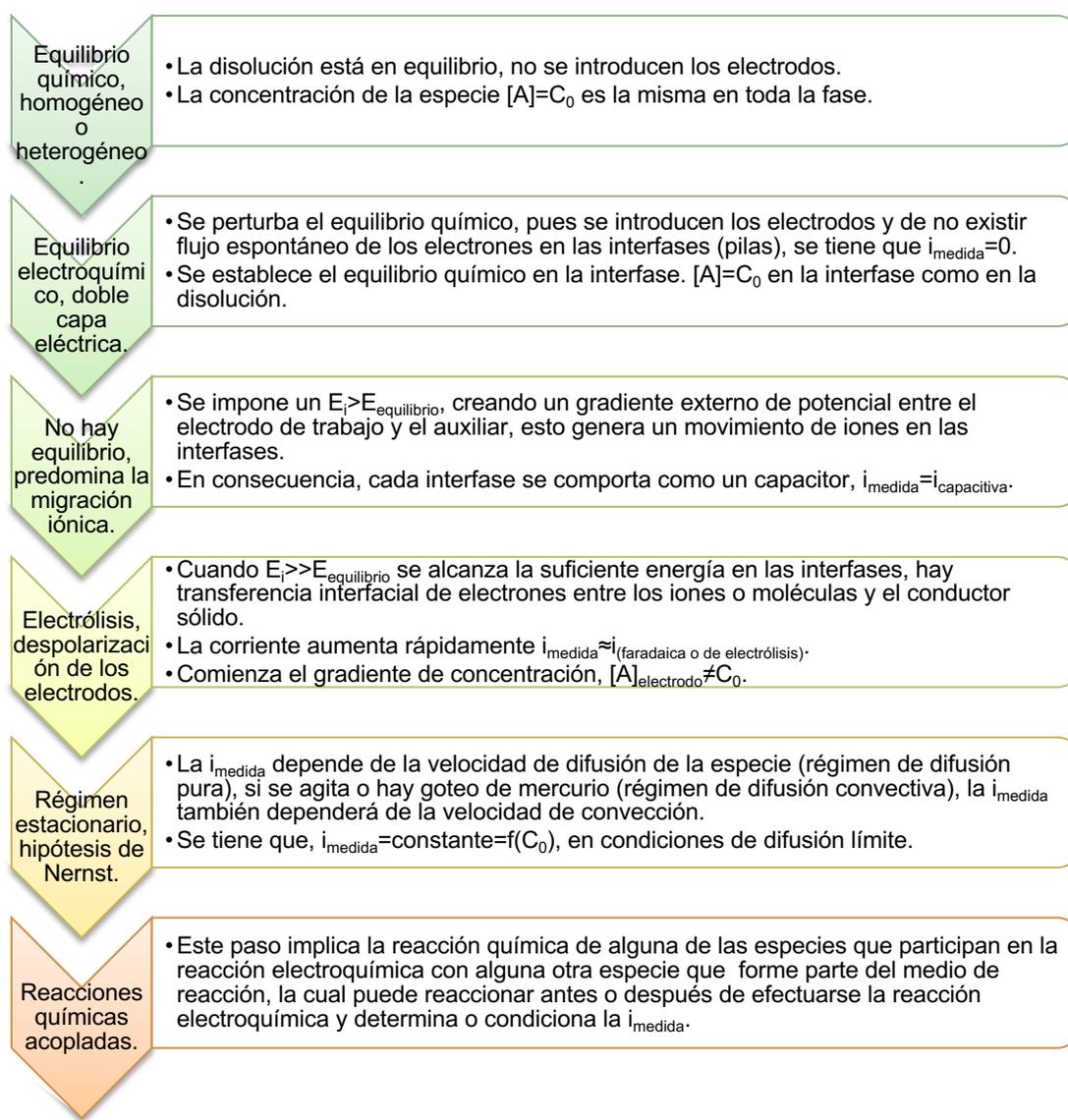


Figura 4.7 Esquema fenomenológico del proceso electroquímico.

La aparición de los procesos anteriores (y, por ende, el tipo de información que se obtiene) depende del control de las variables clásicas de una reacción electroquímica: la magnitud y el tipo de la perturbación, el régimen de difusión, la concentración de las especies electroactivas y el tiempo de imposición de la perturbación. El conocimiento y control de estas variables permite obtener una respuesta precisa, reproducible y confiable de lo que acontece en el sistema en estudio. En la Figura 4.7 se presenta un esquema fenomenológico que resume los pasos generales de una reacción electroquímica.

Dado que la capa de difusión es muy importante, ya que en ella ocurre la transferencia de carga, se mencionan a continuación algunas de sus características fundamentales.

4.2.9 Curva I/E

Si se determina la corriente como una función del potencial impuesto, se obtiene información acerca de la reacción al electrodo de trabajo (de acuerdo con el diagrama de la Figura 4.4) y ciertos nombres son asociados con la forma de las curvas obtenidas de acuerdo con el grado de polarización.

De este modo el término polarización se refiere a la desviación del potencial del electrodo de su valor de potencial de corriente nula con el paso de una corriente farádica. Un electrodo ideal polarizado, es aquel que muestra un cambio considerable en el potencial con el paso de una corriente infinitesimal (Figura 4.8, izquierda), este es el comportamiento de un ET. Un electrodo ideal no polarizado es aquel cuyo potencial no cambia con el paso de una corriente, es decir, es un electrodo de potencial fijo (Figura 4.8, derecha), como debe de ocurrir con un ER.

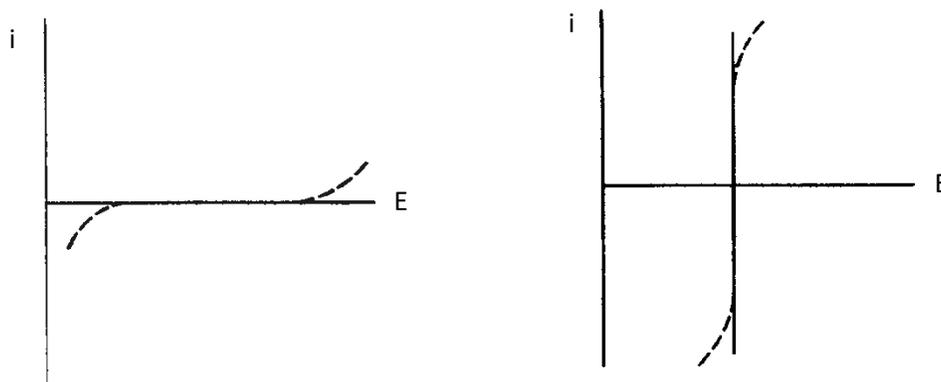


Figura 4.8 Representación esquemática de un electrodo ideal polarizado (izquierda) y un electrodo ideal no polarizado (derecha).

Una medida del grado de polarización es la sobretensión, η , la cual es la desviación del potencial de su valor de corriente nula o potencial de circuito abierto.

Ecuación 4.5

$$\eta = E_{eq} - E^0$$

4.2.10 Aportes en la medición de potencial y corriente

Durante la serie de eventos que ocurren en una reacción electroquímica, los parámetros que se registran son la intensidad de corriente y la diferencia de potencial. Cuando se mide esta última, no solamente se mide la que se impone entre los electrodos, sino también se registran distintos aportes, como se enuncia en la Ecuación 4.6.

Ecuación 4.6

$$\Delta E_{medido} = (E_i + E_j + IR_s) - E_{ER}$$

Donde:

- E_i = potencial impuesto mediante el potencióstato.
- E_j = potencial de unión química, debido a la formación de las dos fases iónicas separadas en forma semipermeable cuando se ponen en contacto.
- IR_s = aporte en el potencial a causa de la resistencia de la disolución. Su valor puede ser compensado como caída óhmica en diversas técnicas electroquímicas.
- E_{ER} = potencial del ER.

En la práctica los valores de IR y de E_j tienen valores muy pequeños si se trabaja en presencia de sales iónicas concentradas para disminuir la resistencia de la disolución y si además se usan membranas de separación adecuadas o se emplean microelectrodos.

Por otro lado, la intensidad de corriente también está constituida por diferentes aportes. Uno de ellos, ubicuo debido a la formación de la doble capa eléctrica (Zoski, 2006).

Ecuación 4.7

$$i_{medida} = i_{cap} + i_{far}$$

$$i_{far} = i_{difusión} + i_{migración\ iónica} + i_{convectiva}$$

Donde:

- i_{cap} = corriente capacitiva que aparece al formarse la doble capa eléctrica.
- i_{far} = corriente farádica o de electrólisis, la cual es un indicativo de la velocidad de la reacción electroquímica. Ésta es el resultado de la contribución de tres fenómenos que conforman el transporte de masa.

La velocidad de reacción, y por lo tanto la corriente de electrólisis, depende de la forma en la que la especie llega al electrodo, de la velocidad de transferencia electrónica, de las reacciones químicas

acopladas que ocurren antes o después de la reacción electroquímica, de fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo, que bien puede ser del medio de reacción o del compuesto estudiado.

4.2.11 Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa

Los modelos que describen el transporte de masa se basan en los siguientes preceptos (Maloy, 1983) someramente presentados en la Figura 4.9.

- Difusión: es el movimiento espontáneo de las especies químicas debido a un gradiente de concentración; la materia fluye de una región concentrada hacia otra de menor concentración para finalizar en un estado homogéneo.
- Migración: las especies con carga eléctrica son transportadas a través de un campo eléctrico, el cual se forma al imponer una diferencia de potencial.
- Convección: el transporte de materia se realiza por medios físicos, al agitar una disolución, al girar o vibrar el electrodo de trabajo, etc.

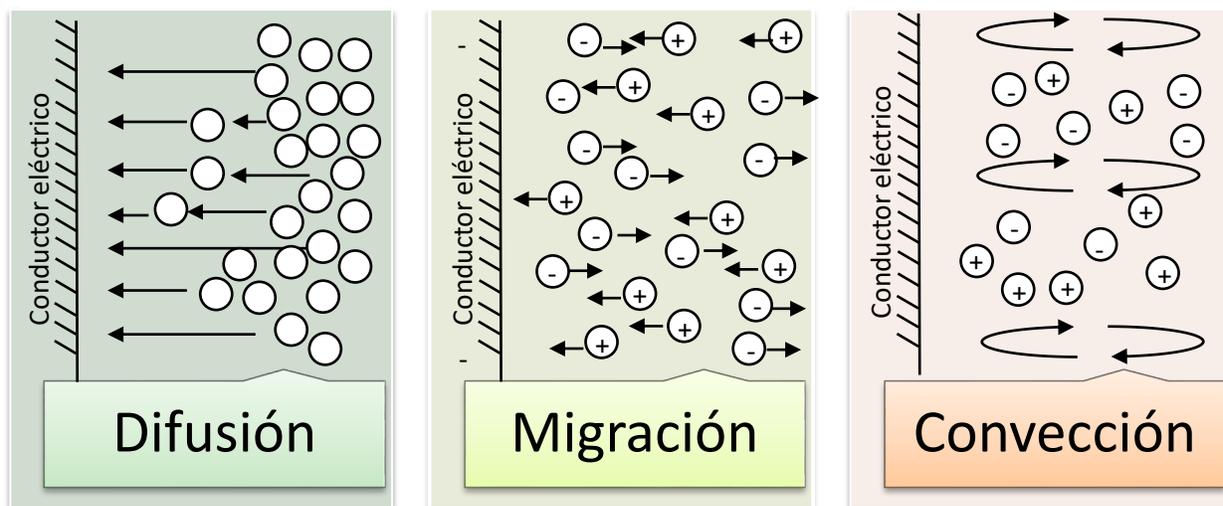


Figura 4.9 Representación de los distintos mecanismos de transporte de masa al electrodo.

Todos estos términos están involucrados en la ecuación de Nernst – Planck (Bard & Faulkner, 2000; Pingarrón-Carrazón & Sánchez-Batanero, 2003; Zoski, 2006).

Ecuación 4.8

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \left(\frac{zFDC}{RT} \right) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} + C(x, t)V(x, t)$$

En la Ecuación 4.8 el flujo de materia ($J(x, t)$ [$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) está formado por los diferentes aportes. En primer lugar, está el término de transporte por difusión donde $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ es el gradiente de concentración a la distancia x y al tiempo t . En segundo lugar, el aporte del transporte por migración debido al campo eléctrico, z y C son la carga y la concentración de la especie respectivamente y $\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x}$ es el gradiente de potencial. Por último, se tiene la contribución convectiva en donde $V(x, t)$ es la velocidad hidrodinámica en la dirección x . De las demás constantes que aparecen, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión de la especie, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura.

Debido a que la corriente eléctrica es proporcional al flujo de materia (J) que llega al electrodo para efectuar una reacción electroquímica, la corriente que se registra estará en función de los aportes de difusión, migración y convección, como se describe en la Ecuación 4.9.

Ecuación 4.9

$$i = -nFAJ(x, t)$$

Donde:

- A = área del electrodo [cm^2].
- n = número de electrones intercambiados por mol de reacción.

Para relacionar el valor de corriente con la concentración del analito o del compuesto de interés, se pueden realizar manipulaciones experimentales a fin de controlar o hacer muy pequeño el transporte por migración (agregando sales iónicas concentradas) y por convección (utilizando una disolución sin agitar o bien, agitando constante y controladamente). Bajo estas condiciones el flujo de materia, descrito por la Ecuación 4.8, estará determinado por difusión únicamente.

Ecuación 4.10

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

Así, al sustituir la Ecuación 4.10 en la Ecuación 4.9, se llega a una función, en que la corriente registrada estará determinada por la difusión de la especie y será directamente proporcional al gradiente de concentración de la especie electroactiva. Así, la técnica electroanalítica, definirá la forma de esta ecuación.

Ecuación 4.11

$$i = nFAD \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

El coeficiente de difusión está comprometido con la viscosidad del medio (η), con la temperatura y con el radio de la partícula en movimiento (considerándola esférica, r) por medio de la ecuación de Einstein–Stokes, en la que $k_B = 1.380 \times 10^{-23} JK^{-1}$ y corresponde a la constante de Boltzmann.

Ecuación 4.12

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

4.2.12 Consideraciones sobre la cinética de transferencia de carga

El transporte de carga es el otro proceso de la reacción al electrodo que incluye la etapa en la que la carga pasa a través de la interfase. Su velocidad para una reducción (Ecuación 4.13) y para una oxidación (Ecuación 4.14) se muestran a continuación.

Ecuación 4.13

$$v_{Red} = k^0 e^{\left(\frac{-\alpha n F}{RT}(E-E^0)\right)} C_{Ox}^S$$

Ecuación 4.14

$$v_{Ox} = k^0 e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)\right)} C_{Red}^S$$

Donde:

- k^0 = constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones.
- n = número de electrones transferidos.
- T = temperatura.
- F = constante de Faraday, $F = 96485.339 C mol^{-1}$
- E^0 = potencial normal de la especie.
- E = potencial aplicado.
- α = coeficiente de transferencia de electrones.
- C_{Ox}^S = concentración del oxidante en la superficie del electrodo.
- C_{Red}^S = concentración del reductor en la superficie del electrodo.

Para conocer la corriente total se consideran las contribuciones de corriente catódica y anódica.

Ecuación 4.15

$$I_{Total} = nFAk^0(v_{Red} - v_{Ox})$$

De la Ecuación 4.15 se puede obtener finalmente una relación de $i - E$; sin embargo, desde un punto de vista cinético para una reacción de transferencia de n electrones se tiene la ecuación de Eyring.

Ecuación 4.16

$$I_{Total} = nFAk^0 \left\{ C_{Ox} \left[e^{\left(\frac{-\alpha n F}{RT}(E-E^0)\right)} \right] - C_{Red} \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)\right)} \right] \right\}$$

Si se tienen condiciones de equilibrio químico la intensidad de corriente total es cero, pues la velocidad de reducción se iguala a la velocidad de oxidación, consecuentemente al despejar E , que será el potencial en condiciones de equilibrio (E_{eq}), se obtiene la Ecuación 4.17 en donde las concentraciones se refieren a aquellas en la superficie del electrodo.

Ecuación 4.17

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right)$$

La Ecuación 4.17 es la ecuación de Nernst y es válida como está escrita sólo en condiciones de equilibrio, esto es, cuando $I_{Total} = 0$.

Si se despeja E^0 de la Ecuación 4.17 y se sustituye en la ecuación de Eyring (Ecuación 4.16) se puede obtener lo siguiente sustituyendo el término respectivo a la sobretensión (Ecuación 4.5).

Ecuación 4.18

$$I = I_0 \left[e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right)} - e^{\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right)} \right]$$

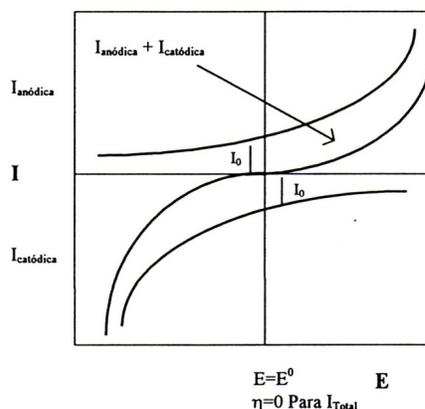
La relación anterior toma el nombre de ecuación de Butler - Volmer que describe la relación $i - E$ para reacciones controladas por la velocidad de transferencia de carga. El valor de I_0 es la corriente de intercambio la cual se presenta cuando $E_{eq} = E^0$ para una señal de corriente, sea anódica o catódica.

Ecuación 4.19

$$I_0 = nFAk^0(C_{Ox}^S)^{1-\alpha}(C_{Red}^S)^\alpha$$

Como se observa en la Figura 4.10, para valores de $\eta = 0$, el valor de la corriente total es cero cuando la concentración del oxidante es igual a la del reductor, en este caso se habla de que la corriente anódica (de oxidación) y catódica (de reducción) son iguales. Cuando las concentraciones del oxidante y del reductor son diferentes, la intensidad de corriente, en $\eta = 0$, tendrá un valor de $I = I_0$ y en condiciones de equilibrio, el potencial E_{eq} , dependerá de las concentraciones de C_{Ox} y de C_{Red} descritas por la ecuación de Nernst.

Figura 4.10 Relación de $i - E$ desde un punto de vista cinético para una reacción de transferencia de n electrones.



4.2.13 Reversibilidad e irreversibilidad

La reversibilidad termodinámica es aquel cambio que puede invertirse (producir un cambio de dirección) por medio de una modificación infinitesimal de signo contrario. Si el sistema no regresa a su estado original entonces se habla de un proceso irreversible (Atkins & Paula, 2014; Castellan, 1983). Este concepto también se aplica al caso de una reacción electroquímica, que se ve reflejada en la forma de las curvas $i - E$, puesto que la forma ideal se encuentra en el caso reversible, las especies intercambian los electrones rápidamente, el comportamiento cinético está gobernado por el movimiento de los iones hacia el electrodo (control del transporte, por ejemplo, difusión) y no aparecen parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga al electrodo en el paso determinante de la reacción (Figura 4.11, izquierda). Cuando el control cinético depende del proceso de transferencia de carga (la velocidad de transferencia de carga es más lenta que la velocidad de transporte de masa, por ejemplo, difusión) se dice que el proceso es irreversible y no se podrá regresar a las condiciones anteriores al invertir el sentido de la perturbación (Figura 4.11, derecha) (Zoski, 2006).

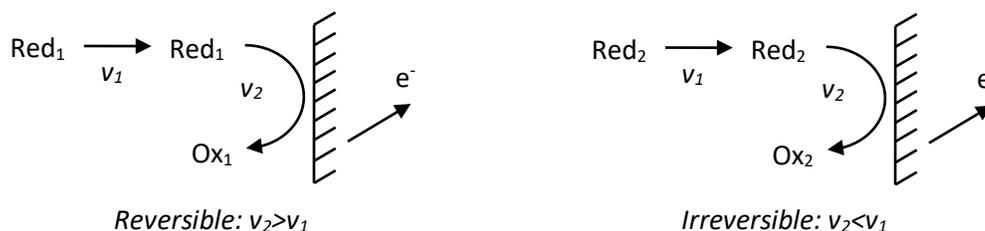
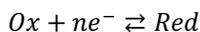


Figura 4.11 Representación esquemática de un proceso reversible (izquierda) y uno irreversible (derecha) al electrodo.

Si un sistema electroquímico sigue el comportamiento de la ecuación de Nernst o una ecuación derivada de ella, se dice que la reacción electroquímica es reversible (o nernstiana).

Ecuación 4.20



Readaptando:

Ecuación 4.21

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

Sin embargo, un proceso puede parecer reversible o irreversible dependiendo de qué tan rápido se puedan detectar los procesos, se haga la perturbación y se restablezca el equilibrio.

4.2.14 Curvas i-E para sistemas reversibles.

La corriente límite de una onda de un sistema reversible está controlada por la transferencia de masa y puede ser utilizada para estimar algunos parámetros cruciales del sistema. Aunque comúnmente se utiliza únicamente la altura de la onda para fines de calibración en metodologías electroanalíticas, es posible hacer conjeturas con respecto a la forma y a la posición de la onda. Se suele analizar este tipo de registros, en los que se ha alcanzado un estado estacionario, en términos de “pendiente de la onda”, que se espera sea de $m = \ln(10) \frac{RT}{nF}$, a medida que el sistema sea reversible. Desviaciones en los registros con respecto a este comportamiento, están asociados a sistemas con complicaciones cinéticas. Para las técnicas electroquímicas en las que se alcance alguna condición de estado estacionario, es posible desarrollar un análisis interesante, combinando la ecuación de Nernst y las funciones de flujo de corriente durante el proceso de transferencia de carga y durante el estado estacionario. Vale la pena puntualizar que un estado estacionario es una condición de pseudo equilibrio dada por la imposición de un potencial, o una serie de valores continuos de él, que permitan un flujo contante de corriente al electrodo (Bard & Faulkner, 2000).

Para un sistema reversible, el potencial del electrodo fuera del equilibrio queda descrito por la Ecuación 4.22. Esta condición es válida mientras la perturbación eléctrica se mantenga.

Ecuación 4.22

$$E_{\text{electrodo}} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_o(0, t)}{C_R(0, t)} \right); (i \neq 0)$$

Por otro lado, la corriente puede dividirse en un aporte catódico y otro anódico. El producto $nFAD$ brinda una propiedad que permite convertir el flujo de materia a flujo con propiedades de carga.

Ecuación 4.23

$$i_a = nFAD_R \left(\frac{\partial C_R(x)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Ecuación 4.24

$$i_c = -nFAD_o \left(\frac{\partial C_o(x)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Donde:

- n = número de electrones transferidos
- K_{Ox} y K_{Red} = constantes de proporcionalidad según los parámetros de Cottrell
- $C_o(0, t)$ = concentración del oxidante en la superficie del electrodo a un tiempo determinado.
- $C_R(0, t)$ = concentración del reductor en la superficie del electrodo a un tiempo determinado.
- $\left(\frac{\partial C_o(x)}{\partial x} \right)$ = flujo de materia (oxidante) por difusión.
- $\left(\frac{\partial C_R(x)}{\partial x} \right)$ = flujo de materia (reductor) por difusión.

En las ecuaciones anteriores, se puede considerar que la capa de difusión es pequeña y que el gradiente de difusión es pequeño, por lo que los términos parciales pueden ajustarse a los siguientes.

Ecuación 4.25

$$i_a = nFAD_R \frac{C_R(\infty, t) - C_R(0, t)}{\delta_R}$$

Ecuación 4.26

$$i_c = nFAD_O \frac{C_O(0, t) - C_O(\infty, t)}{\delta_O}$$

Al alcanzarse un estado estacionario, se tendrá una clara dependencia de la transferencia de materia al electrodo, es decir, para un sistema reversible se presentará una respuesta de corriente limitada por difusión (para las técnicas electroquímicas que así lo permitan).

Ecuación 4.27

$$i_{d,a} = nFAD_R \frac{C_R(\infty, t)}{\delta_R}$$

Ecuación 4.28

$$i_{d,c} = -nFAD_O \frac{C_O(\infty, t)}{\delta_O}$$

Donde:

- $i_{d,a}$ = Corriente de difusión anódica, debida a la presencia del reductor a una concentración determinada.
- $i_{d,c}$ = Corriente de difusión catódica, debida a la presencia del oxidante a una concentración determinada.

Por simplicidad, algunos autores definen el coeficiente de transferencia de materia, $m_i = \frac{D_i}{\delta_i}$. Los términos regidos por difusión se sustituyen en la Ecuación 4.25 y en la Ecuación 4.26. De ahí se despejan sus respectivos valores de concentración al electrodo. Finalmente, se sustituyen sobre la ecuación de Nernst (Ecuación 4.22) para llegar a la expresión siguiente.

Ecuación 4.29

$$E_{electrodo} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(i_c - i_{d,c})nFm_R}{(i_{d,a} - i_a)nFm_O} \right); (i \neq 0)$$

En todo momento, la corriente catódica y anódica evolucionan y dependen del tiempo. La ecuación representa la variación de la diferencia de potencial durante el proceso de transferencia de carga. En esa misma expresión se puede definir claramente el concepto de potencial de media onda, que depende del potencial formal del par redox y que no necesariamente es igual a éste cuando las propiedades difusivas del donador y del receptor sean distintas.

Ecuación 4.30

$$E_{electrodo} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{m_R}{m_O} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i(\tau) - i_{d,ox}}{i_{d,red} - i(\tau)} \right)$$

Ecuación 4.31

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{m_R}{m_O} \right)$$

Al cumplirse $m_R = m_O$, se presupone que $D_O \cong D_R$ y $\delta_O \cong \delta_R$; en este caso, $E_{1/2} = E^{0'}$. En otras palabras, el potencial de media onda se aproxima al potencial formal cuando los coeficientes de transferencia de masa del oxidante y reductor son semejantes. Bajo estos supuestos, la expresión final es:

Ecuación 4.32

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i(\tau) - i_{d,ox}}{i_{d,red} - i(\tau)} \right)$$

La ecuación anterior es válida para una disolución que contenga el oxidante y el reductor en la disolución y que presenten una transformación reversible. Este último aspecto es fácil de averiguar pues, sin importar el sentido del barrido se debe llegar al mismo registro (Pingarrón-Carrazón & Sánchez-Batanero, 2003). Para los casos en los que no se tenga alguno de los integrantes del par conjugado redox en disolución, se tienen dos posibilidades:

- Para una disolución que contiene sólo oxidante, el análisis voltamperométrico en sentido catódico se ajusta a la siguiente expresión, que eventualmente presentará un valor de $i_{d,ox}$:

Ecuación 4.33

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{d,ox} - i(\tau)}{i(\tau)} \right)$$

- Para una disolución que contiene sólo reductor, el análisis voltamperométrico en sentido anódico se ajusta a la siguiente expresión, que eventualmente presentará un valor de $i_{d,red}$:

Ecuación 4.34

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i(\tau)}{i_{d,red} - i(\tau)} \right)$$

En las tres ecuaciones anteriores la corriente de muestreo durante el proceso de transferencia de carga, $i(\tau)$, tiene asociado y uno y sólo un valor de diferencia de potencial. En estos casos la corriente no se encuentre limitada por difusión. Las tres ecuaciones reciben el nombre de ecuaciones de Heyrovský. La función $E = f \left(\ln \left(\frac{i(\tau) - i_{d,ox}}{i_{d,red} - i(\tau)} \right) \right)$ es una línea recta y se utiliza como un criterio de reversibilidad, pues la pendiente debe ajustarse al valor $m = \frac{RT}{nF}$ y $b = E_{1/2} \cong E^{0'}$ para todos los casos. Una cuestión importante es que este análisis permite corregir el valor del potencial de media onda asignado por interpolación o por ajuste a un simple de primera derivada que, en muchos casos, conduce a asignaciones incorrectas.

4.3 Técnicas electroanalíticas

4.3.1 Programas de perturbación transitorios

De acuerdo con el tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestará y de ella dependerá el tipo de información que se obtendrá para caracterizar a las moléculas, las reacciones al electrodo, la cantidad de analito y la forma en que acontece dicha transformación. Si se impone una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis; en cambio, si se impone una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor – disolución. Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo con la manera en que se realizan las mediciones y la perturbación del sistema como se indica en el siguiente diagrama.

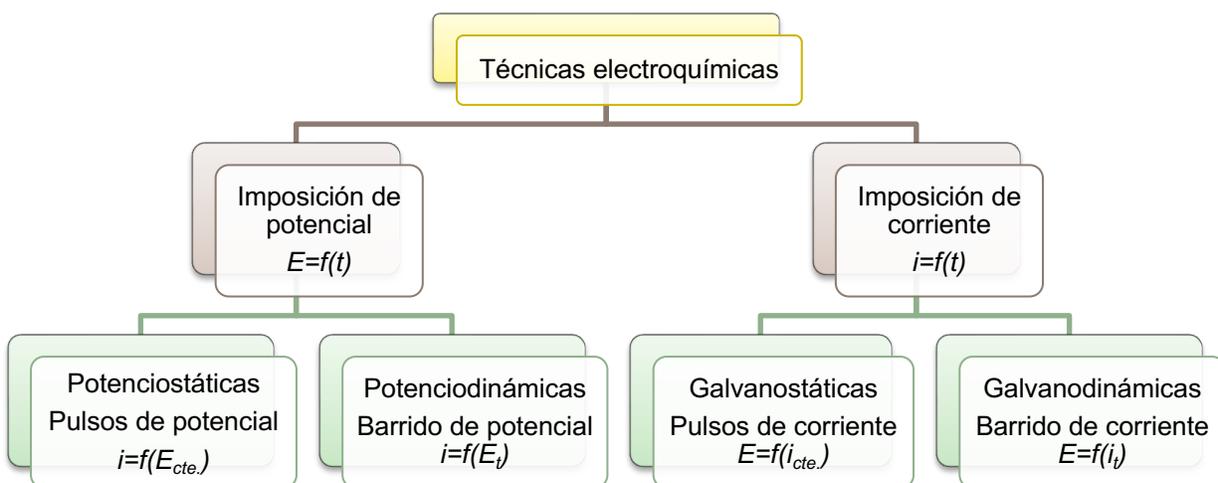


Figura 4.12 Clasificación de técnicas electroquímicas transitorias.

Las técnicas electroquímicas forman un pilar importante en el análisis rutinario y permiten explicar fenómenos que, hasta su concepción, habían resultado indescifrables.

Para que se lleve a cabo una reacción electroquímica debe provocarse una perturbación y generarse una respuesta de donde se puede obtener información que permitirá caracterizarla. La Figura 4.13 muestra programas de perturbación y de respuesta característicos (Compton et al., 2014).

- Por imposición de un pulso constante de potencial (cronoamperometría): Se impone una diferencia de potencial mediante un potenciostato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión y la curva $i - t$ refleja la disminución de la concentración del analito en las inmediaciones del electrodo.

- Por imposición de una corriente constante (cronopotenciometría): Al aplicar el pulso de corriente, la concentración de las especies varía conforme ocurre la transferencia de electrones necesaria para mantener la intensidad de corriente constante. Al agotarse alguna especie en las cercanías del electrodo, el potencial cambiará hacia valores característicos de un par redox que pueda mantener el flujo los electrones necesarios. para seguir manteniendo la corriente constante. Se obtiene como respuesta un cambio en la diferencia de potencial.
- Técnicas que involucran la variación lineal de potencial o la corriente con el tiempo: Este tipo de técnicas utilizan un barrido de potencial (o de corriente) que presenta velocidad constante. Una de las técnicas más difundidas por la información que puede aportar sobre los mecanismos de reacción de especies electroactivas es la voltamperometría ($E = f(t)$). De acuerdo con el estado de la convección de la disolución durante la imposición de los programas de perturbación, se tienen dos regímenes:
 - Régimen de difusión pura (RDP): Sin agitar.
 - Régimen de difusión convectiva (RDC): Se consigue al girar el ET de manera controlada sobre su centro o manteniendo el goteo de mercurio constante en el caso de las técnicas polarográficas.

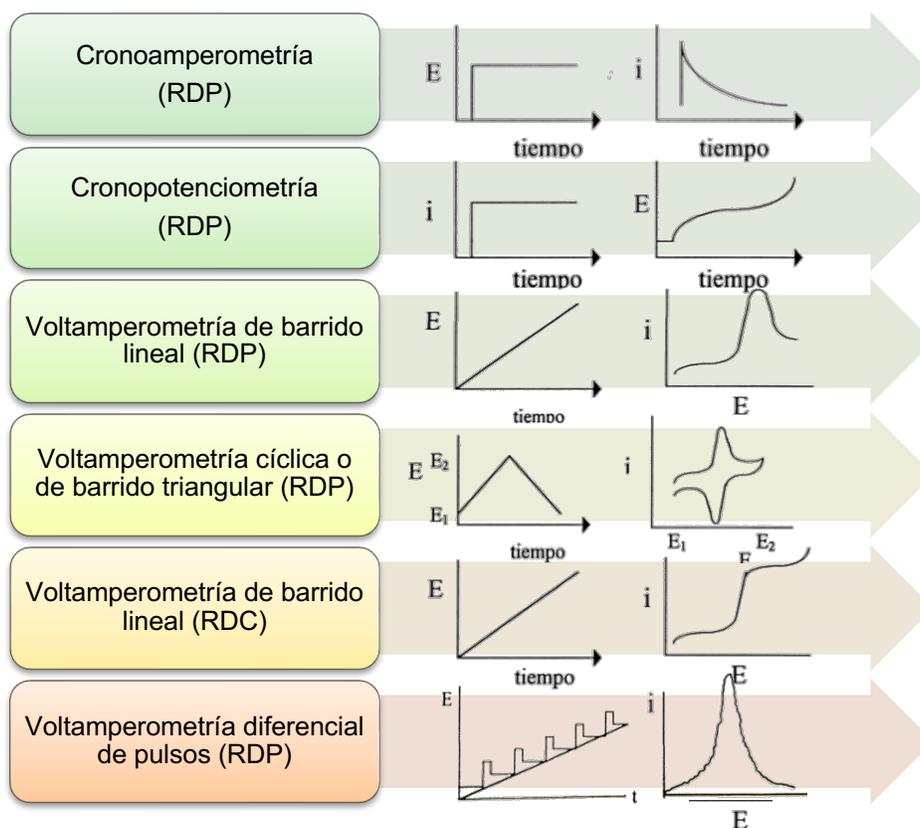


Figura 4.13 Diagramas de perturbación (izquierda) y patrones de respuesta típica obtenida de tales perturbaciones (derecha).

4.3.2 Cronoamperometría

En la Figura 4.14 se observa el programa de perturbación para un experimento básico de imposición de potencial. Los efectos de la imposición acontecen en la interfase entre un conductor sólido y una disolución no agitada que contiene una especie electroactiva, Ox para este ejemplo. Primero se inicia desde un potencial E_1 en un valor en el cual no ocurran procesos farádicos, es decir, no hay reacción electroquímica. Paulatinamente se imponen pulsos de potencial próximos a un valor límite de E_5 donde la cinética de electrorreducción de Ox es tan rápida que éste no puede coexistir al electrodo, por lo tanto, la concentración de Ox en la superficie del electrodo descenderá prácticamente a cero. Se dice que E_5 se encuentra en una región limitada por la transferencia de masa, específicamente, por la difusión. Cada pulso se mantiene por un tiempo determinado.

Esta condición requiere de una gran cantidad de corriente, porque ocurre instantáneamente. La corriente fluye subsecuentemente para mantener la condición reducida de Ox en la superficie del electrodo. Como consecuencia se crea un gradiente de concentración en la superficie del electrodo lo cual favorece que llegue nuevo Ox el cual debe ser reducido; sin embargo, este flujo provoca un incremento de la zona donde no hay Ox , por lo que la concentración al electrodo disminuye con el tiempo, al igual que la corriente. La medida de la respuesta de la perturbación puede describirse por medio de la ecuación de Cottrell para un electrodo de disco (Bard & Faulkner, 2000).

Ecuación 4.35

$$i(t) = \frac{nFAC_{ox}D_{ox}^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2}$$

También puede imponerse una diferencia de potencial hasta un tiempo t_λ (tiempo de inversión), y entonces se impone otro valor de potencial.

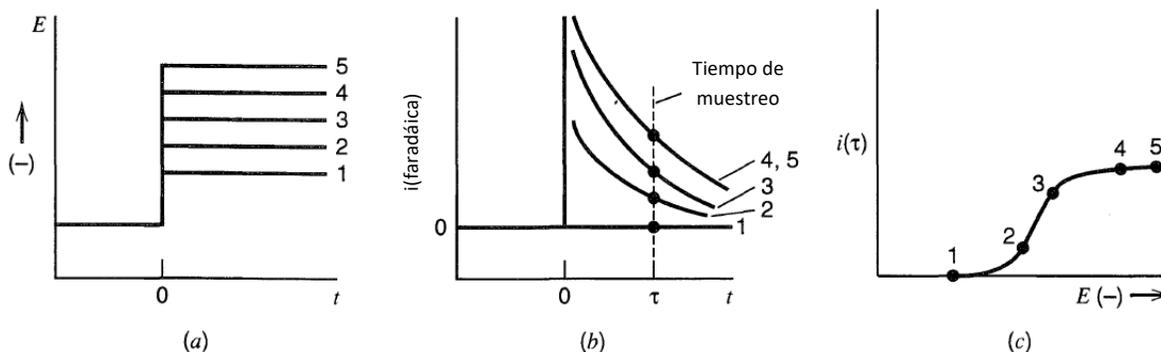


Figura 4.14 (a) Programa de perturbación del pulso cronoamperométrico $E_{\text{impuesto}} = f(t)$, (b) patrón de respuesta $i_{\text{farádica}} = f(t)$, y (c) procesamiento de datos $i_{\text{difusión}} = f(E_\tau)$.

Es posible ejecutar una serie de experimentos de pulsos de potencial como el mencionado anteriormente. Entre cada experimento se agita la disolución de tal manera que la condición inicial sea

siempre la misma. De igual manera, se escoge un potencial antes del pulso en el que no ocurren procesos farádicos. La diferencia entre un experimento y otro es el potencial del pulso, como se muestra en la Figura 4.14. El pulso E_1 corresponde un potencial en el que Ox no es electroactivo y en consecuencia no se obtiene corriente faradaica. Por otro lado E_2 y E_3 corresponden a potenciales en los que Ox es electrorreducido, pero no tan efectivamente como para que su concentración al electrodo sea cero. Los pulsos E_4 y E_5 corresponden a potenciales que están en la zona limitada por la transferencia de masa ya que Ox se reduce tan rápido como la difusión lo lleve al electrodo y la corriente está limitada por este factor. Una vez que el potencial ha alcanzado estos valores de potencial extremos, la corriente no se ve influenciada por cambios en el potencial. Sin embargo, ya que en los pulsos E_2 y E_3 puede coexistir cierta concentración de Ox al electrodo, las corrientes obtenidas son menores que en los pulsos E_4 y E_5 . Si se muestrea la corriente a un tiempo definido (llamado τ) se obtiene un registro del tipo $i_{difusión} = f(E_\tau)$, llamado voltamperograma de muestreo cronoamperométrico (SCV, *sampled current voltammetry*).

4.3.3 Cronopotenciometría

Ahora se considera un caso en el que la corriente es controlada y constante y el potencial se convierte en la variable dependiente que es determinada en función del tiempo.

Al mantener la corriente constante la electrólisis se efectúa a una velocidad constante y las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción electroquímica comienzan a variar en la superficie del electrodo. Considerando la relación de Nernst para sistemas reversibles

Ecuación 4.36

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)} \right)$$

Suponiendo un sistema en el que la corriente aplicada sea negativa y se tenga en disolución Ox , la concentración de Ox al electrodo disminuirá constantemente de C_0 a ε y el producto de la reacción, Red , aumentará en concentración de ε a C_0 . El potencial del electrodo se estabilizará en las inmediaciones del valor del pK_r del par redox. Cuando la concentración del oxidante llegue a ser prácticamente cero, habrá una variación brusca del potencial del electrodo. En este momento, al no alcanzar el oxidante, por difusión, al electrodo éste ya no es capaz de mantener la corriente aplicada, por lo que comienza la reducción de otra sustancia que hubiera en la disolución. El potencial del electrodo adquirirá entonces el valor del potencial correspondiente al nuevo sistema. Finalmente, cuando no exista otra sustancia reducible en la superficie del electrodo, intervendrá el disolvente y será reducido y el potencial, en consecuencia, se fijará en el nuevo valor que permanecerá constante y denotará la barrera catódica del medio.

El intervalo de tiempo desde el inicio de la electrólisis (la estabilización del potencial) al decremento de la concentración del analito a prácticamente cero en la superficie del electrodo, recibe el nombre de

tiempo de transición. La ecuación de Sand relaciona la corriente impuesta y el tiempo de transición en el que el potencial se mantiene constante debido a la transformación electroquímica del analito en las inmediaciones del electrodo (Zoski, 2006) .

Ecuación 4.37

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_{ox}^{1/2}}{2i} C_{ox}$$

La Ecuación 4.37 fue derivada bajo la premisa de que la sustancia es transportada al electrodo únicamente por difusión.

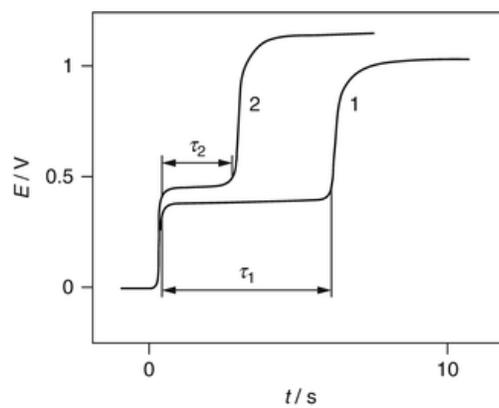


Figura 4.15 Cronopotenciograma correspondiente a dos electrooxidaciones. En cada una se marca el tiempo de transición y la zona de estabilización del potencial de electrodo durante la electrólisis.

Esta técnica es análoga a una titulación potenciométrica en la que se puede decir que el valorante son los electrones y en consecuencia se obtienen curvas similares.

Las expresiones que definen la concentración al electrodo del oxidante y del reductor para un proceso de reducción por cronopotenciometría son:

Ecuación 4.38

$$\frac{C_{Ox}(t, 0)}{C_{Ox}^*} = 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}$$

Ecuación 4.39

$$C_{Red}(t, 0) = \frac{2it^{1/2}}{nFA\pi^{1/2}D_{Red}^{1/2}} = \xi \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} C_{Ox}^*$$

Donde:

- n = número de electrones transferidos
- $C_{Ox}(t, 0)$ = concentración del oxidante en la superficie del electrodo a un tiempo t
- $C_{Red}(t, 0)$ = concentración del reductor en la superficie del electrodo a un tiempo t
- t = tiempo [s]
- τ = tiempo de transición
- C_{Ox}^* = concentración del oxidante en la disolución

- $\xi = \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}$

El resto de las variables ya han sido definidas.

Para una electroreducción, sustituyendo la Ecuación 4.38 y la Ecuación 4.39 en la Ecuación 4.36:

Ecuación 4.40

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right)$$

Esta relación se conoce como la ecuación de Karaoglanoff (Delahay & Mamantov, 1955) y corresponde a la recta de la Figura 4.16. El término logarítmico de la Ecuación 4.40 se anula cuando el argumento es la unidad, lo cual ocurre cuando $t = \tau/4$. Por lo tanto, cuando el tiempo es igual a un cuarto del tiempo de transición se cumple que $E = E_{1/2} = E_{\tau/4} \cong E^{0'}$.

La gráfica $E = f \left(\ln \left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right) \right)$ es una línea recta, cuya pendiente es inversamente proporcional a α_n , mientras que la ordenada al origen es igual a $E^{0'}$.

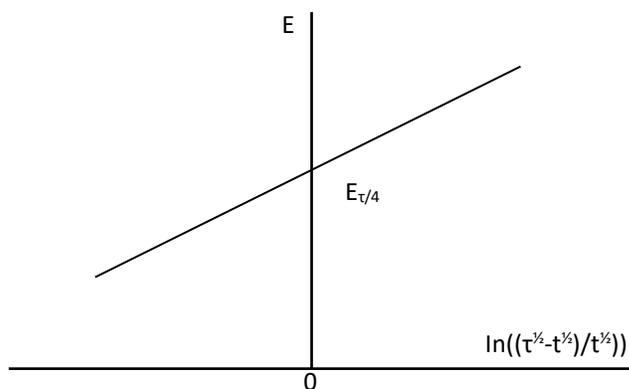


Figura 4.16 Dependencia del potencial y del tiempo de transición de acuerdo con la ecuación de Karaoglanoff

Para una reacción de electrooxidación, la ecuación de Karaoglanoff se transforma a:

Ecuación 4.41

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2} - t^{1/2}} \right)$$

Para un proceso reversible se cumple la siguiente proporcionalidad entre el potencial a $E_{3\tau/4}$, donde el signo positivo se toma para un proceso de oxidación, mientras que el signo negativo para una reducción

Ecuación 4.42

$$E_{3\tau/4} = E_{1/2} \pm \frac{0.048V}{n}$$

Por otro lado, para un proceso irreversible, el potencial está dado por la relación de Belahay – Berzins (Delahay & Mamantov, 1955) que surge de sustituir la ecuación de Sand en la función cinética de Butler – Volmer para una electroreducción.

Ecuación 4.43

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{2k^0}{(\pi D_{Ox})^{1/2}} \right] + \frac{RT}{nF} [\tau^{1/2} - t^{1/2}]$$

Para una electrooxidación se puede deducir la expresión:

Ecuación 4.44

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{2k^0}{(\pi D_{Red})^{1/2}} \right] - \frac{RT}{nF} [\tau^{1/2} - t^{1/2}]$$

El conocimiento previo del valor del potencial normal condicional permite evaluar la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones. Para un sistema totalmente irreversible se cumple que $|E_{\tau/4} - E_{3\tau/4}| = \frac{33.8 \text{ mV}}{n}$.

4.3.4 Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción en cronopotenciometría

El producto $i\tau^{1/2}$ obtenido para varias corrientes puede usarse para determinar parámetros como C_{Ox} , C_{Red} o D . Los límites de detección para la concentración están comprendidos en 10^{-4} a 10^{-5} mol L⁻¹, por lo que la cronopotenciometría sola no se utiliza comúnmente para análisis de trazas.

Como puede observarse, la ecuación de Sand fija una regla implícita en la que una falta de constancia en el producto $i\tau^{1/2}$ indica complicaciones en la reacción electroquímica por parte de reacciones químicas homogéneas acopladas, adsorciones al electrodo, entre otras causas.

A continuación, se mencionan cuatro casos en los que la función $i\tau^{1/2} = f(i)$ para diversas corrientes, funciona como criterio de diagnóstico de reacciones químicas acopladas (Bott, 2000).

En la Figura 4.17 se aprecian los perfiles de las funciones $i\tau^{1/2} = f(i)$ para cada uno de los mecanismos descritos.

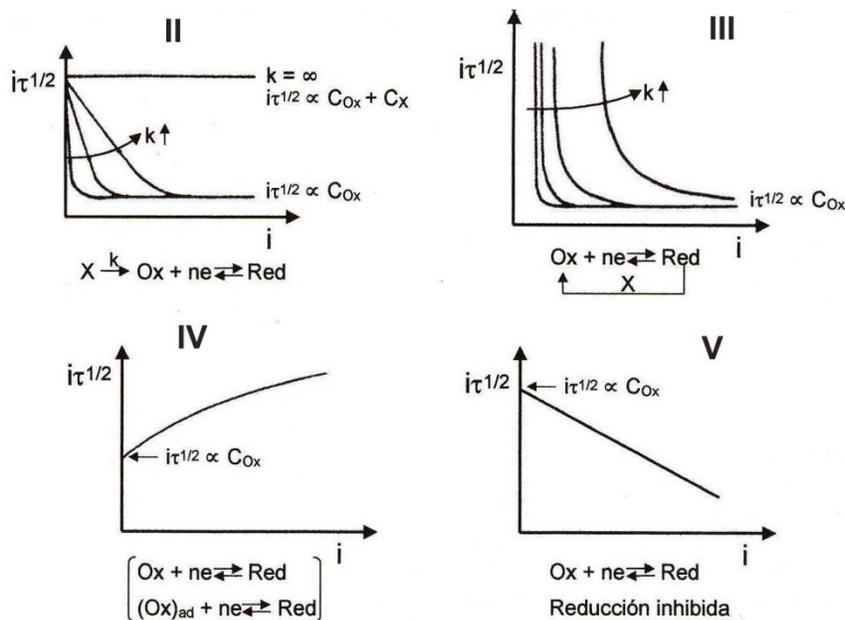
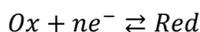


Figura 4.17 Funciones cronopotenciométricas para determinar reacciones químicas acopladas.

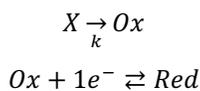
- I. Transferencia reversible de electrones sin complicaciones químicas: La función $i\tau^{1/2} = f(i)$ es una constante con pendiente cero.

Ecuación 4.45



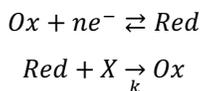
- II. Reacción química irreversible seguida de una transferencia de electrón reversible. Mecanismo C_iE_r.

Ecuación 4.46



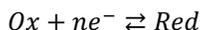
- III. Transferencia de electrón reversible seguida por una regeneración irreversible del analito inicial. Regeneración catalítica.

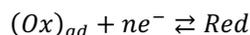
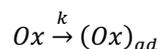
Ecuación 4.47



- IV. Transferencia de electrón reversible seguida de una adsorción al electrodo del analito inicial. Mecanismo E_rC_iE_r.

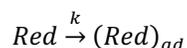
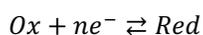
Ecuación 4.48





- V. Transferencia de electrón reversible seguida de una adsorción al electrodo del analito producido o de cualquier sustancia en el medio. Mecanismo E_rC_i.

Ecuación 4.49



Las técnicas cronopotenciométricas presentan como principales inconvenientes la dificultad para determinar experimentalmente el tiempo de transición y el hecho de que la corriente capacitiva no se diferencia fácilmente de la farádica, toda vez que el potencial del electrodo varía a lo largo del experimento.

4.3.5 Voltamperometría cíclica

Una de las técnicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción es la voltamperometría cíclica, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos. Como se muestra en la Figura 4.18, la señal es de tipo triangular, es decir, a un número n de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar).

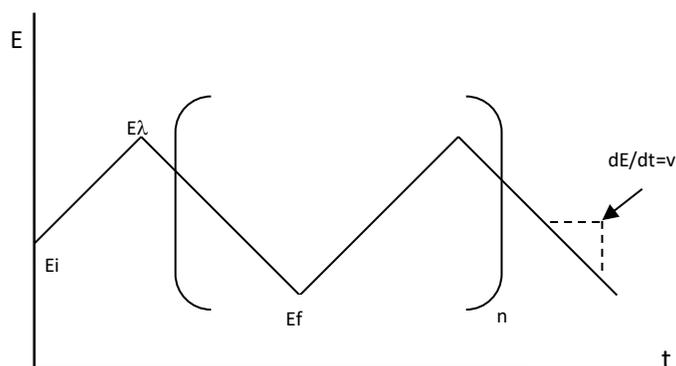


Figura 4.18 Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a n ciclos

El ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que acontece el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de inversión (E_λ). El potencial inicial (E_i) y el potencial final (E_f) pueden ser iguales, produciendo un programa meramente triangular. Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos. La respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico y se obtiene

al graficar la corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo $E = f(i)$. En la Figura 4.19 se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en el ejemplo, una electrooxidación (Fogg & Wang, 1999).

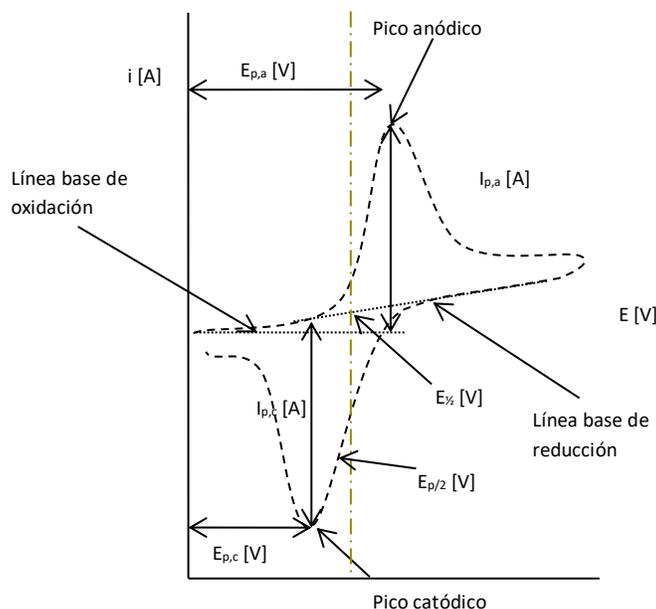


Figura 4.19 Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC.

Esta técnica permite electrolizar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox, de esta forma es posible dilucidar los mecanismos de reacción asociados. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox. Si se analiza una muestra con dos o más analitos presentes, su comportamiento es particular, por lo que el voltamperograma resultante no es necesariamente la suma de los voltamperogramas individuales de cada analito.

En la Figura 4.19 se muestran los parámetros de un voltamperograma cíclico, donde:

- $E_{p,c}$ = potencial de pico catódico
- $E_{p,a}$ = potencial de pico anódico
- $i_{p,c}$ = intensidad de corriente de pico catódico
- $i_{p,a}$ = intensidad de corriente de pico anódico

La Figura 4.20 muestra dos voltamperogramas típicos de medio acuoso y medio no acuoso, para sistemas comunes al par redox $\text{Fe}^{(II)}/\text{Fe}^{(III)}$.

Consideremos el ejemplo de la izquierda, la reducción de $[Fe^{(III)}(CN)_6]^{3-}$ a $[Fe^{(II)}(CN)_6]^{4-}$. Primero se realiza el barrido de potencial desde un valor en donde no ocurre la electrólisis (punto A) y se llega a un valor en el que ocurre la electrólisis (punto B), la corriente ($i_{catódica}$) crece exponencialmente en este punto (punto C). Conforme se sigue realizando el barrido de potencial la concentración de la especie en disolución disminuye cerca de la superficie del electrodo y como se realiza en condiciones de difusión pura, el aporte de masa por medio de difusión no alcanza a mantener una concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo porque la reacción de transferencia de electrones es mucho más rápida que la velocidad de difusión y ésta última es el paso determinante, por lo tanto la concentración de $[Fe^{(III)}(CN)_6]^{3-}$ se agota y es cuando la corriente llega a un máximo (punto D). Posteriormente, al pasar el máximo se sigue realizando el barrido de potencial, ahora en condiciones limitadas por difusión, la corriente disminuye debido a que no hay más compuesto que pueda llegar a la superficie del electrodo, en este punto la corriente es proporcional a t (Kissinger & Heineman, 2005).

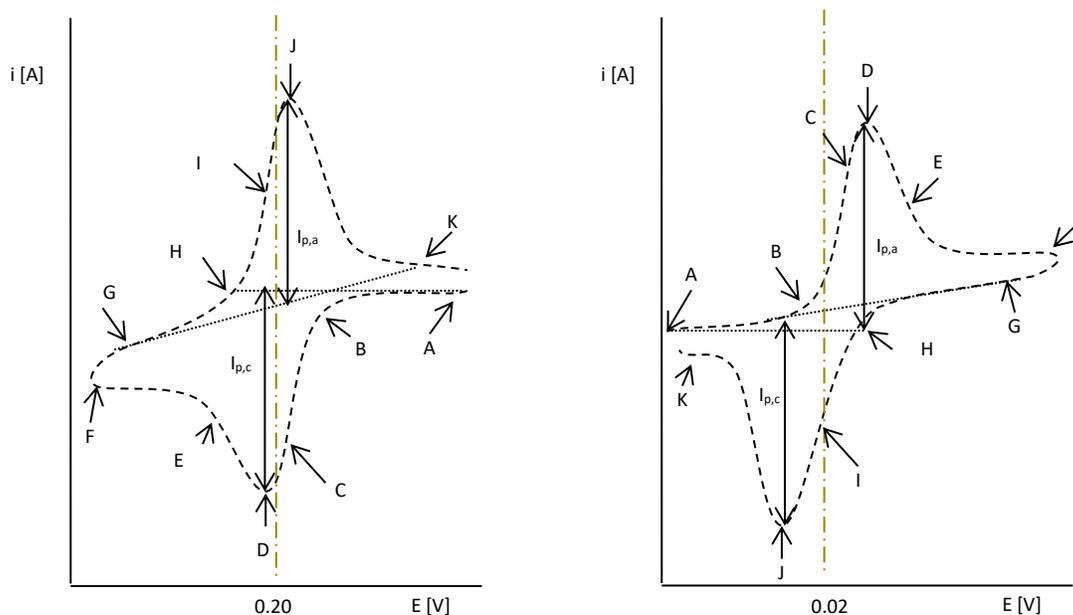


Figura 4.20 Izquierda: Voltamperograma cíclico de la reducción de $[Fe^{(III)}(CN)_6]^{3-}$, en medio acuoso a partir de una disolución de $K_3[Fe^{(III)}(CN)_6]$ 6 mmol L⁻¹ en KNO_3 1 mol L⁻¹. E vs. ECS, 50 mV s⁻¹. Derecha: Voltamperograma cíclico de la oxidación de ferroceno, Fc 1 mmol L⁻¹ en perclorato de tetrabutilamonio 0.1 mol L⁻¹, en acetonitrilo. E vs. $Ag^0|AgCl_{(s)}$, 250 mV s⁻¹. Se utiliza ET de Pt en ambos casos.

La ventaja de la voltamperometría cíclica es el hecho de que se genera una cantidad significativa del producto cerca del electrodo al hacer el barrido de potencial de E_i a E_λ . Cuando el barrido de potencial se invierte de E_λ a E_i (punto F) la corriente sigue siendo catódica (punto G) porque está en valores en donde aún puede reducir a $Fe^{(III)}$, posteriormente se llega a valores en donde comienza la oxidación del $[Fe^{(II)}(CN)_6]^{4-}$, electrogenerado y que se encuentra aún en la interfase, produciendo el compuesto inicial

(punto H a punto I). La corriente se registra hasta que también llega a un máximo (punto J) y la corriente disminuye (punto K) conforme la cantidad de $\text{Fe}^{(II)}$ disminuye cerca del electrodo.

Un análisis sistemático permite explicar el ejemplo de la Figura 4.20 en medio no acuoso (derecha), la oxidación de ferroceno a ferricinio, toda vez que se trata de un sistema reversible.

4.3.6 Ecuaciones básicas en voltamperometría cíclica

La ecuación de Randles – Sevcik establece una proporcionalidad entre el perfil de la intensidad de corriente obtenida del barrido del primer ciclo, la concentración y la velocidad de barrido (Mabbott, 1983).

Ecuación 4.50

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} AD^{1/2} C v^{1/2}$$

Ecuación 4.51

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} AD^{1/2} C v^{1/2} \quad (@ 25 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Donde:

- i_p = intensidad de corriente de pico [A]
- n = número de electrones transferidos
- A = área superficial del electrodo [cm^2]
- D = coeficiente de difusión de la especie electroactiva [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
- C = concentración de la especie electroactiva [mol cm^{-3}]
- v = velocidad de barrido [V s^{-1}]

Para un sistema reversible la gráfica de $i_p = f(v^{1/2})$ presenta el perfil de una línea recta, cuya pendiente permite extraer información analítica importante, como el número de electrones intercambiados o el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Cuanto más rápida es la velocidad de barrido, mayor es la intensidad de corriente de pico, mientras el sistema continúe siendo reversible; sin embargo, si la especie electroactiva se está adsorbiendo en las inmediaciones del electrodo, la intensidad de corriente de pico es directamente proporcional a la velocidad de barrido en lugar de su raíz cuadrada.

Para especies irreversibles, la ecuación de Randles – Sevcik se modifica debido a la corrección de términos cinéticos; sin embargo, la corriente sigue mostrando una dependencia lineal con la concentración.

Ecuación 4.52

$$i_p = (2.99 \times 10^5) \alpha^{1/2} n AD^{1/2} C v^{1/2} \quad (@ 25 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Un criterio temprano para identificar la reversibilidad de un sistema consiste en realizar el cociente de las señales de corriente anódica y catódica para diversas concentraciones o diversas velocidades de barrido. Debe cumplirse que $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$ para una electrorreducción e $i_{p,c}/i_{p,a} = 1$ para una

electrooxidación, donde la corriente debida a la especie que se genera al electrodo se coloca en el numerador del cociente.

El potencial de media onda ($E_{1/2}$) se aproxima al valor del potencial normal condicional ($E^{0'}$) para un sistema reversible, de acuerdo con la siguiente relación:

Ecuación 4.53

$$E^{0'} \cong E_{1/2} = \frac{(E_{p,c} + E_{p,a})}{2}$$

La ecuación anterior se cumple, toda vez que los coeficientes de difusión de ambas especies sean similares y eliminen el término logarítmico de la ecuación siguiente,

Ecuación 4.54

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \right)$$

Los sistemas reversibles que son lo suficientemente rápidos como para mantener las concentraciones de reactivo y producto al electrodo muestran un comportamiento típico, pues el potencial donde se manifiestan los picos anódico y catódico presenta una diferencia constante.

Ecuación 4.55

$$\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{57.0 \text{ mV}}{n} \quad (@ 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Los argumentos anteriores permiten calcular el término voltamperométrico $E_{p/2}$ (potencial de medio pico) para un sistema reversible, que indica una mejor estimación del punto medio entre los picos de un voltamperograma (el valor de potencial correspondiente para $i_{p/2}$) (Evans et al., 1983). En la Ecuación 4.56 el signo positivo se toma para un proceso de oxidación, mientras que el signo negativo para una reducción.

Ecuación 4.56

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm 1.09 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} \pm \frac{28.0 \text{ mV}}{n} \quad (@ 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Para un sistema reversible E_p es independiente de la velocidad de barrido

Por otro lado, los sistemas irreversibles dependen de la velocidad de barrido. La siguiente relación es importante pues involucra estos dos términos, $E^{0'}$ y v (Bard & Faulkner, 2000).

Ecuación 4.57

$$E_{p,c} = E^{0'} - \frac{RT}{Fn} \left[0.780 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right]$$

Las variables descritas en la Ecuación 4.57 ya han sido definidas. Para un sistema electroquímico irreversible la gráfica de $E_p = f(\ln v)$, para el pico anódico o catódico, genera una línea recta cuya ordenada al origen se ajusta a $E^{0'}$. La recta presenta una pendiente de $\frac{1.15RT}{\alpha n}$ ó $\frac{30 \text{ mV}}{\alpha n}$ a 25°C por cada incremento de 10 en la velocidad de barrido. En estos casos el potencial de pico es una variable que no depende de la concentración del analito. Para definir el $E_{p,a}$, la función anterior toma los mismos términos, pero los sumandos cambian de signo (a excepción del $E^{0'}$).

Un criterio rápido para determinar α se basa en la diferencia entre el potencial de pico (E_p) y el potencial a la mitad de la altura de pico ($E_{p/2}$).

Ecuación 4.58

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{1.857RT}{\alpha nF} = \frac{47.7 \text{ mV}}{\alpha n} \quad (@ 25^\circ \text{C})$$

Existen tratamientos formales para el análisis de las curvas $i - E$ para sistemas irreversibles; sin embargo, los reportes presentan tratamientos de datos inconvenientes y tediosos (Demars & Shain, 1959).

Finalmente, se ha reportado una metodología que permite evaluar el valor de la k^0 sin la necesidad de tener en disolución el par conjugado redox en cuestión. Este método precisa del cálculo del parámetro cinético $\Psi = k^0 \left[\frac{\pi D n v F}{RT} \right]^{-1/2}$. De acuerdo con el valor de separaciones de picos, se pueden evaluar alguna de las dos funciones siguientes (Lavagnini et al., 2004; Nicholson, 1965).

Ecuación 4.59

$$\Psi = \frac{-0.6288 + 0.0021 X}{1 - 0.017 X}$$

Ecuación 4.60

$$\Psi = 2.81 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} e^{\left[\left(\frac{\alpha^2 F}{RT} \right) n \Delta E_p \right]}$$

Una gráfica de $\Psi = f \left(\left[\frac{\pi D n v F}{RT} \right]^{-1/2} \right)$, determinada a diferentes velocidades de barrido, debe producir una línea recta con pendiente k^0 .

4.3.7 Criterios de reversibilidad, irreversibilidad y cuasirreversibilidad en un sistema redox

Matsuda y Ayabe acuñaron el término cuasirreversible para las reacciones que muestran limitaciones cinéticas de electrotransferencia, donde la reacción inversa debe ser considerada. Este es el primer tratamiento de dichos sistemas para un solo paso monoeléctrico (Matsuda & Ayabe, 1955).

Se define el parámetro Λ (de carácter adimensional) que define la forma del pico y de varios parámetros de pico.

Ecuación 4.61

$$\Lambda = \frac{k^\circ}{(D_{Ox}^{1-\alpha} D_{Red}^\alpha f v)^{1/2}}$$

Sí $D_{Ox} \cong D_{Red}$ la ecuación anterior se reduce:

Ecuación 4.62

$$\Lambda = \frac{k^\circ}{(D f v)^{1/2}}$$

Los autores proponen las siguientes zonas límite para voltamperometría de barrido lineal.

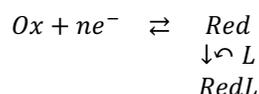
Tabla 4.1 Criterios de reversibilidad para sistemas electroquímicos, según Matsuda y Ayabe

Cualidad del sistema	Criterio sobre Λ	Criterio sobre k°
Reversible	$\Lambda \geq 15$	$k^\circ [cm s^{-1}] \geq 0.3 v^{1/2}$
Cuasirreversible	$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$	$0.3 v^{1/2} \geq k^\circ [cm s^{-1}] \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$
Totalmente irreversible	$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$	$k^\circ [cm s^{-1}] \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$

De esta manera, un sistema puede mostrar un comportamiento reversible, cuasireversible o totalmente irreversible dependiendo del valor de Λ o, experimentalmente, de la velocidad de barrido empleada. La aparición de efectos cinéticos depende del tiempo ventana del experimento, que es esencialmente el tiempo necesario para recorrer la onda de voltamperometría de barrido lineal. A velocidades de barrido pequeñas (o tiempos largos) los sistemas muestran ondas reversibles; mientras que a grandes velocidades de barrido (o tiempos cortos) se observa un comportamiento totalmente irreversible.

4.3.8 Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción en voltamperometría cíclica

Una reacción química acoplada es una reacción química en la que uno de los pares redox participa en el proceso global que acompañan a un proceso electroquímico

Ecuación 4.63

En la Ecuación 4.63 se ilustra una reacción electroquímica reversible que aparece con un equilibrio de una reacción química acoplada irreversible donde *Red* reacciona con *L* (Mecanismo Electroquímico reversible – Químico irreversible, E_rC_i). En la literatura se pueden encontrar ejemplos que muestran las aplicaciones de la voltamperometría cíclica en el estudio de mecanismos de reacción, así como los perfiles ocasionados por las reacciones químicas acopladas.

En la Figura 4.21a se presenta el voltamperograma de un sistema reversible, donde la intensidad de picos $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$, independientemente de la velocidad de barrido de potencial. El voltamperograma de la Figura 4.21b muestra el perfil de una reacción química acoplada a la reacción electroquímica anterior. Se presenta la reducción de Ox al electrodo; sin embargo, al invertir el barrido de potencial no se observa señal alguna asociada: esto implica que algo le sucedió al producto. En efecto, éste reacciona con alguna especie presente en el medio por lo que el par redox ya no está presente. Así, al realizar el barrido de regreso al valor de potencial de inicio, no se observa señal alguna o se presenta muy separada de la primera señal ocasionando que el cociente $i_{p,a}/i_{p,c} < 1$. Para deducir el posible mecanismo asociado, se utiliza el cociente de intensidad de corrientes de pico.

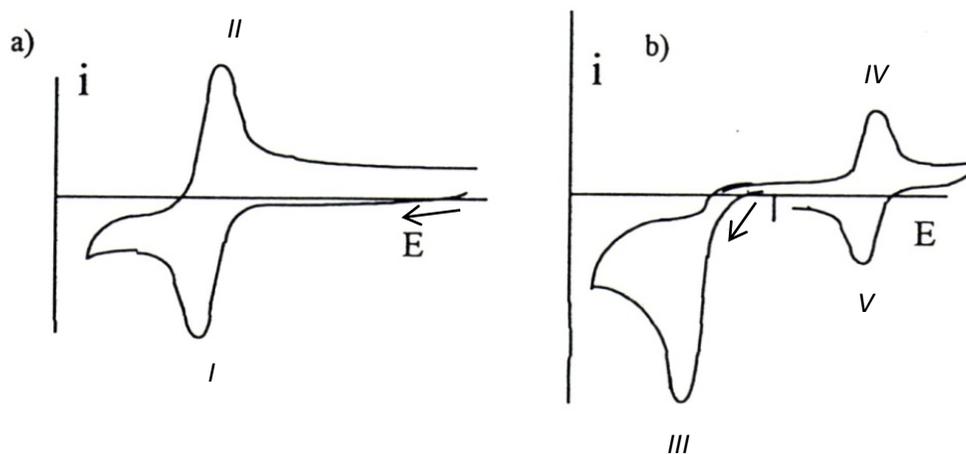
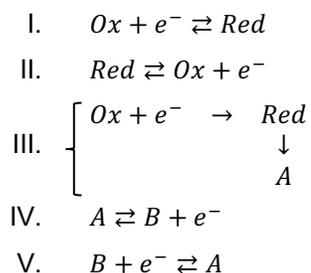


Figura 4.21 Voltamperograma de reducción de un compuesto Ox, **(a)** sin reacción química acoplada; **(b)** con reacción química acoplada.

Las reacciones que acontecen son:



La Figura 4.21 muestra cómo la presencia de la reacción química acoplada modifica el voltamperograma de reducción. En conclusión, el producto A es electroactivo y presenta una señal reversible.

Se han reportado diversas funciones con una serie de variaciones típicas que ayudan a determinar el tipo de mecanismo electroquímico que se presenta considerando las reacciones químicas acopladas que acontecen. Muchas de estas funciones se engloban en los denominados parámetros de Nicholson and Shain (Nicholson & Shain, 1964, 1965). En la Figura 4.22 se presentan los perfiles que puede adoptar la función $i_{p,a}/i_{p,c}$ de acuerdo con el tipo de reacción química acoplada que interviene (Mabbott, 1983).

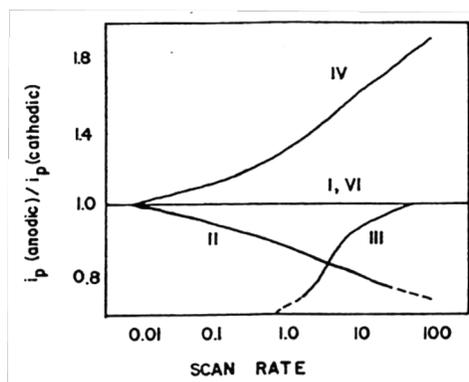


Figura 4.22 Cociente de corrientes de pico anódico a catódico como una función de la velocidad de barrido de potencial para varios mecanismos electroquímicos.

De manera complementaria, la variación de la diferencia del cociente del potencial de medio pico entre la diferencia del logaritmo de la velocidad de barrido en función de la velocidad de barrido, permite determinar el tipo de mecanismo electroquímico que acontece. Este criterio es útil en los casos en que las reacciones químicas acopladas no permitan la identificación plena del pico, pero sí de $E_{p/2}$. El perfil de la Figura 4.23 toma en cuenta dos límites (superior e inferior) en función del número de electrones intercambiados por el sistema en estudio.

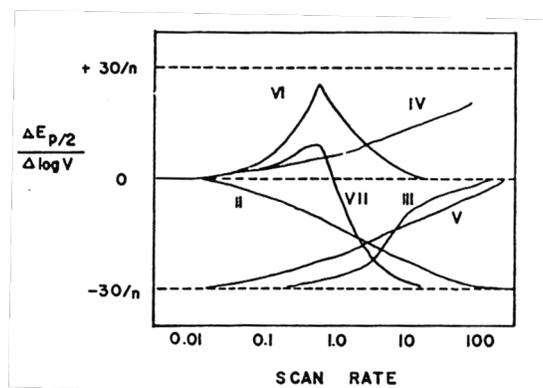


Figura 4.23 Velocidad de cambio de potencial como una función de la velocidad de barrido para varios mecanismos al electrodo.

Por otro lado, la función de corriente, $\Psi(E)$, es proporcional a la corriente de pico. Se expresa:

Ecuación 4.64

$$\Psi(E) = \frac{i_p}{FAD^{1/2}Cf^{1/2}v^{1/2}}$$

Donde i_p representa la corriente de pico observada y el denominador corresponde al valor de corriente al evaluar los parámetros marcados (los mismos que aparecen en la Ecuación 4.51) (Pingarrón-Carrazón & Sánchez-Batanero, 2003). Experimentalmente la función de corriente es muy fácil de obtener, pues todos los parámetros son constantes para una especie electroactiva dada, en un medio definido, bajo el mismo electrodo y a la misma concentración, por lo que basta con representar $\frac{i_p}{v^{1/2}} = f(v)$. En la Figura 4.24 se presenta el perfil de la función.

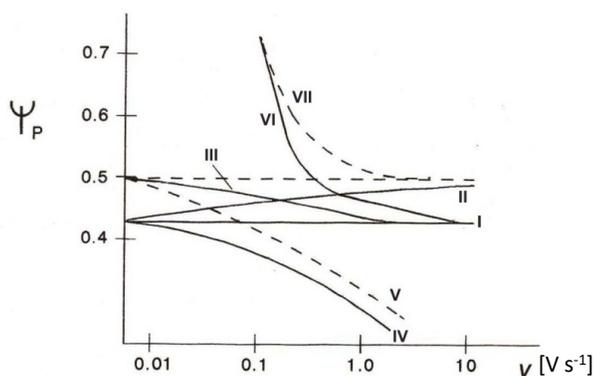
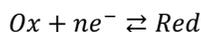


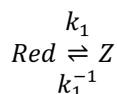
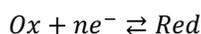
Figura 4.24 Influencia de la velocidad de barrido sobre la función de corriente para varios procesos electroquímicos con reacciones químicas acopladas.

Los mecanismos electroquímicos que involucran reacciones químicas acopladas de acuerdo con los perfiles anteriores (Figura 4.22, Figura 4.23 y Figura 4.24) son:

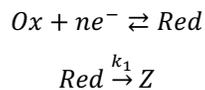
- I. Transferencia de electrón reversible sin complicaciones químicas. Mecanismo E_r.

Ecuación 4.65

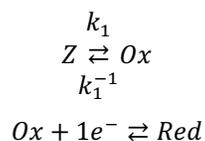
- II. Transferencia de electrón reversible seguida por una reacción química reversible. Mecanismo E_rC_r.

Ecuación 4.66

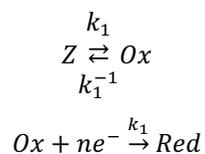
- III. Transferencia de electrón reversible seguida por una reacción química irreversible.
Mecanismo E.Ci.

Ecuación 4.67

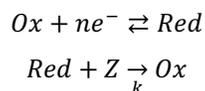
- IV. Reacción química reversible seguida por una transferencia de electrón reversible.
Mecanismo C.Er.

Ecuación 4.68

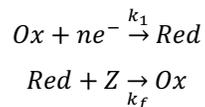
- V. Reacción química reversible seguida por una transferencia de electrón irreversible.
Mecanismo C.Ei

Ecuación 4.69

- VI. Transferencia de electrón reversible seguida por una regeneración irreversible del analito inicial. Regeneración catalítica.

Ecuación 4.70

- VII. Transferencia de electrón irreversible seguida por una regeneración irreversible del analito inicial.

Ecuación 4.71

- VIII. Transferencia múltiple de electrones con intervención de reacciones químicas. Mecanismo ECE

Ecuación 4.72

Es importante señalar que las descripciones anteriores y los modelos presentados en este apartado son válidos para el proceso de reducción tal cual, y requieren una adecuación inversa para el proceso de oxidación.

4.3.9 Voltamperometría diferencial de pulsos

En esta técnica no se utiliza un barrido lineal de potencial. En lugar de ello, se aplica una rampa de potencial con las siguientes características:

- I. La aplicación de un potencial constante durante un intervalo de tiempo relativamente amplio ($0.5 \leq t [s] \leq 4.0$).
- II. Después de este tiempo, se impone un nuevo pulso de potencial ($10 \leq E [mV] \leq 100$) superior al anterior por un intervalo de tiempo muy pequeño ($5 \leq t [ms] \leq 100$).
- III. Al término de este tiempo se regresa a un potencial superior al de inicio para comenzar otro nuevo ciclo.

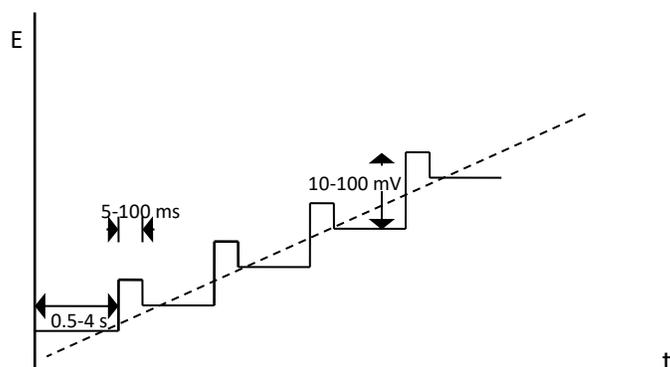


Figura 4.25 Programa de perturbación aplicado en voltamperometría diferencial de pulsos.

En la Figura 4.25 se muestra la rampa de potencial aplicada para esta técnica con respecto a la línea de avance de potencial.

La disminución de la línea base en el voltamperograma se entiende como el resultado de las diferentes velocidades de respuesta entre la corriente capacitiva y la farádica con respecto al potencial aplicado. Cuando un potencial base es mucho menor al requerido para que se lleve a cabo la reacción electroquímica, la electrólisis presente es despreciable, por lo que la corriente obtenida es prácticamente debida a la carga de la doble capa. Después de un tiempo, τ' , el potencial es cambiado bruscamente a un valor E , mayor al anterior (en cuanto corresponda a la reacción de interés), lo cual provoca que tanto la corriente capacitiva como la faradaica aumenten; sin embargo, durante el tiempo que dura el pulso, la corriente no faradaica disminuye de forma muy rápida en comparación con la corriente debida a la reacción electroquímica. Esto provoca que en las cercanías del fin del pulso la mayor parte de la corriente obtenida sea casi exclusiva al aporte farádico. En consecuencia, se hace la diferencia entre la corriente observada

justo antes del pulso y aquella justo antes de que termine el aporte de la corriente capacitiva. En la Figura 4.26 se presentan los procesos descritos.

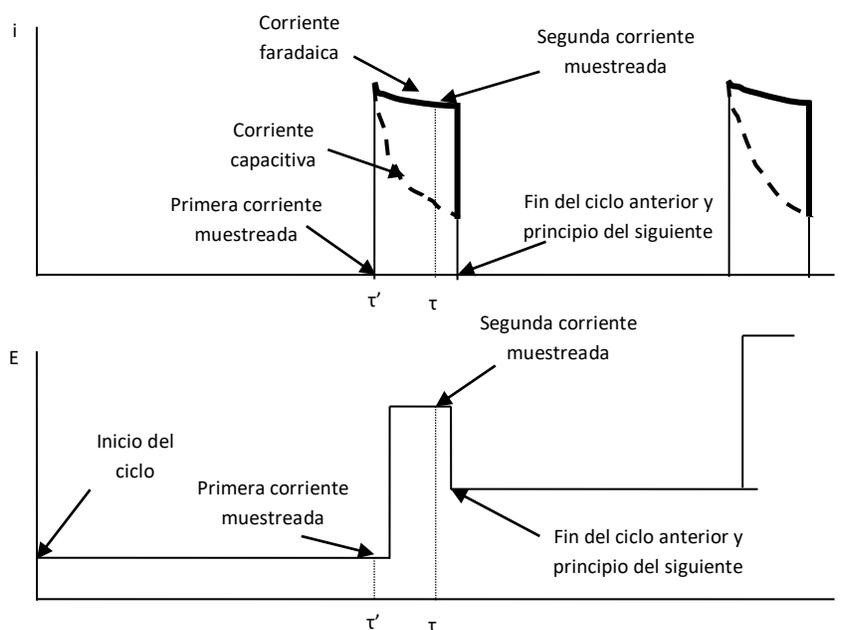


Figura 4.26 Eventos en un ciclo durante el experimento de voltamperometría diferencial de pulsos.

La respuesta obtenida es un gráfico $\Delta i = f(E)$, en donde se observan tres zonas principales que se asocian a diferentes etapas en la reacción electroquímica:

1. Cuando el potencial aplicado es muy inferior al $E^{0'}$ de la reacción electroquímica al igual que el pulso de potencial aplicado, como consecuencia de esto no se genera un aumento considerable en la corriente.
2. Cuando el potencial aplicado se encuentra alrededor de $E^{0'}$, el pulso de potencial sí favorece la reacción electroquímica por lo que se genera un brusco aumento del valor absoluto de la corriente.
3. Una vez que se llega a valores de potencial donde la reacción electroquímica se lleva a cabo en su máxima velocidad, la corriente generada es prácticamente constante a cualquier potencial, por lo que en el Δi se presenta un valor constante y cercano a cero.

En la Figura 4.27 se muestra un registro típico obtenido por esta técnica:

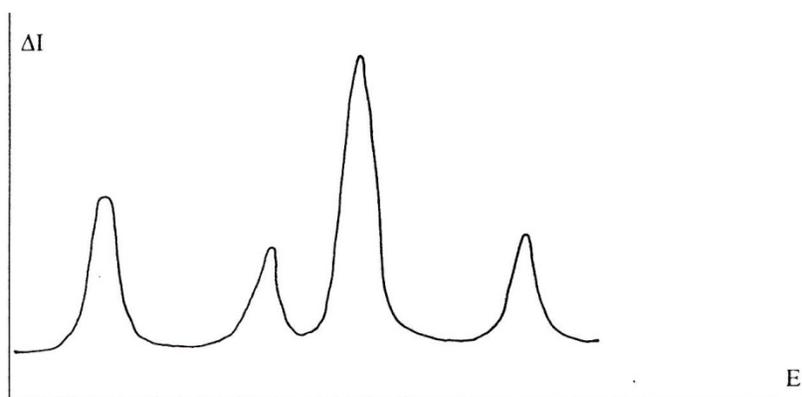


Figura 4.27 Señales obtenidas por la técnica de barrido de potencial diferencial de pulsos. En el ejemplo, aparece el voltamperograma para cuatro analitos electroactivos.

La expresión teórica de la diferencia de corrientes considerando que el potencial base impuesto a diferentes tiempos es $E + \Delta E$, donde ΔE es la altura de pulso es:

Ecuación 4.73

$$|\delta i| = \frac{nFAD_{ox}^{1/2}C_{ox}}{\pi^{1/2}(\tau - \tau')^{1/2}} \left(\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right)$$

Donde:

- n = número de electrones transferidos
- A = área superficial del electrodo [cm^2]
- D_{ox} = coeficiente de difusión de la especie electroactiva [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
- C_{ox} = concentración de la especie electroactiva [mol cm^{-3}]
- τ = tiempo de la segunda corriente muestreada por pulso [s]
- τ' = tiempo de la primera corriente muestreada por pulso [s]
- F = constante de Faraday
- $\sigma = e^{\frac{nF}{RT}(\frac{\Delta E}{2})}$

En la Ecuación 4.73 el cociente $\frac{1-\sigma}{1+\sigma}$ decrece monótonamente cuando disminuye $|\Delta E|$ y es cero cuando $\Delta E = 0$. Cuando ΔE es negativo, δi es positiva (o anódica) y viceversa (Bard & Faulkner, 2000).

El potencial de pico E_p se utiliza para identificar a los analitos y el ancho del pico a la mitad de la altura, $W_{1/2}$, se relaciona con el número de electrones intercambiados:

Ecuación 4.74

$$W_{1/2} = \frac{3.52 RT}{nF}$$

Esta ecuación no funciona para los sistemas irreversibles, que tienden a ensanchar sus picos, perdiendo sensibilidad y resolución (Wang, 2000); sin embargo, esta técnica nos permite realizar la cuantificación de analitos en órdenes de magnitud menores a los que permitirían otras técnicas electroanalíticas.

Capítulo 5 Bibliografía

*“En la ciencia, como en la vida, el
fruto viene siempre después del
amor.”*

Santiago Ramón y Cajal

Médico Español

(1852-1934)

5.1 Bibliografía

Atkins, P. & Paula, J. de. (2014). *Physical Chemistry* (Ninth Edition). W. H. Freeman and Company. <http://golibgen.io/view.php?id=1414641>

Baeza, A. (2011). *Química Analítica. Expresión Gráfica de las reacciones químicas*. S y G.

Baeza, A. & García-Mendoza, A. (2021). *Química Analítica I-II-III. Principios y operaciones analíticas*. Cruz Ulloa Alejandro (978-607-99579).

Baldelli, S. (2008). Surface Structure at the Ionic Liquid– Electrified Metal Interface. *Accounts of Chemical Research*, 41(3), 421–431. <https://doi.org/10.1021/ar700185h>

Bandura, A. V. & N, L. S. (2006). The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(1), 15–30. <https://doi.org/10.1063/1.1928231>

Bard, A. J. & Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical Methods*. Wiley.

Bond, A. M., Compton, R. G., Fiedler, D. A., Inzelt, G., Kahlert, H., Komorsky-Lovrič, š., Lohse, H., Lovrič, M., Marken, F., Neudeck, A., Retter, U., Scholz, F. & Stojek, Z. (2009). *Electroanalytical Methods* (F. Scholz, Ed.; 2nd edition). Springer. <http://library.lol/main/9D15B8E76FB88030D73BBEE0C7649607>

Bott, A. W. (2000). Controlled Current Techniques. *Current Separations*, 18(4), 125–127.

Butler, J. N. & Cogley, D. R. (1998). *Ionic Equilibrium. Solubility and pH Calculations*. Wiley Interscience.

Castellan, G. W. (1983). *Physical Chemistry* (Third Edition). <http://golibgen.io/view.php?id=463251>

Catenaccio, A., Daruich, Y. & Magallanes, C. (2003). Temperature dependence of the permittivity of water. *Chemical Physics Letters*, 367, 669–671.

Charlot, G. & Trémillon, B. (1969). *Chemical Reactions in Solvents and Melts* (D. Harvey, Trans.; First). Pergamon Press. <http://dl140.zlibcdn.com/download/book/2275649?token=867269fcc449ebe2eddafb93cf9353e9>

Compton, R. G., Laborda, E. & Ward, K. R. (2014). *Understanding voltammetry: simulation of electrode processes*. Imperial College Press.

Coury, L. (1999). Conductance Measurements Part 1: Theory. *Current Separations*, 18(3), 91–96.

Delahay, P. & Mamantov, G. (1955). Voltammetry at Constant Current. Review of Theoretical Principles. *Analytical Chemistry*, 27(4), 478–483.

Demars, R. D. & Shain, I. (1959). Voltammetry with Linearly Varying Potential - Case of Irreversible Waves at Spherical Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 81(11), 2654–2659.

Devanathan, M. A. V. & Canagaratna, S. G. (1963). The components of charge in the electrical double layer. *Electrochimica Acta*, 8, 77–85.

Domínguez, V. C., McDonald, C. R., Johnson, M., Schunk, D., Kreuter, R., Sykes, D., Wigton, B. T. & Chohan, B. S. (2010). The Characterization of a Custom-Built Coulometric Karl Fischer Titration Apparatus. *Journal of Chemical Education*, 87(9), 987–991. <https://doi.org/10.1021/ed9000156>

Drenser, S., Walkner, S., Mardare, C. C. & Hassel, A. W. (2014). On the pH-sensing properties of differently prepared tungsten oxide films. *Physica Status Solidi A*, 211(6), 1340–1345. <https://doi.org/10.1002/pssa.201330376>

Evans, D. H., O'Connell, K. M., Petersen, R. A. & Kelly, M. J. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(4), 290. <https://doi.org/10.1021/ed060p290>

Fegley, B. (2013). *Practical Chemical Thermodynamics for Geoscientists*. Elsevier.

Fogg, A. G. & Wang, J. (1999). Terminology and Convention for Electrochemical Stripping Analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 71(5), 891–897. <https://doi.org/10.1351/pac199971050891>

García-Mendoza, A., Baeza, A. & Vierna, L. (2013). Microscale Analytical Potentiometry: Experimental Teaching with Locally Produced Low-Cost Instrumentation. *Journal of Modern Education Review*, 3(5), 407–415.

García-Mendoza, A., Santiago-Zárate, A. de & Baeza, A. (2015). *Minimal instrumentation electroanalytical experimental approach*.

Harris, D. C. (2007). *Quantitative Chemical Analysis* (Seventh Edition). <https://www.google.com/>

Huheey, J. E., Keiter, R. & Keiter, E. A. (2022). *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität* (4., völlig neu bearb. Aufl). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110925623>

Inzelt, G., Lewenstam, A. & Scholz, F. (2013). *Handbook of Reference Electrodes* (G. Inzelt, Andrzej Lewenstam, & F. Scholz, Eds.). Springer Science & Business Media.

Izutsu, K. (2002). *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Wiley-VCH.

Kissinger, P. T. & Heineman, W. R. (2005). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702–706.

Korostynska, O., Arshak, K., Gill, E. & Arshak, A. (2007). Review on State-of-the-art in Polymer Based pH Sensors. *Sensors*, 7, 3027–3042. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>

Koryta, J. & Štulík, K. (2009). *Ion-selective electrodes* (Second). Cambridge University Press. <http://download1.libgen.io/ads.php?md5=3356AF3B846EF5CD568BC36BC007D41C>

Lagowski, J. J. (1970). *The Chemistry of Nonaqueous Solvents - Volume III Acidic and Aprotic Solvents: Vol. III Inert, Aprotic and Acidic Solvents* (J. J. Lagowski, Ed.). Academic Press Inc.

Lagowski, J. J. (1976). *The Chemistry of Nonaqueous Solvents - Volume IV Solution Phenomena and Aprotic Solvents: Vol. IV Solution Phenomena and Aprotic Solvents* (J. J. Lagowski, Ed.). Academic Press Inc.

Lavagnini, I., Antiochia, R. & Magno, F. (2004). An Extended Method for the Practical Evaluation of the Standard Rate Constant from Cyclic Voltammetric Data. *Electroanalysis*, 16(6), 505–506. <https://doi.org/10.1002/elan.200302851>

Lillard, R. S., Kanner, G. S. & Butt, D. P. (1998). The nature of oxide films on tungsten in acidic and alkaline solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(8), 2718–2725.

Mabbott, G. A. (1983). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 697–702.

Maloy, J. T. (1983). Factors affecting the shape of current-potential curves. *Journal of Chemical Education*, 60(4), 285. <https://doi.org/10.1021/ed060p285>

Matsuda, H. & Ayabe, Y. Z. (1955). The theory of the cathode-ray polarography of Randles Sevcik. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 59, 494–503.

Mikhelson, K. N. (2013). *Ion-Selective Electrodes* (K. N. Mikhelson, Ed.; Vol. 81). Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36886-8>

Nicholson, R. S. (1965). Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry*, 37(11), 1351–1355.

Nicholson, R. S. & Shain, I. (1964). Theory of Stationary Electrode Polarography. *Analytical Chemistry*, 36(4), 706–723. <https://doi.org/10.1021/ac60210a007>

Nicholson, R. S. & Shain, I. (1965). Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfers. *Analytical Chemistry*, 37(2), 178–190.

Ohno, H. (2011). *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. (H. Ohno, Ed.; Second edition). John Wiley & Sons, Inc.

Ortiz, J. L., Delgado, J., Baeza, A., González, I., Sanabria, R. & Miranda, R. (1996). Control of the electrochemical reduction of horminone by pH imposition in acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 411, 103–107.

Pingarrón-Carrazón, J. M. & Sánchez-Batanero, P. (2003). *Química Electroanalítica*. Síntesis.

Riddick, J. A. (1952). Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents. *Analytical Chemistry*, 24(1), 41–46.

Sawyer, D. T., Heineman, W. R. & Beebe, J. M. (1984). *Chemistry Experiments for Instrumental Methods: Vol. XV*. Wiley.

Sillén, L. G. (1952). Redox diagrams. *Journal of Chemical Education*, 29(12), 600–608.

Souchay, P. (1971). *Química física - Termodinámica química* (D. J. Alejano, Trans.; 1rd ed). Toray-Masson, S.A.

Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry*. (J. L. Schnoor & A. Zehnder, Eds.; Third Edition). Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc. <http://dl157.zlibcdn.com/download/book/2717018?token=e0e1c7e6896b6abd7bfbfac5c22ebf335>

Trémillon, B. (1974). *Chemistry in non-aqueous solvents*. D. Reidel Publishing Company. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-2123-4>

Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. & Amemiya, S. (2000). Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851–2082.

Waddington, T. C. (1969). *Non-aqueous Solvents. Studies in modern chemistry*. Appleton-Century-Crofts, Inc.

Wang, J. (2000). *Analytical electrochemistry 2ed - Wang.pdf* (Second Edition). Wiley-VCH.

White, S. H., Inman, D. & Jones, B. (1968). Complex-ions in molten salts. Iodo- and cyano-complexed of silver in molten LiCl + KCl (59 : 41 mole %). *Transactions of the Faraday Society*, 64(0), 2841–2851. <https://doi.org/10.1039/ff9686402841>

Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73–80. <https://doi.org/10.1039/b110838g>

Yamamoto, K., Shi, G., Zhou, T., Xu, F., Zhu, M., Liu, M., Kato, T., Jin, J.-Y. & Jin, L. (2003). Solid-state pH ultramicrosensor based on a tungstic oxide film fabricated on a tungsten nanoelectrode and its application to the study of endothelial cells. *Analytica Chimica Acta*, 480(1), 109–117. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(02\)01602-1](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(02)01602-1)

Zoski, C. G. (2006). *Handbook of Electrochemistry* (C. G. Zoski, Ed.).