



Química Analítica Instrumental I

Nota de clase 1: Introducción a la electroquímica analítica.

Dr. Alejandro Baeza

Los métodos electrométricos

La Química Analítica proporciona los elementos para diseñar dos grandes grupos de metodologías analíticas para realizar estudios sistemáticos (*análisis*) y determinar el *valor (cantidad, estructura o comportamiento)* de uno o más analitos en una muestra:

Análisis Químico
Análisis Físicoquímico

En el análisis químico se utilizan a las reacciones químicas y a las reacciones de distribución para efectuar la cuantificación o cualificación del analito (*valoraciones químicas*). Las reacciones químicas se vuelven entonces el elemento cuantificador central del método. Los métodos volumétricos, gravimétricos y las separaciones químicas son ejemplo de métodos de análisis químico *clásico*. Las operaciones analíticas asociadas a estos métodos son las titulaciones, las precipitaciones, las extracciones líquido-líquido, la adsorción iónica y otras.

En el análisis físicoquímico se utilizan *las interacciones energía-materia* para efectuar la cuantificación o cualificación del analito (*valoraciones instrumentales*). Toda vez que para llevar a cabo experimentalmente las interacciones energía-materia se requiere de instrumentación mas sofisticada que aquella usada en los métodos químicos, suele llamarse a los métodos físicoquímicos *métodos instrumentales* de análisis.

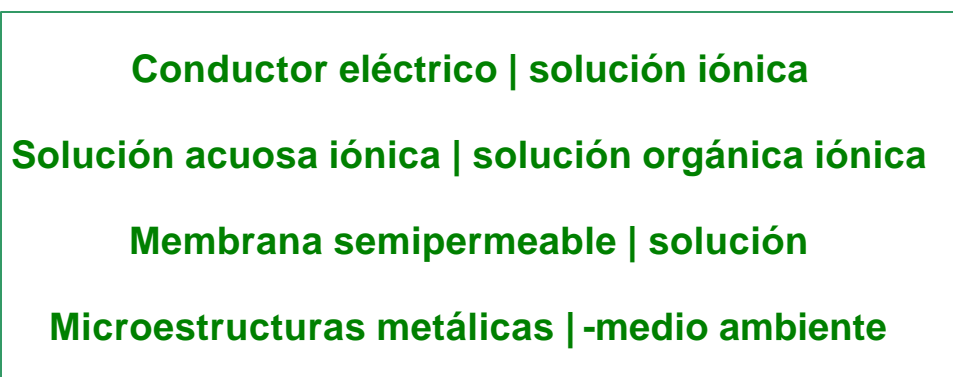
Estos métodos obedecen al esquema fenomenológico siguiente:



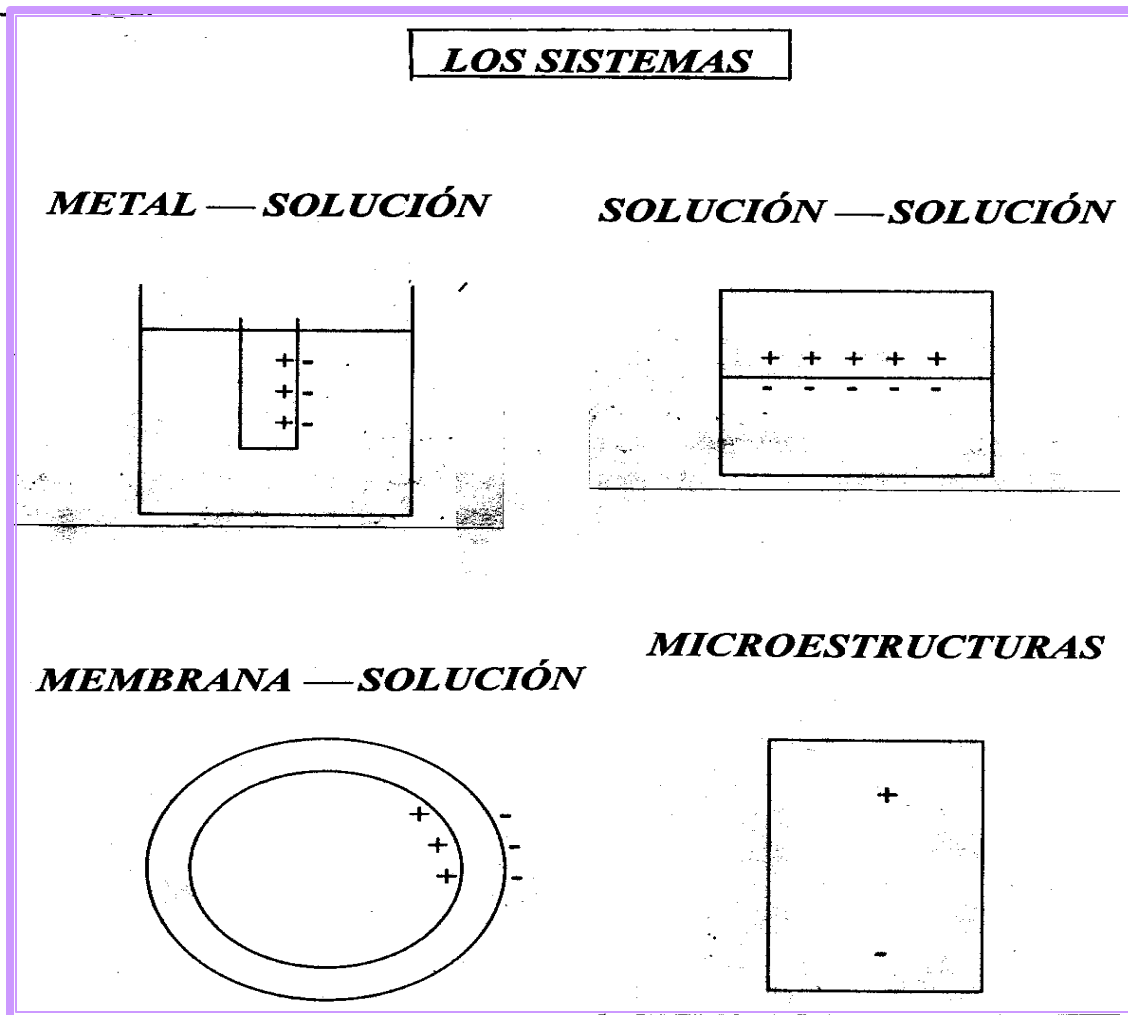
Si se perturba al sistema con energía electromagnética de algún tipo las respuestas analíticas generadas se estudian dentro de *los métodos ópticos de análisis*. Si es la energía eléctrica es la usada para perturbar al sistema, la respuestas analíticas se estudian dentro de *los métodos electrométricos de análisis*.

La reacción electroquímica

En la naturaleza pueden existir lugares en los cuales coexisten cargas *compartimentalizadas*, es decir confinadas en lugares específicos opuestos. Estas *zonas polarizadas* también pueden ser producidas experimentalmente al introducir elementos de perturbación. Es posible encontrar cuatro formas de estas zonas polarizadas todas ellas separadas por una frontera o *interface polarizada*:



Las siguientes figuras ilustran las estructuras mencionadas:



Además al poner en contacto dos fases iónicas puede formarse, de manera espontánea o inducida externamente, la interfase polarizada o *electrodo*. Esta operación constituye la base de la experimentación electroquímica.

De los electrodos anteriores el más conocido y utilizado en química analítica y sintética es aquel formado por el contacto de un conductor (metálico o no) con una disolución iónica comúnmente líquida. Sin embargo las ecuaciones fundamentales generadas para la interfase conductor-solución son válidas para los otros electrodos: interfase cargada líquida-líquida, membranas, incluyendo la celular, y a las microestructuras.

Una vez que tenemos localizada la interfase cargada o *electrodo* es posible definir a la reacción electroquímica como *la transformación de la materia por transferencia de carga interfacial*.

Esta transformación puede ser simplemente un cambio del potencial químico y electroquímico, y por ende en su reactividad, como en el caso de las reacciones electroquímicas que ocurren en las transferencias líquido-líquido cuando la especie cambia de estado de solvatación.

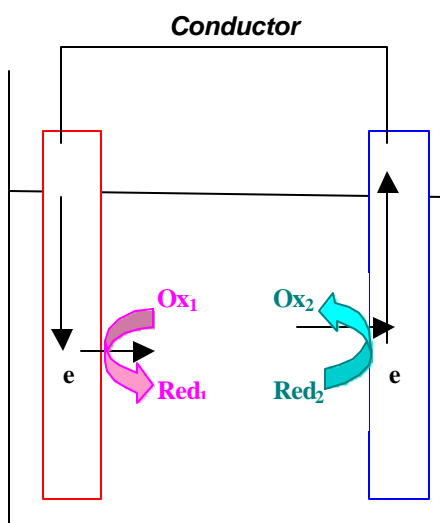
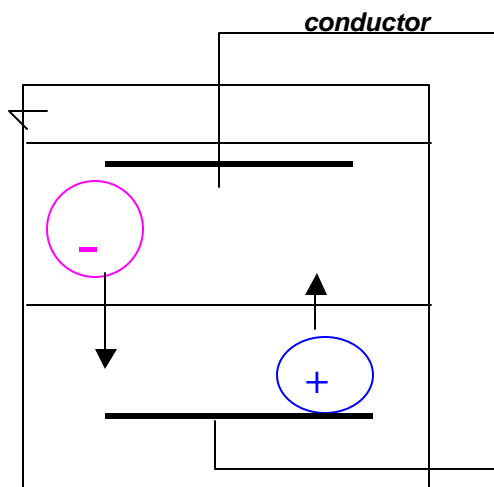
En efecto en el caso de los electrodos líquido-líquido o membranales los iones cruzan la interfase y la transferencia de carga se realiza por medio de la *migración iónica*. En estos casos las reacciones electroquímicas no involucran cambio de estado redox.

Cuando una especie química no puede traspasar la interfase entonces la transferencia de carga se lleva a cabo por transferencia de electrones provocando un cambio en el estado de oxidación de dicha especie. Se lleva a cabo en dicho electrodo una *reacción electroquímica redox*.

Esta transferencia requiere de dos electrodos toda vez que en uno de ellos la especie química deposita los electrones al conductor oxidándose y en el otro electrodo otra especie toma los electrones reduciéndose. El electrodo donde ocurre la electrooxidación se conoce como *ánodo* y el otro donde ocurre simultáneamente la electrorreducción se conoce como *cátodo*.

Las reacciones electroquímicas en microestructuras son únicas de los metales y son reacciones de transferencia de electrones por lo que ciertos puntos localizados del metal se oxidan y en otros puntos localizados ocurre la reducción de componentes del medio (agua, oxígeno) fenómeno conocido como *corrosión metálica electroquímica*.

En el siguiente esquema se muestran dos diferentes reacciones electroquímicas que ocurren en electrodos conductor-solución y en electrodos de interfase líquido-líquido:

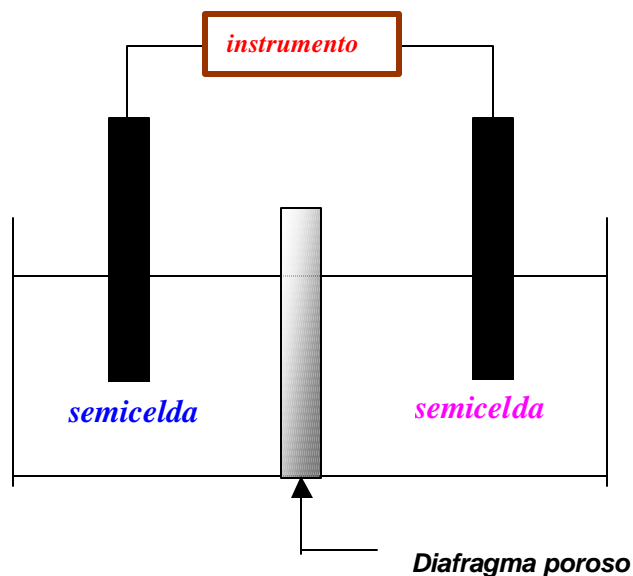
Interfases conductor-solucióninterfase líquida-líquida

La interfase conductor-solución y la interfase líquida-líquida mostradas arriba están conectadas a sistemas conductores si las reacciones electroquímicas ocurren espontáneamente (“pilas”) o bien conectadas a sistemas que “bombean electrones” (baterías o fuentes de poder) para forzar a que las reacciones electroquímicas ocurran.

Las celdas en las cuales las reacciones electroquímicas ocurren de manera espontánea se conocen como *celdas galvánicas* y aquellas que no ocurren espontáneamente y necesitan energía eléctrica externa para llevarse a cabo se conocen como *celdas electrolíticas*.

Cabe mencionar que en los sistemas con dos electrodos conductor-solución de gran superficie es necesario *compartamentalizar* o separar las soluciones que conforman junto con los conductores a los electrodos para evitar que los reactivos generados en sendas interfases se mezclen y se contaminen. En el caso anterior se llama a cada electrodo aislado *semicelda* y al conjunto total *celda (galvánica o electrolítica)*.

Un arreglo con membrana separadora se muestra a continuación:



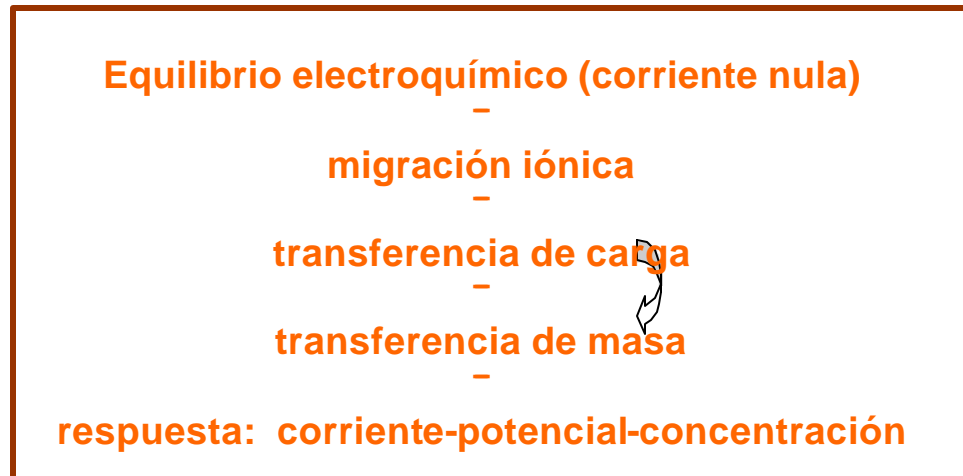
El instrumento al que se refiere la figura anterior corresponde a un *potenciómetro* para medir el voltaje producido en cualquier celda y a un *potenciostato* para “bombear” electrones en celdas electrolíticas.

Electroquímica Analítica

I/ Los electrodos.

Las celdas electroquímicas con electrodos de gran superficie y membranas separadoras son muy usadas en *Química Sintética* orgánica, inorgánica e industrial. En Química Analítica los electrodos son diseñados para operar en condiciones *controladas* que permitan predecir, explicar y reproducir las variables eléctricas involucradas en las reacciones electroquímicas por medio de modelos teóricos con ecuaciones matemáticas conocidas y sendas condiciones operatorias fijas.

Dependiendo del estado en que se encuentre la reacción electroquímica en estudio, se tendrá el tipo de diseño de la celda electroquímica a utilizar. En general las diferentes etapas de interés de las reacciones electroquímicas son, en orden fenomenológico (*en orden de aparición*), las siguientes:



En todos los casos por lo menos una de las interfases se mantiene *compartamentalizada* para garantizar que su composición sea constante y por ende su potencial. Dicha interfase o electrodo se conoce como electrodo de referencia (ER).

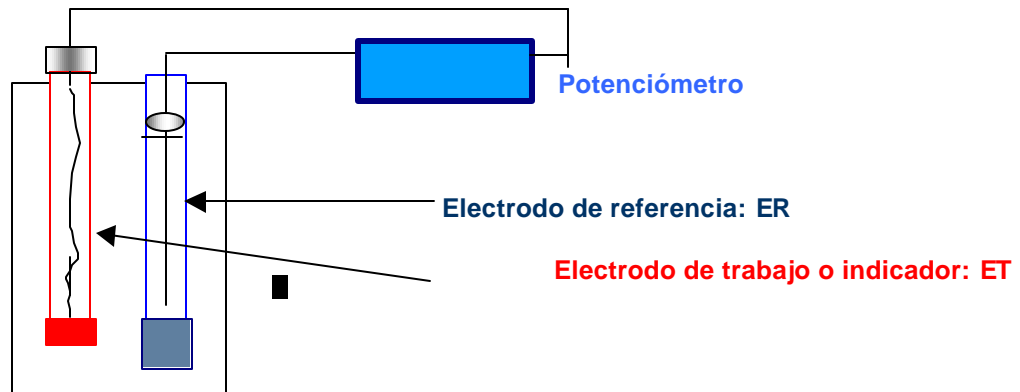
Por lo menos en una de las interfases se estudian los cambios de potencial o corriente de la reacción electroquímica de interés, esta interfase se conoce como electrodo indicador, sensor o electrodo de trabajo (ET).

Cuando hay transferencia de electrones es necesario el uso de un tercer electrodo o electrodo auxiliar (EA) para cerrar el circuito entre el electrodo de trabajo y este electrodo auxiliar.

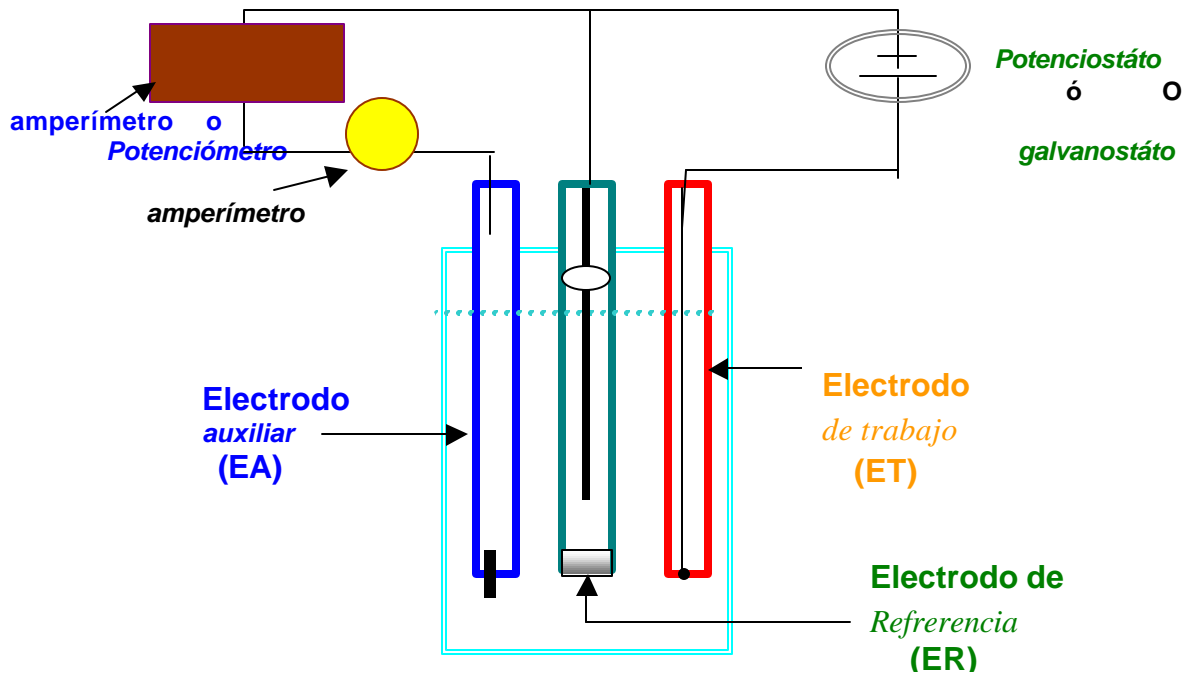
Los electrodos formados por interfases líquidas requieren la utilización de dos electrodos auxiliares (para imponer la perturbación) y dos de referencia para medir el potencial de la interfase.

En las figuras siguientes se ilustran sendos arreglos de electrodos para estudios electroanalíticos:

A) Sistema de dos electrodos para potenciometría a corriente nula:

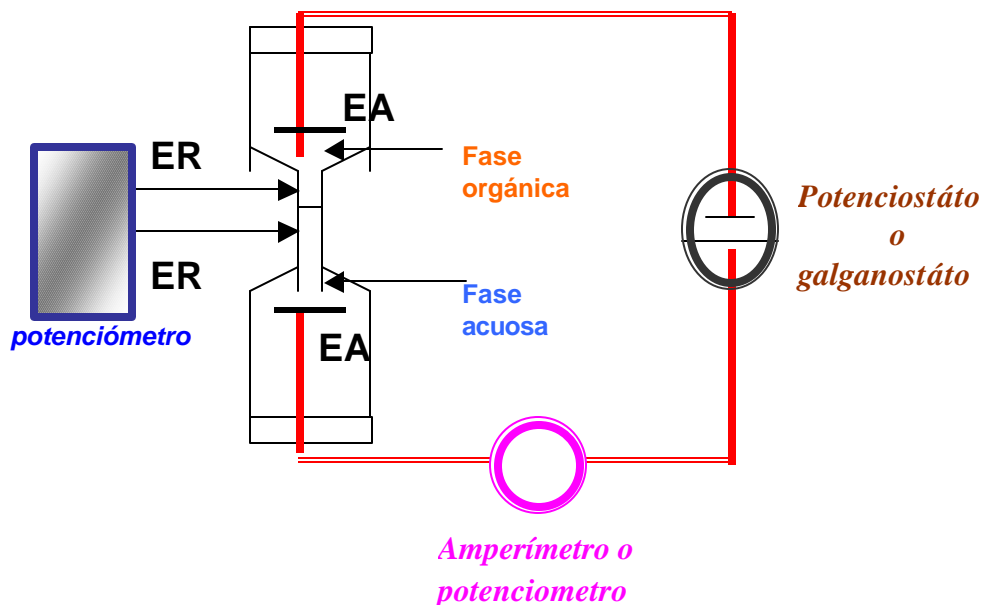


B) Sistema de tres electrodos:



Del esquema anterior se puede observar que el electrodo de trabajo presenta una superficie mucho menor que el electrodo auxiliar. El electrodo de referencia se compartimentaliza por medio de una membrana porosa.

C) Sistemas de 4 electrodos:



En cualquier arreglo de electrodos es posible *perturbar* eléctricamente por imposición de potencial o corriente a la interfase cargada, o electrodo, provocando una *respuesta* en forma de sendos cambios de corriente o potencial por las reacciones de transferencia de carga que ocurren en la interfase.

Existe una relación funcional entre el programa de perturbación, los cambios de concentración al electrodo y el patrón de respuesta provocado como consecuencias de estos cambios con el tiempo de imposición.

Los métodos electroanalíticos constituyen el conjunto de programas de perturbación y sus respectivos patrones de respuesta para obtener información analítica de medición, monitoreo o caracterización de un sistema químico.

