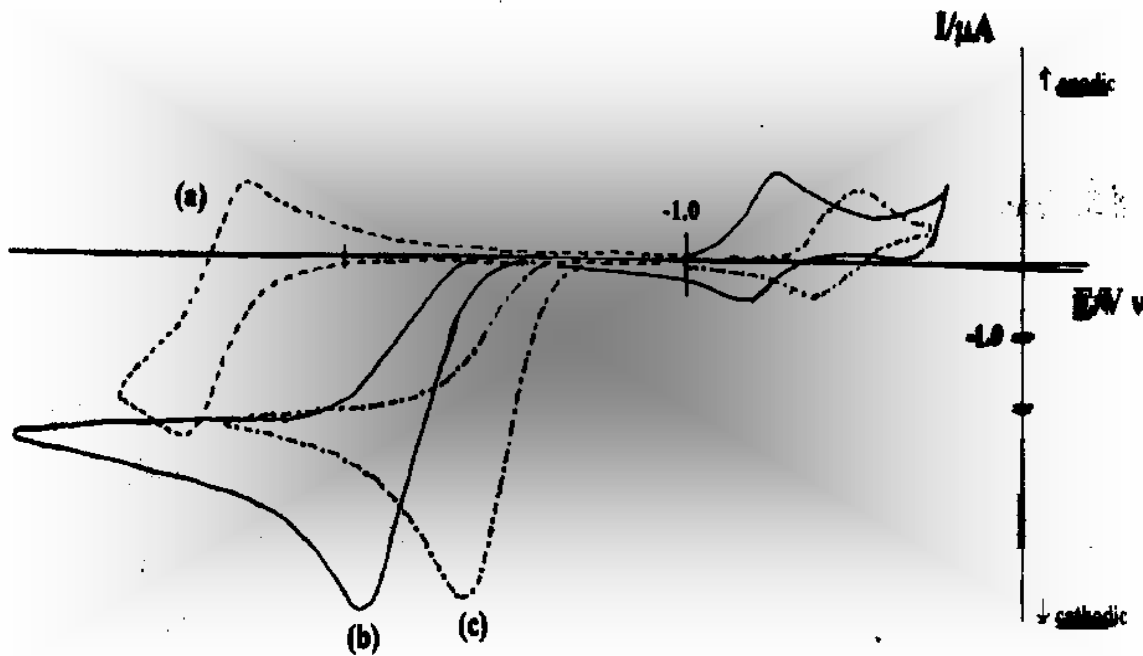




**FACULTAD DE QUÍMICA  
UNAM  
QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL  
I**



**Documento de Apoyo  
"Principios de Electroquímica Analítica"**

<http://mx.geoticias.com/electroquimika>

**Dr. Alejandro Baeza  
2004**

*Documento de apoyo,*

*Semestre 2001*

*Química Analítica Instrumental I*

*Jose Luis Ortiz Aparicio, Alejandro Baeza Reyes.*

### **Principios de electroanalítica.**

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”.

Los **procesos de reacción** son todo el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación de tipo eléctrico.

De los procesos de reacción **el evento principal es la reacción electroquímica** y la magnitud de su respuesta dependerá de la magnitud de los demás eventos que acompañan a la reacción electroquímica. Los demás eventos transcurren durante la imposición de la perturbación, y dependiendo del tiempo y la manera en que se mantiene ésta, unos eventos predominarán antes, después o durante la reacción electroquímica y al cesar la perturbación se alcanza un nuevo estado de equilibrio.

De acuerdo al tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestará (y el tipo de información que se obtendrá para caracterizar a las moléculas, las reacciones al electrodo, su concentración, etc.), si la perturbación es imponiendo una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis, si la perturbación que se impone es 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 se realizan las mediciones y éstas son:

- **potenciométrica**; es una técnica estática ( $i=0$ ), donde la información que se obtiene es debida al potencial de un electrodo indicador. Este potencial se establece en condiciones de equilibrio.
- **potenciostática o de potencial controlado**; en ésta técnica las condiciones no están en equilibrio, se basan en condiciones dinámicas y por lo tanto dependen del tiempo, **se provoca una perturbación**, y ésta provoca reacciones redox, una transferencia de electrones en el electrodo en el cual se impone el potencial. La respuesta que se obtiene debido a la transferencia de electrones es un aumento en la intensidad de corriente, este aumento dependerá de la velocidad de transferencia de electrones en la interfase metal-solución. Este tipo de técnicas se aplican a especies electroactivas; es decir, que puedan oxidarse y reducirse, en este caso sí hay reacción redox, pero ésta no es de carácter químico sino electroquímico. Algunas aplicaciones que tiene la electroquímica es para el estudio de mecanismos de reacción, determinación de la concentración de especies electroactivas, etc.

**Características fundamentales de la reacción electroquímica.**

La reacción electroquímica es una reacción de transferencia de electrones de un par redox a otro, y esto se logra por medio de conductores eléctricos. Las características que tienen este tipo de reacciones son las siguientes:

- **son reacciones en sistemas heterogéneos:** ocurren en una interfase metal disolución, donde la disolución puede ser acuosa, no acuosa, sal fundida, membranales, etc.
- **son reacciones fuera del equilibrio:** dependen del tiempo. Las concentraciones de las especies que participan cambian con el tiempo en las cercanías de la interfase.
- **son unidireccionales:** el intercambio de electrones va de una especie redox a otra, por medio de conductores, y fluyen del ánodo, donde una especie cede electrones (se oxida) al cátodo donde otra especie los recibe (se reduce).
- **son compartimentalizadas:** la interfase electrodo disolución 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 polímeros semipermeables. También se pueden usar microelectrodos y una gran separación entre los electrodos utilizando volúmenes grandes.

**Celdas electroquímicas**

Las celdas en las que interviene una corriente de electrólisis o faradaica se conocen como celdas galvánicas y electrolíticas. Una celda galvánica es aquella en la que la reacción electroquímica ocurre de manera espontánea en los electrodos cuando se conectan externamente por un conductor. La energía química se transforma en energía eléctrica.

Una celda electrolítica es aquella en donde la reacción electroquímica se lleva a cabo mediante la imposición externa de un voltaje más grande que el potencial reversible de la celda, este tipo de reacciones se emplean para llevar a cabo reacciones químicas por medio de energía eléctrica, tales como síntesis electrolítica, electro refinado, etc.

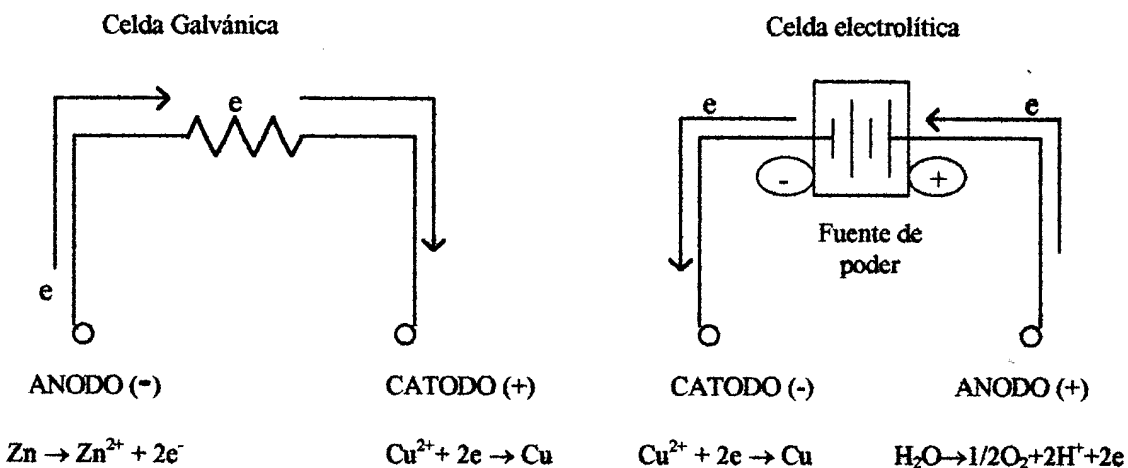


Figura 1.1. Diagramas esquemáticos de una celda galvánica y una celda electrolítica.

Los procesos que ocurren generalmente en el electrodo de trabajo cuando se impone un potencial, el cual es diferente el potencial de equilibrio del sistema, se muestran a continuación en la siguiente figura (fig. 1.4):

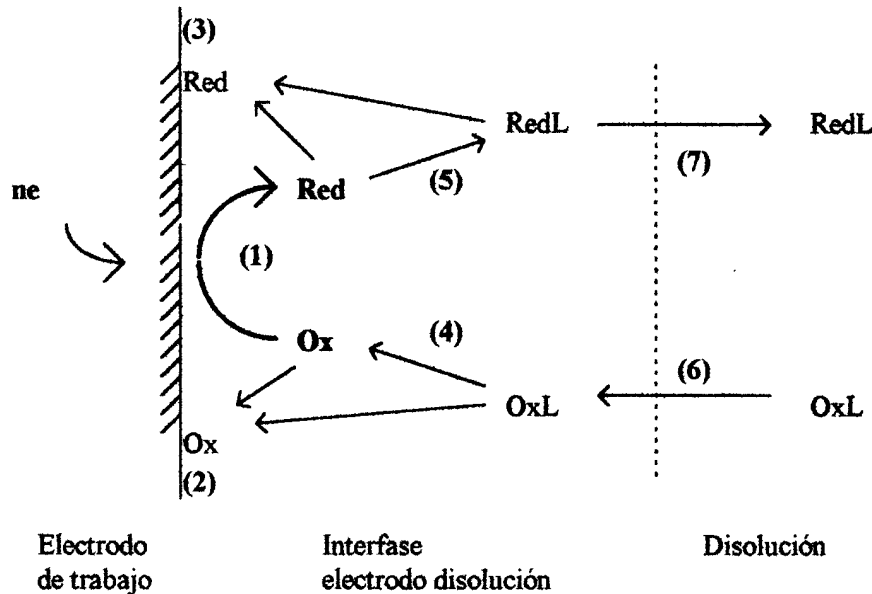
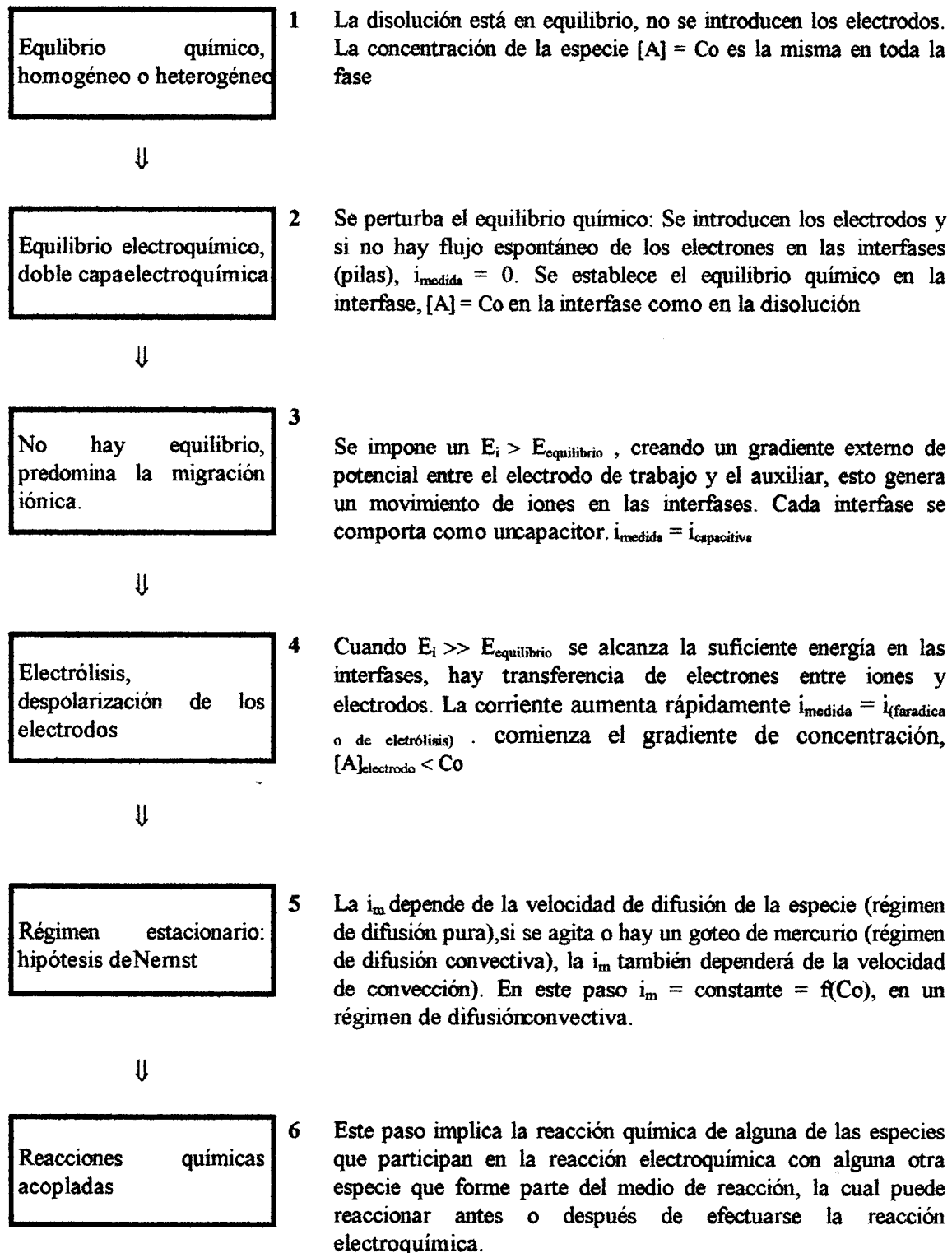


Figura 1.4. Procesos de reacción que ocurren al electrodo al imponer una diferencia de potencial diferente al potencial de equilibrio.

- (1.) reacción electroquímica, en este caso es la reducción de Ox:  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$
- (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 complejo formado por el oxidante y la partícula L en solución, antes de que se reduzca
- (5.) formación del complejo RedL (puede ser con cualquier otra partícula además de L) una vez producido el reductor al electrodo.
- (6.) transporte del oxidante complejojado del seno de la disolución a la interfase electrodo disolución
- (7.) transporte del reductor complejojado de la interfase al seno de la disolución.

Todos los eventos anteriores no necesariamente ocurren en el orden expuesto, si ocurren éstos se llevan a cabo simultáneamente, y tampoco ocurren todos los eventos, a excepción del transporte de masa y el intercambio de electrones, aunque se puede dar una explicación de los fenómenos que pueden ocurrir en general.

A continuación 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.

**Doble capa eléctrica.** (26,27, 28)

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos hay una polarización de éstos, donde se acumula carga en su superficie y como hay la 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, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo. Esta interfase se comporta como un capacitor. En la figura 1.5 se muestra este comportamiento.

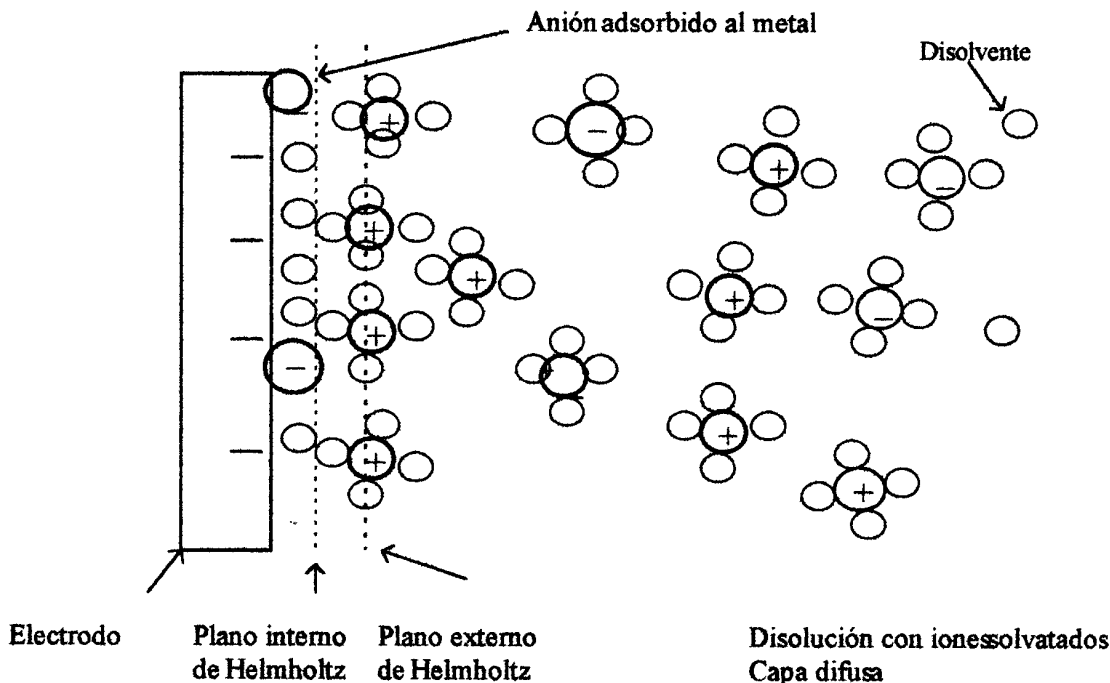


Figura 1.5. Representación esquemática de la doble capa eléctrica del modelo de Bockris , Devanathan y Muller.

Las especies iónicas pueden aproximarse a una distancia  $x$  del metal, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz. Se forma una capa de iones frente a la superficie polarizado del electrodo y este sistema toma el nombre de “doble capa eléctrica” (Helmholtz fué el primero en suponer su existencia), los iones pueden estar separados entre si por medio de moléculas de solvatación. Las especies iónicas pueden aproximarse una distancia  $x$  al metal, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz. El modelo de la doble capa de Helmholtz, el primer trabajo es de 1850, y 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. Pero 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 metal "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.

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

El modelo de Bockris, Devanathan y Muller involucra los dipolos del disolvente y los iones adsorbidos, los cationes están separados del metal por varias capas de disolvente, no solamente por las moléculas de solvatación. éste modelo puede explicar la adsorción de algunas moléculas orgánicas.

### Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa y de carga.

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 la diferencia de potencial no solamente se mide la que se impone entre los electrodos, se miden distintos aportes:

$$\Delta E_{\text{medido}} = (E_i + E_j + IR) - E_{\text{REF}}$$

donde  $E_i$  es el potencial que se impone mediante un potencióstato;  $E_j$  es el potencial de unión líquida, el cual se forma cuando dos fases iónicas separadas en forma semipermeable se ponen en contacto;  $IR$  se debe al aporte en el potencial a causa de la resistencia de todo el circuito (conductores, disolución, etc.) y  $E_{\text{REF}}$  es el potencial de un electrodo de referencia, donde la composición de éste es constante y conocida, su potencial no variará al menos de manera significativa. En la práctica los valores de  $IR$  y de  $E_j$  tienen valores muy pequeños si se usan membranas de separación adecuadas o si se usan microelectrodos y si se trabaja en presencia de sales iónicas concentradas para disminuir la resistencia de la disolución.

Cuando se registra la intensidad de corriente ésta también está constituida por diferentes aportes y éstos son:

$$i_{\text{medida}} = i_{\text{cap}} + i_{\text{faradaica}}$$

donde  $i_{\text{cap}}$  es la corriente capacitiva que aparece al formarse la doble capa eléctrica, y ésta siempre se forma. La  $i_{\text{faradaica}}$  es la corriente faradaica o de electrólisis, la cual es un indicativo de la velocidad de la reacción electroquímica. Esta 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 de el o los electrones, de las reacciones químicas acopladas que ocurren antes o después de la reacción electroquímica, de fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo, que puede ser del medio de reacción o del compuesto estudiado.

## Transporte de masa

Los modelos que describen el transporte de masa son los siguientes:

- **difusión:** es el movimiento espontáneo debido a un gradiente de concentración, la materia fluye de una región concentrada hacia otra de menor concentración para finalizar con una concentración homogénea.
- **convección:** aquí el transporte de materia se realiza por medios físicos, al agitar una disolución, al girar o vibrar el electrodo de trabajo, etc.
- **migración:** las especies con carga eléctrica son transportadas a través de un campo eléctrico, el cual se forma al imponer una diferencia de potencial.

todos éstos términos están involucrados en la ecuación de Nernst-Planck<sup>(26)</sup>

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

donde el flujo de materia está formado por los diferentes aportes, en primer lugar está el término de transporte por difusión donde  $\partial C(x,t)/\partial x$  es el gradiente de concentración a la distancia  $x$  y al tiempo  $t$ . En segundo lugar el transporte por migración debido al campo eléctrico  $\phi$ ,  $z$  y  $C$  son la carga y la concentración de la especie respectivamente. Por último se tiene la contribución convectiva, donde  $V(x,t)$  es la velocidad hidrodinámica en la dirección  $x$ ,  $F$  es la constante de Faraday,  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  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.

$$i = -nFAJ$$

$A$  es el área del electrodo.

Para relacionar el valor de corriente con la concentración de 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 el transporte por convección (utilizando una disolución sin agitar o bien agitando constantemente), bajo éstas condiciones el flujo de materia estará determinado por difusión.

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

por lo que en este caso la corriente registrada estará determinada por la difusión de la especie y será proporcional al gradiente de concentración de la especie electroactiva.

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



### Transferencia de carga.

El otro proceso de la reacción al electrodo incluye la etapa en la que la carga pasa a través de la interfase, este proceso se llama transferencia de carga. La velocidad de transferencia de carga para una reducción y una oxidación se muestran a continuación.

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

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

donde  $k^0$  es la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones;  $n$  es el número de electrones transferidos;  $T$  es la temperatura;  $F$  es la constante de Faraday;  $E^0$  es el potencial normal de la especie;  $E$  es el potencial aplicado;  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de electrones,  $C_{Ox}^s$  y  $C_{Red}^s$  son las concentraciones del oxidante y reductor respectivamente en la superficie del electrodo  $C_{Ox}^s$ .

Para conocer la corriente total se tienen que tomar las contribuciones de corriente catódica y anódica mediante la siguiente ecuación:

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

donde se puede obtener finalmente una relación de i-E desde un punto de vista cinético para una reacción de transferencia de  $n$  electrones.

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

la cual es la ecuación de Eyring.

Si se tienen condiciones de equilibrio la intensidad de corriente total es cero, pues las velocidad de reducción se iguala a la velocidad de oxidación, y al despejar  $E$  que será el potencial en condiciones de equilibrio  $E_{eq}$  se obtiene la siguiente ecuación:

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

la cual es la ecuación de Nernst. Ésta ecuación sólo es válida en condiciones de equilibrio, esto es  $I_{total} = 0$ .

Si se despeja  $E^0$  de la ecuación de Nernst y se sustituye en la ecuación de Eyring se puede obtener lo siguiente:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta_t\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta_t\right) \right]$$

que es la ecuación de Butler-Volmer que describe la relación i-E para reacciones controladas por la velocidad de transferencia de carga. Donde  $\eta$  se llama sobretensión y es  $E_{eq} - E^0$  y el valor de  $I_0$  es la corriente de intercambio la cual se presenta cuando  $E_{eq} = E^0$  para una señal de corriente, anódica o catódica.

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

para valores de  $\eta = 0$ , el valor de la corriente total es cero cuando la concentración de Ox es igual a la de Red, en éste caso se habla de que las corrientes anódica (de oxidación) y catódica (de reducción) son iguales. Cuando las concentraciones de Ox y de Red 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.

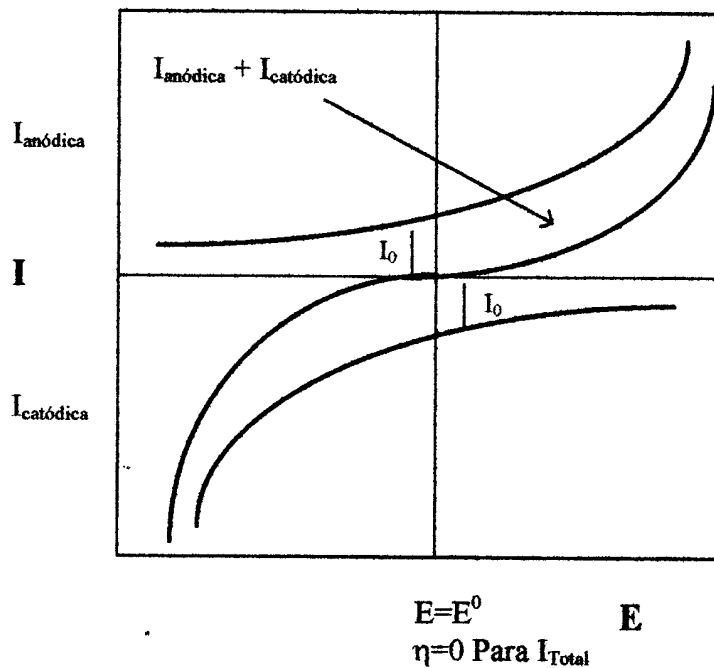


Fig 1.6. Relación de i-E desde un punto de vista cinético para una reacción de transferencia de n electrones.

### Reversibilidad e irreversibilidad.

En electroquímica se utilizan conceptos de reversibilidad e irreversibilidad, la reversibilidad termodinámica es aquel cambio que puede invertirse (producir un cambio de dirección) por medio de una modificación infinitesimal de una variable. un cuando un proceso se somete a un cambio infinitesimal que ocasiona que el sistema tenga un cambio infinitesimal, y si puede regresar a su estado original con un cambio infinitesimal de signo contrario será un proceso reversible. Si no regresa a su estado original entonces será un proceso irreversible<sup>(29)</sup>. Este concepto también se aplica al caso de una reacción electroquímica, que se ve reflejada en la forma de las curvas  $i$ - $E$ <sup>(30)</sup>, puesto que la forma ideal se encuentra en el caso reversible, las especies intercambian los electrones rápidamente<sup>(31)</sup>, el comportamiento cinético está gobernado por 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<sup>(27)</sup>. 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 ej: difusión) se dice que el proceso es irreversible<sup>(26,27,31)</sup> y no se podrá regresar a las condiciones anteriores al invertir el sentido de la perturbación.

Por otra parte, 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)<sup>(26)</sup>.



$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

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

## Métodos de operación electroanalítica.

### Programas de perturbación.

Ya se ha hablado anteriormente que para que se lleve a cabo una reacción electroquímica debe provocarse una perturbación y obtener una respuesta de donde se puede obtener información que permitirá caracterizar a la reacción electroquímica. Experimentalmente se tienen varios tipos de perturbación, los cuales se mencionan a continuación.

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), a ésta técnica se le llama cronoamperometría. El transporte de masa en éstas condiciones está regido por difusión y la curva  $i$ - $t$  refleja la disminución de la concentración en las cercanías del electrodo, y puede describirse por medio de la ecuación de Cottrell<sup>(26)</sup>.

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

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

Por imposición de una corriente constante, en donde se obtiene como respuesta un cambio en la diferencia de potencial, el cual cambia hacia valores de potencial característicos del par redox, la concentración de la especie varía conforme ocurre la transferencia de electrones (reacción electroquímica) necesaria para mantener la intensidad de corriente constante hasta que la especie se acaba en las cercanías del electrodo, es entonces cuando el potencial cambia hacia valores en que otra especie pueda aportar los electrones para seguir manteniendo la corriente constante. Este método es análogo a una valoración en la que se puede decir que el titulante son los electrones y se obtienen curvas similares a valoraciones potenciométricas.<sup>(26,30)</sup>

Técnicas que involucran la variación lineal de potencial con el tiempo ( $dE/dt$ ) y a esto se le llama comúnmente un "barrido de potencial", la velocidad de barrido de potencial es constante (también se puede realizar un barrido de corriente). Ésta es una de las técnicas más difundidas por la información que puede aportar sobre los mecanismos de reacción de especies electroactivas es la voltamperometría, la cual se puede realizar en régimen de difusión pura (sin agitar) o bien en régimen de difusión convectiva, donde se encuentra la polarografía (comúnmente se hace girando el electrodo, o manteniendo el goteo de mercurio constante). En la fig. 1.7 se muestra el programa de perturbación y la respuesta obtenida para cada técnica.

Una de las técnicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción es la voltamperometría cíclica, ya que es una técnica que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas)<sup>(18,27,30-36)</sup>, en la determinación de parámetros termodinámicos, etc.

Como se muestra en la figura 1.7, el programa de perturbación involucra variar el potencial de un valor  $E_1$  a un valor  $E_2$  y posteriormente regresa al valor inicial  $E_1$ , (el ciclo

se puede repetir más veces). La figura 1.8 muestra dos voltamperogramas típicos de medio acuoso y medio no acuoso, los cuales se describirán a continuación.

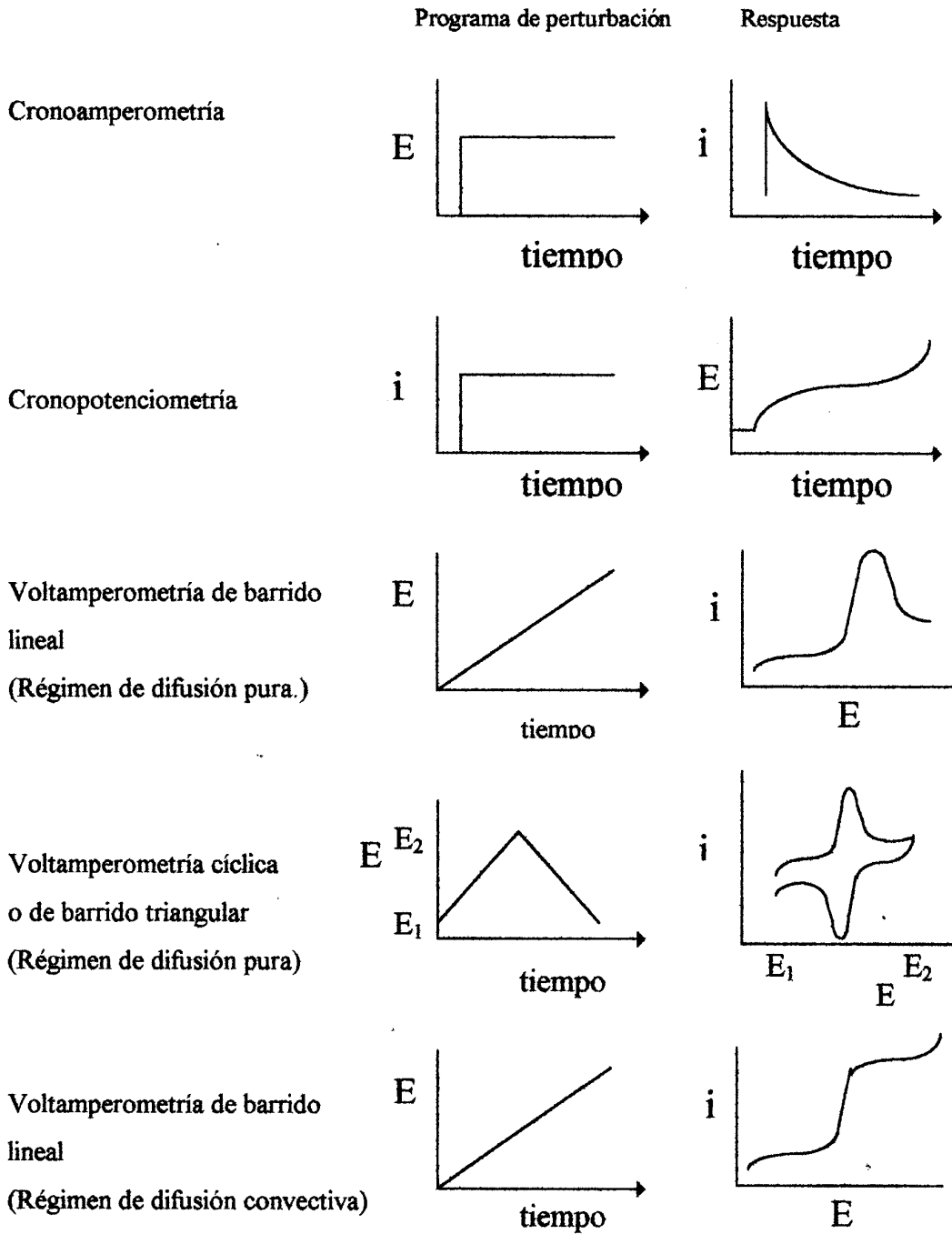


Figura 1.7. Se muestran los diagramas de perturbación así como la respuesta obtenida a las perturbaciones.

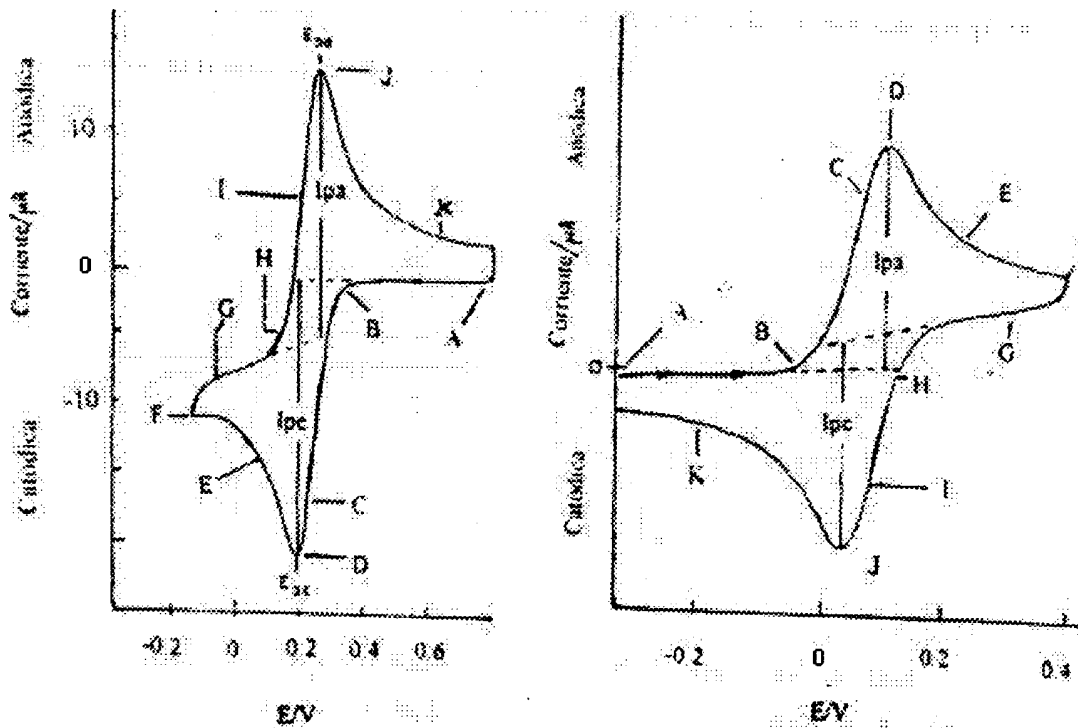


Figura 1.8. Voltamperograma cíclico de reducción de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ , en medio acuoso  $\text{K}_3\text{FeIII}(\text{CN})_6$  6mM en  $\text{KNO}_3$  1M E vs ECS, 50mV/s, *J. Chem Ed.*, **60** (1983) 702 y de oxidación de ferroceno en acetonitrilo, Ferroceno 1mM en TBAP (perclorato de tetrabutilamonio) 0.1M., E vs  $\text{Ag(I)/Ag(0)}$ , 250 mV/s, electrodo de trabajo Pt en ambos casos.

Consideremos el ejemplo de la figura 1.8, la reducción de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  a  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ . 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 (B), la corriente ( $i_{\text{catodoca}}$ ) crece exponencialmente en este 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  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  se agota y es cuando la

corriente llega a un máximo (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  $t^{1/2}$  (26)(26)

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  $E_1$  a  $E_2$ . Cuando el barrido de potencial se invierte de  $E_2$  a  $E_1$  (F) la corriente sigue siendo catódica (G) porque está en valores en donde aún puede reducir a Fe(III), posteriormente se llega a valores en donde comienza ahora la oxidación de  $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$  (H a I), produciendo el compuesto inicial. La corriente se registra hasta que también llega a un máximo (J) y la corriente disminuye (K) conforme la cantidad de Fe(II) disminuye cerca del electrodo.

Esta técnica es capaz de electrolizar una especie y al invertir el barrido de potencial comprobar su formación.

Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son los que se muestran en la figura 1.6 donde  $E_{pc}$  es el potencial de pico catódico;  $E_{pa}$  es el potencial de pico anódico;  $i_{pa}$  es la intensidad de corriente anódica e  $i_{pc}$  es la intensidad de corriente catódica. Se puede calcular el potencial normal  $E^{0'}$  para un sistema reversible mediante

$$E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

en un sistema reversible se tiene también que el cociente de las señales de corriente anódica y catódica es:  $i_{pa}/i_{pc} = 1$  para una reacción de reducción y el cociente  $i_{pc}/i_{pa} = 1$  para una reacción de oxidación, donde la corriente debida a la especie que se genera al electrodo se coloca en el numerador del cociente.

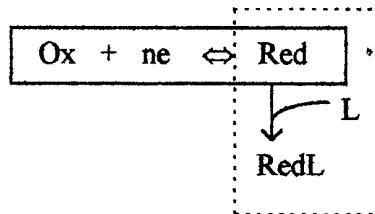
\* El pico de corriente para un sistema reversible se puede describir por medio de la ecuación de Randles-Sevcic para el primer barrido en el primer ciclo  $i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$  donde  $i_p$  es la corriente de pico;  $n$  es el número de electrones;  $A$  es el area superficial del electrodo;  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva;  $C$  es la concentración de la especie electroactiva y  $v$  es la velocidad de barrido. (30,32,34)

### Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción.

La voltamperometría cíclica, como se dijo anteriormente, es útil en el estudio de mecanismos de reacción, por ejemplo las reacciones químicas acopladas que acompañan a un proceso electroquímico.

Una reacción química acoplada es una reacción química en la que uno de los pares redox participa en el proceso global.

Reacción electroquímica reversible



Reacción química acoplada irreversible

donde Red reacciona con L

En la literatura se pueden encontrar ejemplos que muestran las aplicaciones de la voltamperometría cíclica así como los perfiles ocasionados por las reacciones químicas acopladas. <sup>(32-34)</sup>

El voltamperograma de la figura 1.9 muestra el perfil de una reacción química acoplada a la reacción electroquímica. Se ve la reducción de Ox al electrodo sin embargo al invertir el barrido de potencial no se observa señal alguna, esto implica que algo le sucedió al producto, en efecto, se debe a una reacción química acoplada en donde al formarse el producto al electrodo éste reacciona con alguna especie presente en el medio por lo que el par redox ya no está presente, esto ocasiona que al realizar el barrido de regreso al valor de potencial de inicio no se observe señal o ésta se presente muy separada de la primera señal, o bien el cociente  $i_{pa}/i_{pc} < 1$ .

De acuerdo a la ecuación de Randles-Sevcic para el primer barrido en el primer ciclo la intensidad de corriente para un sistema reversible es:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

es decir, que aplicando esta función a los datos experimentales, si la relación de  $i_p$  es lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido el sistema puede considerarse reversible.

Para deducir el posible mecanismo también se utiliza el cociente de intensidad de corrientes de pico, en la figura 1.9a corresponden al pico I y II, en este caso  $i_{pa}/i_{pc}$  en función de la velocidad de barrido de potencial.

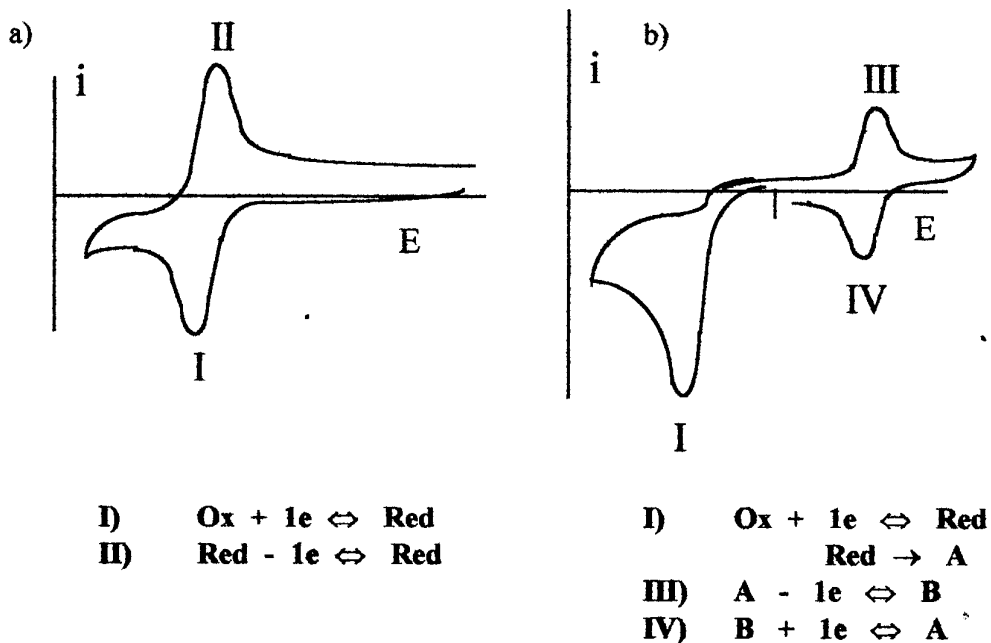
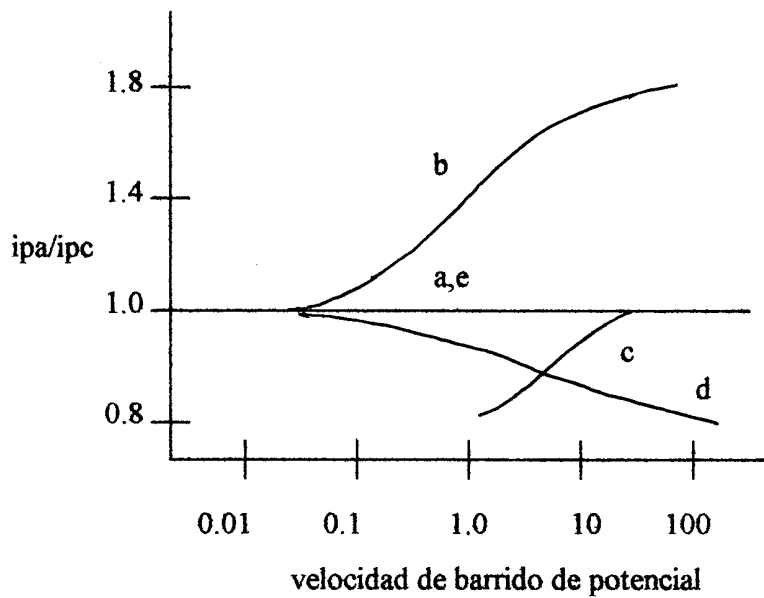


Figura 1.9. Voltamperograma de reducción de un compuesto O, (a) sin reacción química acoplada; (b) con reacción química acoplada:  $R \rightarrow A$ . Se muestra como la reacción química acoplada modifica el voltamperograma de reducción. En éste caso el producto A es electroactivo y presenta una señal reversible.



A continuación se dan los perfiles que puede adoptar esta función de acuerdo al tipo de reacción química acoplada que interviene.



- |    |  |   |
|----|--|---|
| a) | Transferencia de electrón reversible                           | $Ox + ne \rightleftharpoons Red$                                    |
| b) | Reacción química anterior a la reacción electroquímica         | $A \rightleftharpoons Ox$<br>$Ox + ne \rightleftharpoons Red$       |
| c) | Mecanismo Electroquímico-Químico EC (por sus siglas en inglés) | $Ox + ne \rightleftharpoons Red$<br>$Red \rightleftharpoons A$      |
| e) | Regeneración catalítica  | $Ox + ne \rightleftharpoons Red$<br>$Red + A \rightleftharpoons Ox$ |

Figura 1.10 . Perfil del cociente de corriente de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido.

