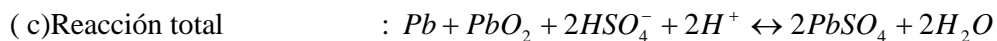
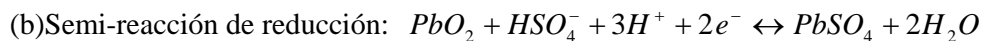
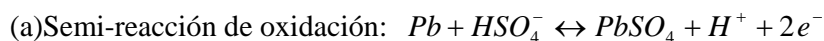


(2.6) Elementos de electroquímica

(2.6.1) Elementos Introdutorios:

Los métodos analíticos redox (óxido-reducción) son de amplia utilización y a diferencia de las valoraciones ácido-base, de precipitación y complejimétricas, permiten una determinación más amplia para una serie de especies químicas. Consideremos algunos elementos formales introductorios, necesarios para la comprensión y racionalización de los procesos involucrados, y las reacciones químicas asociadas en las cuales observamos variaciones en los estados de oxidación. En general, el concepto de celda electroquímica es simple y consiste básicamente en dos electrodos, sumergidos en la solución de un electrolito (o, por ejemplo, en dos soluciones de electrolitos distintos en contacto, por medio de una membrana porosa o por la presencia de un puente salino). Un ejemplo clásico, es la celda del acumulador de Plomo; en la cual uno de los electrodos consiste de un rejilla o soporte de una aleación de Plomo-Antimonio (Pb-Sb), la cual está impregnada de Plomo esponjoso. El otro electrodo, corresponde al mismo soporte, pero impregnado de dióxido de Plomo sólido, $PbO_2(s)$. Ambos electrodos son sumergidos en ácido sulfúrico al 38 % en volumen. Procedemos a conectar los dos electrodos, utilizando un alambre conductor, se detecta un flujo de corriente. Desde un punto de vista experimental se observa que el Plomo esponjoso se oxida a sulfato de Plomo, el cual se adhiere a la superficie del electrodo y de igual forma que el dióxido de Plomo se reduce a sulfato de Plomo, es decir, en un esquema simple podemos escribir:



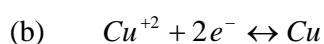
*En el modelo anterior, utilizado para equilibrar las dos semi-reacciones redox, hemos supuesto: $[HSO_4^-] > [SO_4^{2-}]$, despreciando para todo efecto práctico la concentración del ión sulfato, en el balance de masas.

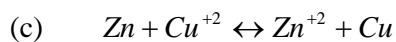
Apreciamos que en la oxidación participa el agente reductor (Pb), el cual aumenta su estado de oxidación (liberando electrones) y en el proceso se oxida, en cambio en la reducción participa el agente oxidante, PbO_2 el cual disminuye su estado de oxidación (por un proceso de captura de electrones) y como consecuencia se reduce. El par redox es, en consecuencia: $[Pb, PbO_2]$. En consecuencia, el metal de Plomo es el agente reductor; reduce PbO_2 a $PbSO_4$ y se oxida en el proceso, en cambio el dióxido de Plomo oxida Plomo metálico a sulfato de Plomo, reduciéndose en el proceso. En este modelo, la oxidación no puede producirse a menos que en forma simultánea ocurra una reducción, en otras palabras ninguna sustancia puede ser reducida a menos que simultáneamente otra sea oxidada. En el ejemplo de la celda del acumulador de Plomo, se aprecia que no existe transferencia directa de electrones entre Plomo y dióxido de Plomo, no obstante que los electrones circulan por el alambre conductor exterior que conecta a ambos electrodos. De igual forma, es importante señalar que en las reacciones redox, utilizadas para fines analíticos, existe frecuentemente transferencia directa de electrones de una a otra sustancia reaccionante. Por convención, en una celda electroquímica, el electrodo en el cual ocurre la oxidación se denomina, **ánodo**, y por lo tanto en el **cátodo** ocurrirá la reducción. De igual forma, es costumbre hablar de dos grandes categorías de celdas electroquímicas; (a) celdas electrolíticas (reacciones no espontáneas) y, (b) celdas galvánicas (reacciones espontáneas)

En el caso de las celdas electrolíticas, reacciones no espontáneas en los electrodos comienzan a producirse cuando se hace actuar un agente externo (aplicación de un voltaje

eléctrico), y por lo tanto en estas situaciones debemos consumir energía (trabajo eléctrico), para inducir las reacciones en los electrodos. Una situación distinta ocurre en las celdas galvánicas, en las cuales se produce una ocurrencia espontánea de reacciones en los electrodos, con producción de energía, ésta última puede ser convertida en trabajo útil.

Procedamos a continuación a introducir el **punto salino**, el cual puede ser visualizado, en una primera aproximación, como un tubo en U invertido, el cual es llenado con una mezcla de solución de KCl y gelatina, formándose una “gel” que reduce al mínimo las fugas de la sal de Cloruro de Potasio a los dos vasos de precipitados conectados por este dispositivo. Es interesante, observar que los radios iónicos de ión Potasio y ión Cloruro no son muy distintos, lo cual asegura movibilidades iónicas semejantes, en sentidos opuestos, considerando sus estados de oxidación (+1) y (-1), respectivamente. A continuación, procedamos a analizar la función del punto salino, utilizando una celda como la que se indica a continuación: Se dispone de dos vasos de precipitados, en uno de ellos se dispone de una solución de una sal de Zinc, en la cual se sumerge un electrodo de Zinc metálico y en el otro vaso, disponemos de una solución de una sal cúprica, en la cual sumergimos un electrodo de Cobre metálico. Por razones de simplicidad en la exposición, supondremos que las concentraciones de los iones Zn^{+2} y Cu^{+2} , son ambas 1 M. La función del punto salino, el cual conecta los dos vasos de precipitados es suministrar un camino para el fenómeno de migración de iones (flujo de corriente), desde un vaso a otro, cuando se completa el circuito eléctrico y de esta forma, evitar la mezcla bruta de las dos soluciones contenidas en los dos vasos de precipitados, al igual que toda reacción directa de transferencia de electrones entre un electrodo y la solución en el vaso opuesto. A nivel de un modelo simple, podemos escribir las siguientes dos semi-reacciones ión-electrón, como se indica a continuación:





De esta forma, podemos argumentar que los electrones producidos en el electrodo de Cinc, fluyen por el alambre externo al electrodo de Cobre, en el cual quedan disponibles para combinarse con iones Cúpricos, y de esta formar más Cobre metálico. El flujo de corriente en el alambre externo puede ser, en principio descrito en términos de movimientos de electrones, resulta ser más realista visualizar el flujo de corriente en las soluciones como producto de la migración de iones. Existen, indicaciones en la literatura que sugieren la existencia de electrones solvatados o hidratados en solución acuosa. No obstante, es todavía dudoso aceptar como una hipótesis plausible, que estos electrones libres estén asociados de alguna forma significativa con el paso de corriente por las soluciones. De igual forma a como fluyen electrones en el circuito externo desde el ánodo al cátodo; $(Zn \rightarrow Cu)$, en la solución iones cargados negativamente emigran de la celda que contiene el Cobre por el puente salino en dirección a la celda que contiene al ión Cinc. De igual forma, debemos indicar que la migración de iones en solución no es toda en una dirección dada, por cuanto, la producción de iones de Cinc y el consumo de iones Cúpricos, producen la migración de cationes desde el electrodo de Cinc al electrodo de Cobre.

Hemos señalado en los párrafos anteriores, que en las celdas galvánicas las reacciones químicas que ocurren en los electrodos son espontáneas, es decir: $\Delta F_{p,T} < 0$, y la energía eléctrica producida puede ser transformada en trabajo útil y, una situación distinta ocurre, en consecuencia en el caso de las celdas electrolíticas en las cuales se precisa de un agente externo, tal como la aplicación de un voltaje para que las reacciones en los electrodos puedan, en principio producirse. La variación de energía libre $\Delta F_{p,T}$, es una medida de la fuerza motriz o tendencia a la reacción y corresponde a la cantidad máxima de energía útil que puede ser obtenida del proceso. La única forma, para que esta energía máxima pueda

ser obtenida consiste en el diseño de un proceso químico que ocurra a una velocidad infinitesimalmente lenta (proceso reversible) Resulta, en consecuencia evidente que si el proceso se verifica a una velocidad finita, entonces podremos obtener solo una fracción de la cantidad máxima de energía útil.

Una magnitud característica de una celda galvánica es su fuerza electromotriz (fem), E en voltios. De esta forma, la variación de energía libre se relaciona con la fem de la celda, por medio de la relación:

$$[39] \quad \Delta F = -n\mathfrak{F}E ,$$

“n” es el número de Faradios de electricidad generados por la reacción en la celda y \mathfrak{F} es la constante de Faraday (96.487 Culombios o 23.060 calorías por Faradio). Resulta directo, argumentar que la utilización de una celda galvánica en conjunto con la determinación de la fem, nos permite conocer las variaciones de energías libres que acompañan a los procesos en cuestión. Al respecto, cuando se diseña una celda galvánica para la medición de la fem, resulta ser imprescindible especificar exactamente las concentraciones de todas las especies iónicas y moleculares en solución en conjunto con la temperatura. De intervenir sustancias reactantes o productos en estado gaseoso, será necesario indicar las presiones parciales.

La forma de proceder es determinar el flujo de corriente de modo de evitar al máximo posible que se produzcan variaciones en las concentraciones iniciales de los iones, por ejemplo de Cinc y de Cobre en las superficies de los electrodos. Para estos efectos, se realizan mediciones potenciométricas de la fem de una celda galvánica, entendiendo que un potenciómetro es un instrumento que se usa para determinar la fem para este tipo de celdas.

El diseño básico de un potenciómetro simple consiste de: (a) fuente de fem conocida y constante (E_0). (b) esta fuente de fem conocida y constante es aplicada a través de las terminales de una resistencia de precisión o de cursor, que designaremos por AB y (c) fuente de fem desconocida (E_x). En nuestro esquema disponemos de un arreglo del tipo:

$(E_0) \leftrightarrow (AB) \leftrightarrow (E_x)$, disponiéndose los bornes de la fuente de fem conocida y desconocida, de igual forma, lo cual posibilita que el flujo de corriente sea tal que al ajustar la resistencia de cursor a un valor intermedio, digamos: AC , donde C es un punto intermedio entre A y B, entonces, no se observe un flujo neto de cargas (corriente), es decir se logre que las corrientes conocida y desconocida se opongan mutuamente. De esta forma, cuando se logra la condición: $i_0 + i_x = 0$ (el galvanómetro registra corriente neta nula) Es importante, señalar que la medición potenciométrica de una fem desconocida para ser satisfactoria, exige que se conecte el electrodo negativo de la celda de fem desconocida al lado negativo de la fuente de fem desconocida, en forma tal que las corrientes conocidas y desconocidas se opongan mutuamente.

En el caso de la celda, $Zn|Zn^{+2}(1M)||Cu^{+2}|Cu$, en su representación abreviada, el experimento nos indica que las ventajas de una medición potenciométrica de la fem son diversas, entre otras: (a) no ocurre reacción electroquímica alguna en la celda Cinc-Cobre, con lo cual evitamos perturbaciones o cambios de las concentraciones de los iones en las superficies de los electrodos, obteniendo un valor muy exacto para la fem de la celda, (b) con los instrumentos actuales, es posible equilibrar fácilmente los valores de fem conocido y desconocido, logrando que el flujo real de corriente no sea mayor que 10^{-12} amperios. De esta forma, y según la dirección del flujo de corriente, esto correspondería a un aumento o disminución de una cantidad del orden de $5,00 \cdot 10^{-18}$ moles de Cinc por segundo, en la celda de Cinc, todo lo cual demuestra, la no existencia de reacción electroquímica en la celda Cinc-Cobre.

Algunos comentarios con relación a la representación abreviada de las celdas: Las reglas, utilizadas regularmente son las siguientes: (a) Se utilizan los símbolos químicos habituales para indicar iones, moléculas, elementos, gases y materiales de electrodos constituyentes de la celda. Las concentraciones de iones o moléculas se escriben entre

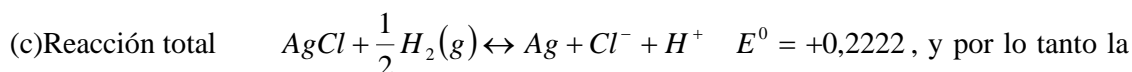
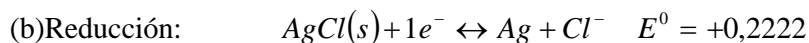
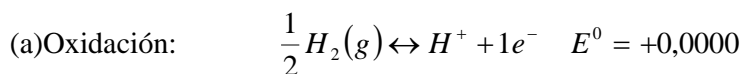
paréntesis al igual que la presión parcial de las especies en fase gaseosa. (b) Se utiliza una línea vertical, para indicar la existencia de un límite entre una fase de electrodo y una fase de solución o entre dos fases de soluciones distintas y se debe entender que la fem desarrollada a través de esta interfase está incluida en el valor reportado para la fem total de la celda y (c) una línea vertical doble, indica que la fem desarrollada a través de la interfase entre dos soluciones distintas se desprecia, o se elimina o se reduce al mínimo por haberse utilizado un puente salino adecuado entre las dos soluciones. En la interfase entre dos soluciones distintas, se origina un **potencial de contacto líquido**, por cuanto las especies cargadas (cationes y aniones) difunden a través de esta interfase a velocidades distintas. A modo de ejemplo, un puente salino que contenga una solución saturada de KCl , para todo efecto práctico elimina este potencial por cuanto las movibilidades iónicas de los iones potasio y cloruro son prácticamente iguales.

Existe, una regla simple que permite operar con las representaciones abreviadas de las celdas en forma directa: “De la representación abreviada de la celda, combinamos como sustancias reaccionantes, el reductor del electrodo de la izquierda con el oxidante del electrodo de la derecha y en calidad de productos, combinamos al oxidante del electrodo de la izquierda con el reductor del electrodo de la derecha”

Revisemos brevemente los Convenios Termodinámicos y Electroquímicos relativos a signos: No existe relación directa alguna entre el signo de la fuerza electromotriz (fem) en la reacción de una celda y los signos (+) o (-) de los electrodos de la celda. El signo de la fem es un concepto estrictamente termodinámico, en cambio el signo de un electrodo dado en el caso de una celda galvánica es un concepto electroquímico y es completamente invariante. Existe, en todo caso una correlación útil entre el signo de la fem de la reacción en la celda y el signo del electrodo de la derecha de la representación abreviada de la celda.

Estos signos son idénticos, cuando se escribe la reacción correspondiente a una representación abreviada en concordancia con la regla dada anteriormente. Un ejemplo

interesante, lo constituye la celda: $Pt, H_2(1atm) | HCl(1M), AgCl(s) | Ag$, que corresponde a las siguientes semi-reacciones:



celda puede ser re-escrita de la forma que se indica: $- Pt, H_2(1atm) | HCl(1M), AgCl(s) | Ag +$, por cuanto existe, una correlación útil entre el signo de la fem de la reacción de la celda y el signo del electrodo de la derecha de la representación abreviada de la celda. En las ilustraciones anteriores, hemos introducido el potencial normal de los electrodos redox y el electrodo normal de Hidrógeno (ENH), conceptos que ameritan de ciertas precisiones:

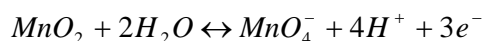
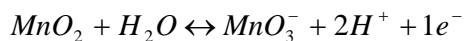
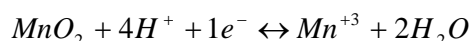
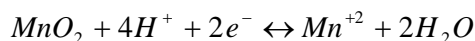
*Con relación al potencial normal de un par redox: Corresponde a la fem(potencial) de un electrodo constituido por ese par redox, en condiciones normales y medido en una celda galvánica frente al ENH a una temperatura de $25^\circ C$.

**La combinación especial de electrodo de negro de Platino, ácido clorhídrico de actividad unitaria y gas hidrógeno a 1 atm de presión se conoce como ENH. Es importante que el gas Hidrógeno esté en contacto íntimo con el electrodo de Platino, lo cual se satisface sí antes de utilizar el electrodo de Platino se reviste con una capa fina de metal de Platino esponjoso, finamente dividido (negro de Platino). Un electrodo de negro de Platino se prepara por un procedimiento de polarización catódica de una superficie de Platino brillante en una solución diluida del ión hexacloruro de $Pt(+4)$ Con negro de Platino en la superficie del electrodo, el gas Hidrógeno penetra y se disuelve virtualmente en el Platino esponjoso, lo cual facilita marcadamente la transferencia de electrones entre iones de Hidrógeno y moléculas de Hidrógeno(o átomos).

Tabulaciones diversas de potenciales normales pueden ser encontradas, tanto en las Referencias Generales como en las específicas.

(2.6.2) Balances y Electrónicos y Aplicaciones:

En la sección (2.2), con relación a equilibrios en solución acuosa introducimos, en una primera aproximación, el balance electrónico de amplio uso en reacciones de óxido-reducción, en las cuales se observan cambios en los estados de oxidación. Estos balances son aplicados a cálculos en equilibrio químico, en los cuales existen oxidaciones y reducciones. En términos generales, los balances de masas y de cargas no entregan un número suficiente de relaciones independientes que nos permitan obtener las concentraciones de las especies presentes en equilibrio químico. En sistemas, en los cuales solo un equilibrio es importante, el balance electrónico puede ser obtenido a partir de la estequiometría de la reacción balanceada. Así, en el caso de una solución saturada de dióxido de Manganeso (+4) a, $pH = 1,00$, aparecen una serie de especies tales como: $Mn^{+2}, Mn^{+3}, MnO_3^-, MnO_4^{-2}, MnO_4^-$. Estas especies pueden ser directamente obtenidas a partir de las semi reacciones ión-electrón que se indican a continuación:

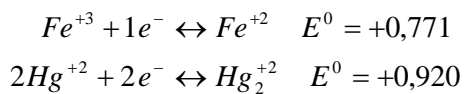


Observamos que las dos primeras semi reacciones corresponden a reducciones, en cambio las tres últimas con oxidaciones. De igual forma, es directo señalar que por cada mol de $Mn(+2)$ y $Mn(+3)$ que se forman, se produce una captura de 2 y de 1 electrón,

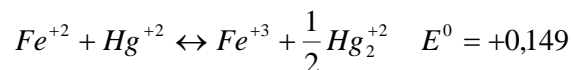
respectivamente. De igual forma, por cada mol de las especies: MnO_3^- , MnO_4^{-2} , MnO_4^- , se liberan 1,2 y 3 electrones respectivamente, de modo que podemos escribir la relación general:

$$[40] \quad 2[Mn^{+2}] + [Mn^{+3}] = [MnO_3^-] + 2[MnO_4^{-2}] + [MnO_4^-]$$

Existe una variedad de situaciones, en las cuales estos balances electrónicos son necesarios para llevar a cabo cálculos de concentraciones y de constantes de equilibrio en sistemas simples. Así por ejemplo, cuando se mezcla dos soluciones, una de $Hg(NO_3)_2$ y otra de $Fe(NO_3)_2$ en un ambiente ácido, de modo de prevenir hidrólisis. Las semi reacciones conocidas y relevantes a este problema son:



De las semi reacciones anteriores, podemos escribir directamente la reacción total, en la forma que se indica:



y, el balance electrónico es: $[Fe^{+3}] = 2[Hg_2^{+2}]$

(2.6.3) Algunas consideraciones con relación a las valoraciones potenciométricas:

Estas valoraciones potenciométricas, son utilizadas corrientemente en química analítica por cuanto, los resultados obtenidos son bastante precisos. Es posible, usar el método visual para la detección del punto final, sin embargo, los métodos potenciométricos para su detección son generalmente de mayor utilidad. En términos generales, el problema en la determinación del error de valoración, cuando un indicador es utilizado, lo discutimos

en gran detalle a propósito de las valoraciones ácido-base y, el problema se reduce esencialmente a la obtención de la forma de la curva de valoración. Una vez, que la forma de esta curva es conocida, entonces la diferencia de potencial entre el punto final y el punto de equivalencia es posible convertirla a diferencias en volúmenes y en consecuencia, entregar finalmente un porcentaje asociado con el error de valoración. Para el caso de las valoraciones potenciométricas, es aconsejable conocer el valor aproximado del potencial cuando se alcanza el punto de equivalencia de modo de obtener el mejor resultado con el menor esfuerzo. Para aplicaciones específicas, el lector es referido a las referencias por cuanto este tipo de análisis, no obstante su gran importancia, está fuera de los objetivos de este apunte docente y puede ser encontrado en detalle en una serie de textos especializados en química analítica cualitativa y cuantitativa.