

Sabino Menolasina



$$V_{\text{inducido}} = L \left( \frac{di}{dt} \right)$$

$$E = E_{\alpha/\text{red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_{\text{ox}}^0}{C_{\text{red}}^0} \right)$$

$$\frac{J}{J_0} = e^{-\alpha n f t} - e^{-(1-\alpha) n f t} \quad J = J_0 \left[ e^{-\alpha n f t} - e^{-(1-\alpha) n f t} \right]$$

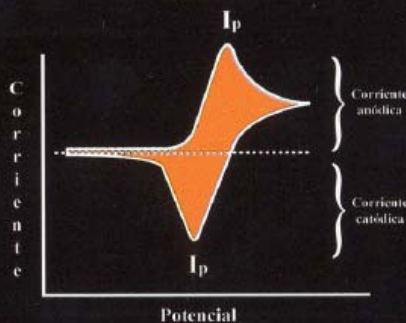
$$\Delta G = -nFE$$

# FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE ELECTROQUÍMICA

$$\eta = a + b \ln J$$

$$a = \frac{RT}{\alpha n F} \ln J_0$$

$$b = -\frac{RT}{\alpha n F}$$

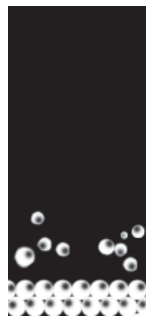


Universidad de Los Andes  
 Consejo de Publicaciones  
 Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico  
 Consejo de Estudios de Postgrado  
**FUNDACITE**  
 Mérida - Venezuela



*Sabino Menolasina*

# Fundamentos y aplicaciones de Electroquímica



Universidad de Los Andes  
Consejo de Publicaciones  
Mérida - Venezuela  
2004

**Título de la obra:**  
**FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE ELECTROQUÍMICA**

**Autor:** Sabino Menolasina

**Diseño de Portada:** Jilmor Gilson  
*JG Diseño & Publicidad*

**Diagramador:** Jilmor Gilson  
*JG Diseño & Publicidad*

**Supervisor de Producción**  
Alberto Gilson

Coeditado por el Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico (CDCHT)  
Consejo de Estudios de Postgrado (CEP)  
FUNDACITE Mérida

Editado por el Consejo de Publicaciones de la Universidad de Los Andes  
Av. Andrés Bello. Antiguo CALA. La Parroquia.  
Mérida, estado Mérida. Venezuela  
Telefax: (0274) 271.32.10 / 271.20.34 / 271.19.55  
e-mail: cpula@ula.ve  
<http://www2.adm.ula.ve/cp>

**Colección:** Ciencias Básicas

**Serie:** Química

1<sup>era</sup> Edición. 2004

Reservados todos los derechos

© Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela. 2004.

HECHO EL DEPÓSITO DE LEY  
Depósito Legal If23720046001946  
ISBN 980-11-0802-09



## ÍNDICE

Prólogo .....	17
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>BREVE RESEÑA HISTÓRICA DE LA ELECTROQUÍMICA.....</b>	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>CONCEPTOS BÁSICOS DE ELECTROQUÍMICA .....</b>	<b>29</b>
II.1. Electroquímica .....	29
II.2. Reacción redox, agente oxidante y agente reductor .....	29
II.3. Carga eléctrica .....	29
II.4. Corriente eléctrica .....	30
II.5. Voltaje .....	31
II.6. Resistor y resistencia.....	32
II.7. Capacitor .....	32
II.8. Inductor .....	33
II.9. Potencial eléctrico, trabajo y energía libre .....	34
II.10. Ley de Ohm .....	35
II.11. Potencia eléctrica .....	35
II.12. Circuito eléctrico .....	35
II.13. Celda electroquímica .....	36
II.14. Celda galvánica .....	37
II.15. Potencial de reducción estándar .....	38
II.16. Celda electrolítica .....	43
II.17. Electrólisis .....	43
II.18. Electroodos .....	44

II.18.1. Electrodo de trabajo .....	44
II.18.2. Electrodo de referencia .....	48
II.18.3. Contraelectrodo o electrodo auxiliar .....	53
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>CONDUCTIMETRÍA .....</b>	<b>55</b>
III.1. Introducción .....	55
III.2. La conducción iónica .....	58
III.3. Conductancia y conductividad .....	62
III.4. Conductividad equivalente .....	64
III.5. Aplicaciones de la conductimetría .....	70
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE IMPORTANCIA EN ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS .....</b>	<b>73</b>
IV.1. Introducción. ....	73
IV.2. La doble capa eléctrica en la interfase electrodo-solución.....	75
IV.3. Determinación del Potencial de Carga Cero (PCC) en estudios de la capacitancia de la doble capa eléctrica utilizando electrodos sólidos. ....	79
IV.4. Análisis de los procesos cinéticos que se desarrollan en la interfase electrodo-solución .....	81
IV.5. Distribución del potencial en la interfase electrodo-solución .....	83
IV.6. Importancia de electrodos modificados electroquímicamente o químicamente en estudios cinéticos durante la interfase electrodo-solución .....	86



IV.7. Principios termodinámicos en sistemas electroquímicos .....	88
IV.7.1. Uso de la ecuación de Nernst en la determinación de constantes de equilibrio .....	91
IV.8. Fenómenos de transferencia de masa .....	92
IV.9. Procesos de transferencia electrónica .....	98
IV.10. La ecuación de Tafel. ....	109
IV.11. Referencias .....	111
<b>CAPÍTULO V</b>	
<b>TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS .....</b>	<b>113</b>
V.1. Introducción. ....	113
V.2. Técnicas voltamétricas. ....	114
V.2.1. Voltametría de Barrido Lineal .....	114
V.2.2. Voltametría Cíclica .....	119
V.2.2.1. Desventajas en el uso de Voltametría Lineal y Cíclica.....	128
V.2.2.2. Voltametría Cíclica con microelectrodos .....	129
V.2.3. Voltametría de Pulso Normal (VPN) .....	130
V.2.4. Voltametría de Pulso Diferencial (VPD) .....	131
V.2.5. Voltametría de Onda Cuadrada (VOC) .....	134
V.2.6. Voltametría de preconcentración y despojo .....	135
V.3. Cronoamperometría/Cronocoulombimetría .....	141
V.4. Cronopotenciometría .....	147
V.5. Referencias.....	156

**CAPÍTULO VI**

**IMPORTANCIA DE LA ELECTROQUÍMICA EN INVESTIGACIONES  
MÉDICAS Y FARMACOLÓGICAS .....157**

VI.1. Introducción.....157

VI.2. Detección electroquímica de compuestos presentes  
en fluidos biológicos .....158

VI.3. Síntesis electroquímica de drogas.....171

VI.3.1. Métodos electroquímicos para la obtención  
de compuestos quirales de interés farmacológico..173

VI.3.2. Electrólisis de compuestos quirales como material  
de partida para dar origen a nuevos compuestos  
quirales.....174

VI.3.3. Electrólisis de compuestos no quirales como material  
de partida en soluciones de compuestos quirales....174

VI.4. Referencias .....175

**CAPÍTULO VII**

**MICROELECTRODOS: SU IMPORTANCIA COMO SENSORES  
ELECTROQUÍMICOS.....179**

VII.1. Introducción. ....179

VII.2. Microelectrodos. ....180

VII.2.1. Propiedades de los microelectrodos.....182

VII.2.2. Aplicaciones .....189

VII.7. Referencias. ....191



**CAPÍTULO VIII**

**SENSORES Y BIOSENSORES ELECTROQUÍMICOS**.....193

VIII.1. Sensores químicos. ....193

VIII.2. Sensores electroquímicos. ....197

    VIII.2.1. Electrodo de vidrio. ....205

    VIII.2.2. Electrodo de membrana de vidrio. ....209

    VIII.2.3. Electrodo de intercambio iónico. ....212

    VIII.2.4. Electrodo de punta de prueba para gases. ....214

    VIII.2.5. Electrodo de Efectos de Campo (tipo FET) .....216

VIII.3. Sensores conductimétricos. ....217

VIII.4. Sensores piezoeléctricos y ópticos. ....219

VIII.5. Biosensores. Aspectos generales. ....222

    VIII.5.1. Biosensores potenciométricos.....234

    VIII.5.2. Biosensores amperométricos. ....235

    VIII.5.3. Biosensores optoelectrónicos.....236

VIII.6. Usos y Aplicaciones .....237

VIII.7. Referencias.....239

**CAPÍTULO IX**

**ESPECTROELECTROQUÍMICA: CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE INTERFASES ELECTROQUÍMICAS**.....243

IX. Introducción.....243





IX.1. Técnicas <i>ex situ</i> .....	245
IX.1.1. Microscopía de barrido electrónico.....	245
IX.1.2. Espectroscopía de dispersión de rayos X.....	249
IX.1.3. Espectroscopía de electrones Auger .....	251
IX.1.4. Espectroscopía de fotoelectrones.....	254
IX.1.5. Difracción de Electrones de Baja Energía.....	256
IX.2. Técnicas <i>in situ</i> .....	257
IX.2.1. Espectroelectroquímica de Transmisión.....	257
IX.2.2. Espectroscopía de Reflectancia.....	259
IX.2.3. Espectroscopía UV Visible.....	265
IX.2.4. Elipsometría.....	268
IX.2.5. Espectroscopía Raman.....	272
IX.2.6. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier.....	275
IX.2.7. Espectroscopía de Absorción de Rayos X.....	280
IX.3. Conclusiones.....	283
IX.4. Bibliografía y referencias.....	285

## PRÓLOGO

El presente libro fue escrito con la finalidad de ser utilizado como una herramienta de consulta por cualquier estudiante universitario de pregrado o postgrado que esté interesado en aprender acerca de la Electroquímica. El autor del libro, en el **capítulo I** muestra de una forma sencilla la historia de la Electroquímica hasta el presente milenio. En los **capítulos II y III** se presentan una serie de conceptos básicos de interés en la comprensión de fundamentos electroquímicos y del comportamiento de los fenómenos físicos y químicos de transferencia de carga en la interfase electrodo-solución que se expresan en el **capítulo IV**. El autor confía en que los conceptos presentados en estos capítulos amplíen las ideas de los estudiantes sobre la Electroquímica como herramienta en sus trabajos de investigación. En el **capítulo V**, el autor describe una serie de técnicas electroquímicas que el estudiante puede utilizar en el desarrollo de su investigación. Los conceptos que se desarrollan en este capítulo son presentados de un modo tal que el estudiante pueda adquirir experiencia en los métodos y técnicas electroquímicas que se describen y en el proceso de la obtención e interpretación de los datos experimentales.

En el **capítulo VI** se describe con una serie de ejemplos la importancia de la Electroquímica en el área de Ciencias de la Salud y otras de interés actual.

En los **capítulos VII, VIII y IX**, sus autores tratan sobre tópicos específicos de la Electroquímica relacionados con aplicaciones de dispositivos electroquímicos y acoplamiento de técnicas electroquímicas con otras técnicas analíticas para el análisis y estudio de sustancias de interés químico, médico y farmacológico.

De esta manera, el autor del libro busca que al estudiante que por primera vez esté incursionando en el campo de la Electroquímica se le haga fácil entender los diferentes tópicos de interés en ese campo. Se puede decir que este libro surge con la finalidad de mostrar al estudiante que puede usar la Electroquímica como herramienta de trabajo para realizar investigaciones utilizando diferentes técnicas de manera sencilla y de acuerdo a las necesidades específicas en su campo de investigación.

Al escribir este libro, el autor ha tratado de enfocar lo que se puede denominar el punto de vista moderno y de aplicación de la Electroquímica. No pretende suplantar cualquier otro libro de Electroquímica, sino complementar y mostrar la importancia de ésta en las Ciencias de la Salud y otras áreas de interés.