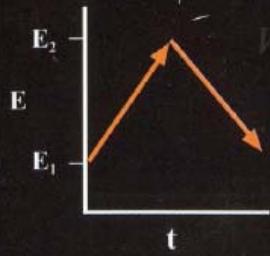


Sabino Menolasina



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

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

$$\frac{J}{J_o} = e^{-\alpha nF\eta} - e^{(1-\alpha)nF\eta} \quad J = J_o [e^{-\alpha nF\eta} - e^{(1-\alpha)nF\eta}]$$

$$\Delta G = -nFE$$

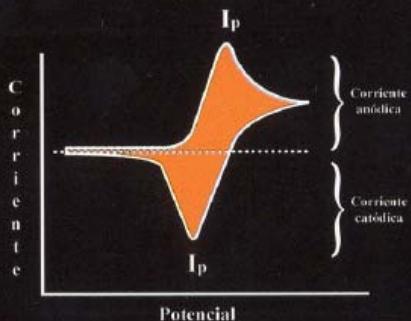
FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE ELECTROQUÍMICA

$$\frac{J}{J_o} = e^{-\alpha nF\eta} - e^{(1-\alpha)nF\eta} \rightarrow J = J_o [e^{-\alpha nF\eta} - e^{(1-\alpha)nF\eta}]$$

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

$$a = \frac{RT}{\alpha nF} \ln J_o$$

$$b = -\frac{RT}{\alpha nF}$$

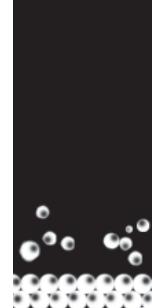


Universidad de Los Andes
Consejo de Publicaciones
Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico
Consejo de Estudios de Postgrado
FUNDACITE
Mérida - Venezuela



Sabino Menolasina

Fundamentos y aplicaciones de Electroquímica



Universidad de Los Andes
Consejo de Publicaciones
Mérida - Venezuela
2004

 *Sabino Menolasina*

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^{era} 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 |
| CAPÍTULO I | |
| BREVE RESEÑA HISTÓRICA DE LA ELECTROQUÍMICA..... | 19 |
| CAPÍTULO II | |
| CONCEPTOS BÁSICOS DE ELECTROQUÍMICA | 29 |
| 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. Electrodos | 44 |

| | |
|---|-----------|
| II.18.1. Electrodo de trabajo | 44 |
| II.18.2. Electrodo de referencia | 48 |
| II.18.3. Contraelectrodo o electrodo auxiliar | 53 |
| CAPÍTULO III | |
| CONDUCTIMETRÍA | 55 |
| 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 |
| CAPÍTULO IV | |
| PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS DE IMPORTANCIA EN ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS | 73 |
| 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 |
| V.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 |

CAPÍTULO V

| | |
|---|------------|
| TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS | 113 |
| 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. Electrodos de vidrio. | 205 |
| VIII.2.2. Electrodos de membrana de vidrio. | 209 |
| VIII.2.3. Electrodos de intercambio iónico. | 212 |
| VIII.2.4. Electrodos de punta de prueba para gases. | 214 |
| VIII.2.5. Electrodos de Efectos de Campo (tipo FET) | 216 |
| VIII.3. Sensores conductimétricos. | 217 |
| VIII.4. Sensores piezoelectrinos 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.