

Voltametría

La ecuación de Butler-Volmer, $j = j_0 [e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta}]$, relaciona la densidad de corriente, j , que fluye a través de un electrodo con el sobrepotencial, η . Se trata de una expresión que surge al considerar que la diferencia de potencial establecida por las cargas apostadas en la región de la doble capa eléctrica influye en la energía de activación, tanto en la reacción anódica como en la catódica.

Dicho de otro modo, en la reacción $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$, las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa vienen dadas por $k_{\text{red}} = k_{\text{red}}^0 e^{-\alpha f\eta}$ y $k_{\text{ox}} = k_{\text{ox}}^0 e^{(1-\alpha)f\eta}$ respectivamente. Si aplicamos una diferencia de potencial al electrodo que se oponga y supere al potencial termodinámico, podemos favorecer una de las reacciones (bajando su energía de activación) en perjuicio de la otra (en la que la energía de activación aumentaría). Analicemos los datos que se muestran a continuación para arrojar luz sobre esta afirmación.

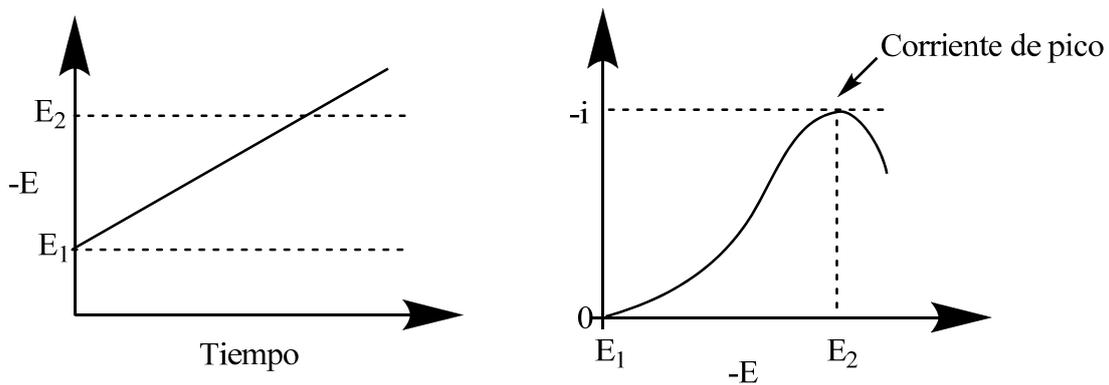


Figura 1

La gráfica de la izquierda muestra el potencial aplicado a un electrodo. Como se observa se trata de un sobrepotencial catódico que varía linealmente con el tiempo. La curva de la derecha corresponde a la intensidad de corriente medida como respuesta a la aplicación del sobrepotencial. Ambas curvas resumen el concepto de voltametría, una técnica electroanalítica que se basa en aplicar un sobrepotencial al electrodo y en interpretar la curva de corriente (o densidad de corriente) generada. En este ejemplo, la aplicación de un sobrepotencial modifica de tal manera las energías de activación de las reacciones directa e inversa en $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$, que al final, la reducción (reacción hacia la derecha) predomina sobre la oxidación.

Entonces, debería quedar claro que en este caso cuanto mayor sea el sobrepotencial aplicado, más se favorece la reacción de reducción, lo que explica que el primer tramo de la curva de la derecha sea creciente. Sin embargo, en esta última gráfica nos encontramos un máximo, y a partir de ahí, un descenso de la intensidad de corriente que fluye por el circuito. ¿Qué ha pasado?, ¿Acaso súbitamente la aplicación del sobrepotencial ha dejado de tener efecto sobre las energías de activación?, ¿Acaso ahora la relación de cargas en la doble capa influye de manera opuesta a como lo estaba haciendo hasta el momento?

Pues no. No se trata de nada de eso. El sobrepotencial sigue favoreciendo la reacción de reducción frente a la de oxidación, pero la causa del descenso es otra. Tenemos que hablar por tanto de una nueva fuente de sobrepotencial. Si debido a su origen, el sobrepotencial estudiado hasta el momento recibe el nombre de sobrepotencial de transferencia, la circunstancia ante la que nos encontramos da vía libre a una nueva versión que denominaremos sobrepotencial de difusión. Veamos por qué.

A medida que nos aproximamos al máximo desde la izquierda la reducción está siendo cada más favorecida frente a la oxidación. La energía de activación de la reacción de reducción se hace cada vez menor lo que, obviamente conduce a un jaumento de la velocidad! Ahí está la clave: Debido a la alta velocidad, el reactivo que protagoniza la reacción (Ox), comienza a escasear.

La reacción tiene lugar en las inmediaciones del electrodo. Mientras la velocidad sea moderada se da un flujo de especies desde el seno de la disolución que repone a las que han reaccionado. Pero cuando la velocidad es elevada, el medio no es capaz de reponer especies reaccionantes a la misma velocidad que éstas desaparecen.

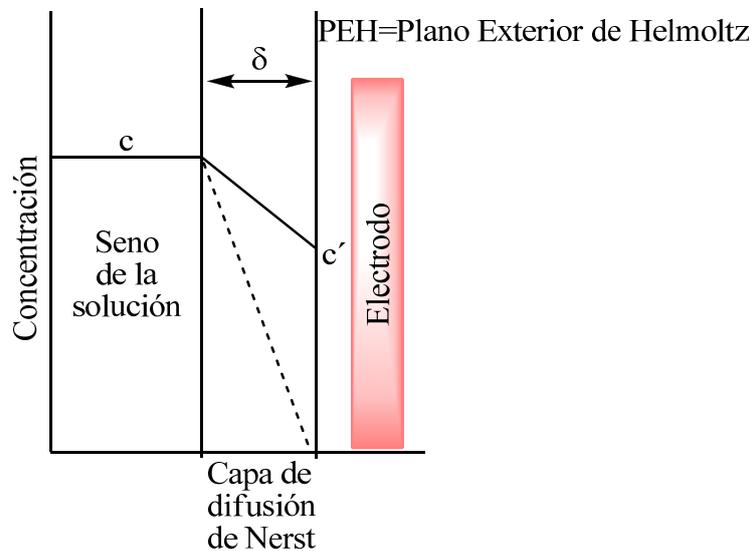


Figura 2: En un modelo simple de la capa de difusión de Nerst hay una variación lineal de la solución y el plano externo de Helmholtz; el espesor de la capa depende marcadamente del estado del flujo del líquido. Téngase en cuenta que la capa de difusión es mucho más gruesa respecto del OHP que lo aquí mostrado.

Figura 2

El flujo de especies químicas viene dado por la primera ley de Fick: $J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$ donde J es el número de especies por unidad de tiempo y superficie, D es el coeficiente de difusión (si es alto el sistema podrá reponer los iones que faltan rápidamente) y la derivada $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$, tiene en cuenta la variación de concentración c , a lo largo de una distancia, x . De la ecuación del flujo se deriva fácilmente la de densidad de corriente. No es más que el producto de la carga por el del flujo de las especies que las transporta:

$$j = -z F J = -z F D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = -z F D \left(\frac{c' - c}{\delta} \right) = z F D \left(\frac{c - c'}{\delta} \right) \quad (1)$$

Atendiendo a esta expresión es fácil deducir cuándo la densidad de corriente (o la propia corriente) se hace máxima: cuando el valor de c' es cero, es decir, cuando la reacción ha agotado totalmente las existencias de especies reactivas en las cercanías del electrodo. Como el máximo depende de c , este tipo de técnicas experimentales permite realizar medidas cuantitativas:

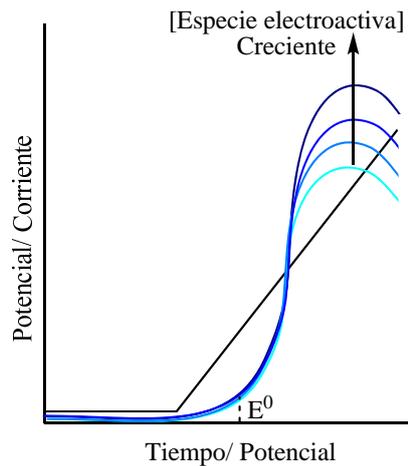


Figura 3

Figura 3: Cambio del potencial con el tiempo y la curva de corriente/ potencial resultante en una voltametría experimental. El valor de la densidad de corriente es proporcional a la concentración de la especie electroactiva (Ej: [ox]) en la solución.

Una vez alcanzado el máximo, la corriente decrece. A partir de aquí la velocidad de la reacción no está ya controlada por la transferencia electrónica sino por la difusión. Por tanto el descenso se justifica porque la capa de difusión de Nernst (que se muestra en la figura 2) incrementa su espesor.

Velocidad de barrido

Uno de los factores que deben tenerse en cuenta en voltametría es la velocidad de barrido, o sea, la pendiente de la primera gráfica de la figura 1. En la figura 4 se muestran las curvas de intensidad de corriente obtenidas a diferentes velocidades de barrido.

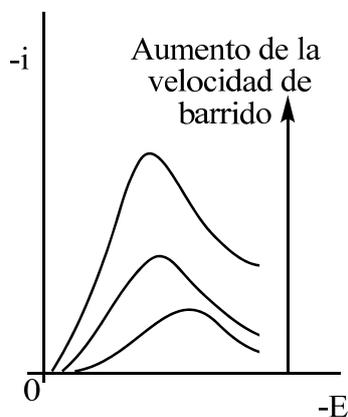


Figura 4

Conforme aumenta esta velocidad la corriente de pico es más elevada y esto se explica interpretando la ecuación (1). A mayor velocidad la reducción de especies reaccionantes se da en regiones cada vez más próximas al electrodo. En estas circunstancias el valor de $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ es cada vez mayor, lo que resulta en la obtención de picos cada vez más elevados.

En las voltametrías descritas hasta el momento se realiza un barrido lineal del potencial. Si a este barrido le sigue una etapa de inversión, hablaremos de voltametría cíclica. La figura 5 muestra un ejemplo.

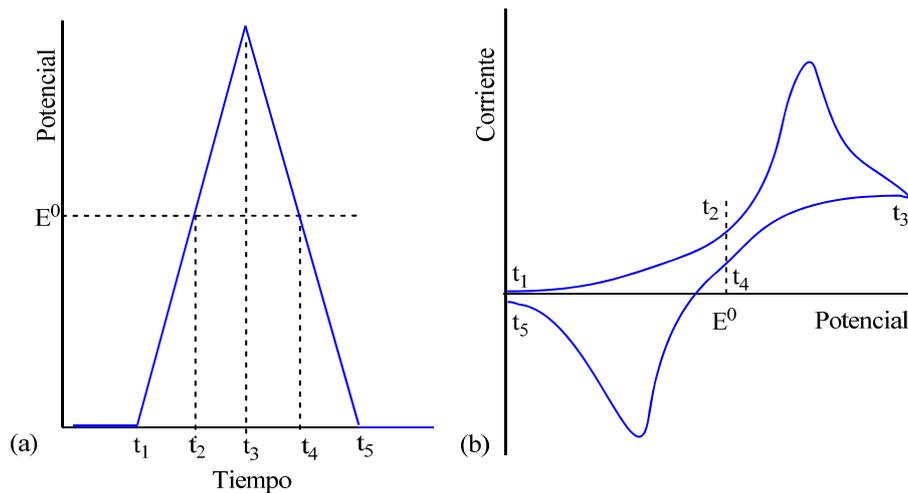


Figura 5: (a) Cambio del potencial en función del tiempo. (b) Curva corriente/potencial resultante en un experimento de voltametría cíclica.

Figura 5

Para interpretar el voltagrama situémonos en la posición marcada por el tiempo t_3 . En la figura de la izquierda estamos en el vértice central del triángulo y nos desplazamos hacia la derecha reduciendo el potencial. En la figura de la derecha estamos en el pico del pajarito y nos desplazamos de derecha a izquierda camino de su garganta.

¿Pero por qué camino de su garganta y no de su cabeza? Pues porque prácticamente no hay nada de la especie que se necesita para la reducción (Ox) y sin embargo sí existe una gran concentración del producto generado en aquella reacción (Red). Este balance entre reactivos y productos es lo que conlleva a que el trazado que perfila la corriente tras invertir el potencial, dé forma al pajarito por la parte de abajo.

Para finalizar, un ejemplo de voltametría cíclica en el que la velocidad del barrido se emplea para confirmar el mecanismo propuesto para la electroreducción de *p*-bromonitrobenzono en amoníaco líquido.

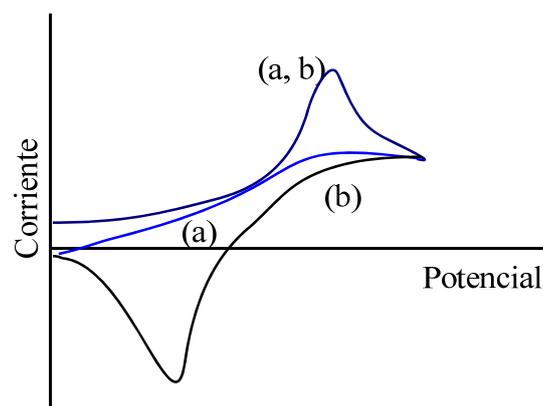
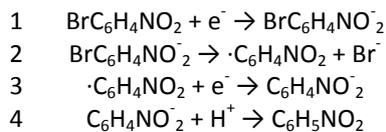


Figura 6: (a) Cuando un paso irreversible tiene tiempo para producirse en un mecanismo de reacción, el voltamograma cíclico puede no mostrar el pico inverso de oxidación o de reducción. (b) Sin embargo, se la velocidad de barrido aumenta, el paso inverso quizás pueda aparecer antes que el paso irreversible tenga tiempo de intervenir, y se obtiene un voltamograma reversible "típico".

Figura 6

Las curvas *a* y *b* corresponden con la señal de intensidad obtenida tras realizar sendos barridos de potencial, el *b* a mayor velocidad que el *a*. En ambos casos el barrido de izquierda a derecha realiza el mismo recorrido: la parte de arriba del pajarito. Sin embargo, mientras que el proceso rápido lo perfila por arriba cuando retorna al potencial inicial, el lento presenta un perfil muy diferente. Como veremos

estas diferencias se asocian a la reversibilidad o irreversibilidad de las reacciones implicadas en el mecanismo:



A velocidades rápidas de barrido (*b*), la segunda reacción no tiene tiempo para ocurrir antes de que comience la oxidación del intermedio $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$ durante el barrido inverso. Así que el voltagrama es el típico de un proceso reversible con forma de pajarito que presenta un pico catódico por arriba y otro anódico por abajo. Pero cuando el barrido es lento (*a*) la segunda reacción sí tiene tiempo para ocurrir llegando a obtenerse el producto $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Como éste no puede oxidarse, la curva resultante no muestra el pico de oxidación que aparecía en el caso anterior en la segunda mitad del ciclo. Su forma es por tanto resultado de la irreversibilidad del proceso¹.

¹ Las gráficas están basadas en las que se pueden consultar en Atkins Química Física, Atkins y de Paula, 8ª Edición, Editorial Médica panamericana