



Application Note AN-EC-003

Caída óhmica de iR

Parte 1 – Principios básicos

Cuando la corriente fluye a través de una celda electroquímica, se produce una caída de potencial entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE). Esta caída de tensión (denominada resistencia óhmica o caída iR óhmica) está influenciada por la conductividad del electrolito, la distancia entre los electrodos de referencia y de trabajo y la magnitud de la corriente.

Esta nota de aplicación proporciona una descripción general de los principios básicos de la caída de iR óhmica en relación con los sistemas electroquímicos y sus implicaciones para mediciones de potencial precisas. Se dan explicaciones sobre el fenómeno de la resistencia óhmica y la caída de tensión resultante

que ocurre cuando la corriente pasa a través de una solución electrolítica o un electrodo conductor. Se discuten las causas y consecuencias de la caída de iR en las mediciones electroquímicas, junto con las estrategias para minimizar sus efectos.

Al comprender y gestionar la caída óhmica de iR , los investigadores y profesionales pueden garantizar mediciones confiables y precisas en experimentos electroquímicos. Otra nota de aplicación ([AN-EC-004](#)) cubre las herramientas que los investigadores que utilizan productos Metrohm Autolab tienen a su disposición para medir y luego corregir (o compensar) la caída óhmica de iR .

BACKGROUND

Un experimento electroquímico típico se realiza utilizando una configuración de tres electrodos: un electrodo de trabajo (WE), un contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE) y un electrodo de referencia (RE). Además, un cable de detección (S) está conectado al WE. Por lo tanto, el potencial aplicado a la celda se controla aplicando corriente entre CE y WE, y midiendo el potencial entre RE y S. Para medir el potencial de forma fiable, lo ideal es que el electrodo de referencia no sea polarizable.

Cuando la corriente fluye a través de una celda electroquímica, se producirá una caída de potencial entre el RE y el WE. Esta caída de tensión está influenciada por la conductividad del electrolito, la distancia entre los electrodos de referencia y de trabajo y la magnitud de la corriente.

Utilizando la ley de Ohm, la caída óhmica (de voltaje) E_{ohmic} se puede calcular como igual al producto de la corriente i y la resistencia óhmica o no compensada R_u :

$$\Delta E_{ohmic} = iR_u$$

Suponiendo que el paso de corriente no afecta el potencial del electrodo de referencia (idealmente no

polarizable), el potencial medido del electrodo de trabajo viene dado por la ecuación:

$$E_{measured} = E_{applied} - \Delta E_{ohmic} = E_{applied} - iR_u$$

FACTORES QUE AFECTAN LA CAÍDA ÓHMICA

Considere el perfil potencial en **Figura 1** en la interfaz electrodo de trabajo-electrolito.

El CE está ubicado relativamente lejos, por lo que se supone que no influye en la distribución actual y potencial. RE1, RE2 y RE3 son ejemplos de las distintas posiciones en las que se puede colocar el electrodo de referencia para medir el potencial frente al WE. La geometría de la superficie WE y la composición del electrolito dan lugar a las líneas equipotenciales, es decir, regiones de la interfaz electrodo-electrolito donde el potencial entre RE y WE permanece constante.

Por consiguiente, el valor de la caída óhmica depende de los siguientes factores:

1. La distribución de corriente y potencial en el electrolito, que a su vez depende de la geometría de la celda experimental. En consecuencia, cambiar el tamaño o la forma del WE cambiará la forma de las líneas equipotenciales.
2. La posición del RE con respecto al WE. Si el RE se coloca exactamente en la superficie del electrodo, entonces la caída óhmica es cero (RE1). A medida que el RE se aleja del WE (RE2 y RE3), la resistencia óhmica y, por lo tanto, la caída óhmica entre WE y RE, aumenta.
3. La conductividad de la solución electrolítica. Cuanto menor sea la conductividad del electrolito, mayor será la resistencia óhmica y la caída óhmica. La conductividad a su vez se ve afectada por otros factores experimentales, como la temperatura del sistema.

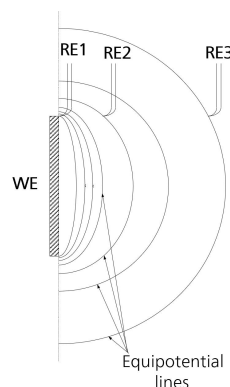


Figure 1. Líneas equipotenciales mostradas muy cerca del electrodo de trabajo. RE1, RE2 y RE3 indican posibles posiciones del RE a diferentes distancias de la superficie WE.

IMPACTO DE LA CAÍDA ÓHMICA EN LAS MEDICIONES

La caída óhmica puede tener un impacto significativo en experimentos rápidos, experimentos con corrientes altas o aquellos que requieren el paso de corrientes a largo plazo (por ejemplo, durante la electrólisis). Además, los experimentos realizados en medios de baja conductividad, como el hormigón o el electrolito orgánico, pueden verse fuertemente afectados por la caída óhmica.

Bajo control potencioestático, siempre hay una caída de potencial debido a la resistencia óhmica. Por lo tanto, dependiendo del signo de la corriente, el potencial medido será menos negativo o menos positivo que el potencial si no hubiera corriente. iR_{tU} caída – llamada potencial nominal. Si fluyen corrientes catódicas (negativas), el potencial medido será menos negativo que el potencial nominal. Si fluyen corrientes anódicas (es decir, positivas), el potencial medido será menos positivo que el potencial nominal.

Cuando se emplean grandes corrientes, incluso valores de resistencia óhmica pequeños pueden provocar errores significativos. Por ejemplo, si la

resistencia óhmica es $1\ \Omega$ y la corriente es $1\ \text{A}$, el error debido a la caída óhmica es $1\ \text{V}$. Esta es una de las razones por las que la electrosíntesis industrial suele llevarse a cabo bajo control galvanostático, donde el potencial entre RE y WE solo se mide pero no se controla; por lo tanto, no iR_{tU} . La gota está presente.

Para medios de baja conductividad, como electrolitos con baja concentración de sal, electrolitos orgánicos u hormigón, la resistencia óhmica puede ser muy alta, del orden de varios $\text{k}\Omega$. Por esta razón, incluso corrientes pequeñas pueden provocar grandes errores de potencial. Por ejemplo, si la resistencia óhmica es $10\ \text{k}\Omega$ y la corriente es $100\ \mu\text{A}$, el error es $1\ \text{V}$.

En un experimento rápido (por ejemplo, voltamperometría cíclica con un escaneo rápido), hay un transitorio de corriente debido a la carga y descarga de la doble capa. En tales casos, cuando se escanea el potencial, el potencial medido se retrasa respecto del potencial aplicado, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{\text{measured}} = E_{\text{applied}} \left(1 - e^{-\frac{t}{R_u C_{dl}}} \right)$$

dónde R_u es la resistencia óhmica, C_{dl} es la capacitancia de doble capa, y t es el momento en el que se toma la medición. Para velocidades de escaneo rápidas, es decir, cuando t es mucho más pequeño que $R_u C_{dl}$, la exponencial se acerca a 1 y errores

significativos en E_{measured} con respecto a E_{applied} pueden surgir. Para velocidades de escaneo lentas, es decir, cuando t es mucho más grande que $R_u C_{dl}$, la exponencial se acerca a 0 y los errores pueden ser insignificantes.

DISEÑO DE CELDAS Y COLOCACIÓN DE ELECTRODOS

De la ecuación anterior, se puede ver que para experimentos rápidos, la constante de tiempo $R_u C_{dl}$ tiene una influencia significativa en los errores en el potencial real en la superficie del electrodo. Incluso en experimentos lentos, una resistencia óhmica elevada puede producir resultados incorrectos o engañosos.

Estos errores se pueden minimizar reduciendo: R_u o C_{dl} . Esto se puede lograr mediante:

1. Aumentar la conductividad de la solución mediante el uso de un electrolito de soporte. La conductividad es inversamente proporcional a la resistividad y por tanto a R_u .
2. Disminuir el tamaño del electrodo de trabajo para disminuir C_{dl} . El área de un capacitor es directamente proporcional a su capacitancia.
3. Mover el RE lo más cerca posible del WE para reducir R_u . Esto se hace a menudo utilizando una punta capilar muy fina, llamada capilar de Luggin-Haber o Luggin, junto con el RE. Se debe tener en cuenta que no es posible colocar el RE en contacto con la superficie WE, ya que el potencial medido sería cero.

Nota: Se debe tener cuidado al utilizar un capilar Luggin porque puede provocar errores de blindaje. El blindaje puede aparecer cuando la superficie del WE está bloqueada por el RE, lo que puede ocurrir si están demasiado cerca uno del otro. Esto puede provocar una distribución de corriente no uniforme en la superficie del electrodo. Si un capilar de Luggin con un diámetro de punta d se utiliza, la distancia más cercana a la que se puede colocar sin causar un error de protección apreciable es $2d$ desde el WE. Por lo tanto, incluso cuando la punta del RE está diseñada para una colocación muy cercana al WE con un capilar de Luggin, generalmente permanece una caída de potencial no compensada.

A distancias muy cercanas al WE, las líneas equipotenciales están muy juntas y pequeñas variaciones en la posición del RE pueden dar lugar a grandes variaciones en la caída óhmica. Por lo tanto, en algunos casos, es preferible no utilizar un capilar de Luggin sino colocar el electrodo de referencia lejos del electrodo de trabajo y medir y compensar la caída óhmica.

CONCLUSIÓN

Comprender y gestionar la caída óhmica de iR es crucial para obtener mediciones electroquímicas precisas y confiables. Al considerar los factores que influyen en la caída de iR e implementar estrategias adecuadas, los investigadores y profesionales pueden

minimizar los errores de medición y garantizar una interpretación precisa de los procesos electroquímicos. En este artículo se analizan los métodos para medir y compensar la caída de iR . [AN-EC-004](#).

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de
Patricios 1456
1266 Buenos Aires

info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN



Celda de corrosión de 1 L

La celda de corrosión Autolab 1 L es apta para las medidas de corrosión conforme a las normas ASTM. Esta celda dispone de una envoltura termostática para la regulación de temperatura y una serie de orificios para los contraelectrodos, el sensor de pH, el termómetro, el capilar de Luggin-Haber y la purga de gas.

La celda de corrosión de 1 L se ha diseñado para medir las propiedades de corrosión de muestras con un diámetro de 14,7 mm a 16 mm y un grosor de 0,5 mm a 4 mm. La superficie expuesta es de 1 cm² y las juntas están hechas de goma natural.