

I/ equilibrio electroquímico, $I = 0$:

electroquímica analítica

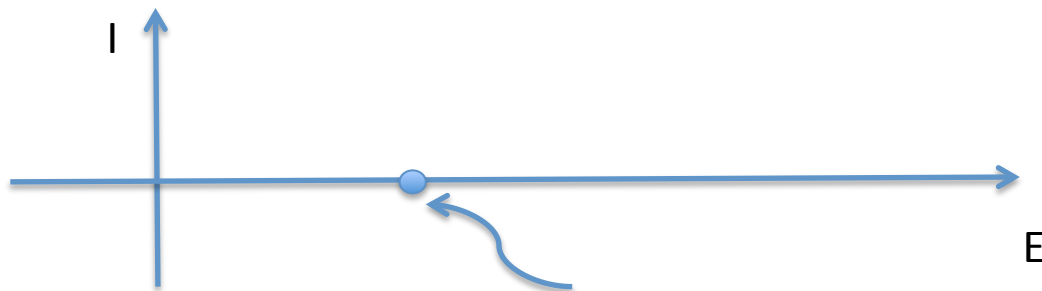
Esquema fenomenológico

Primera etapa

Equilibrio electroquímico:

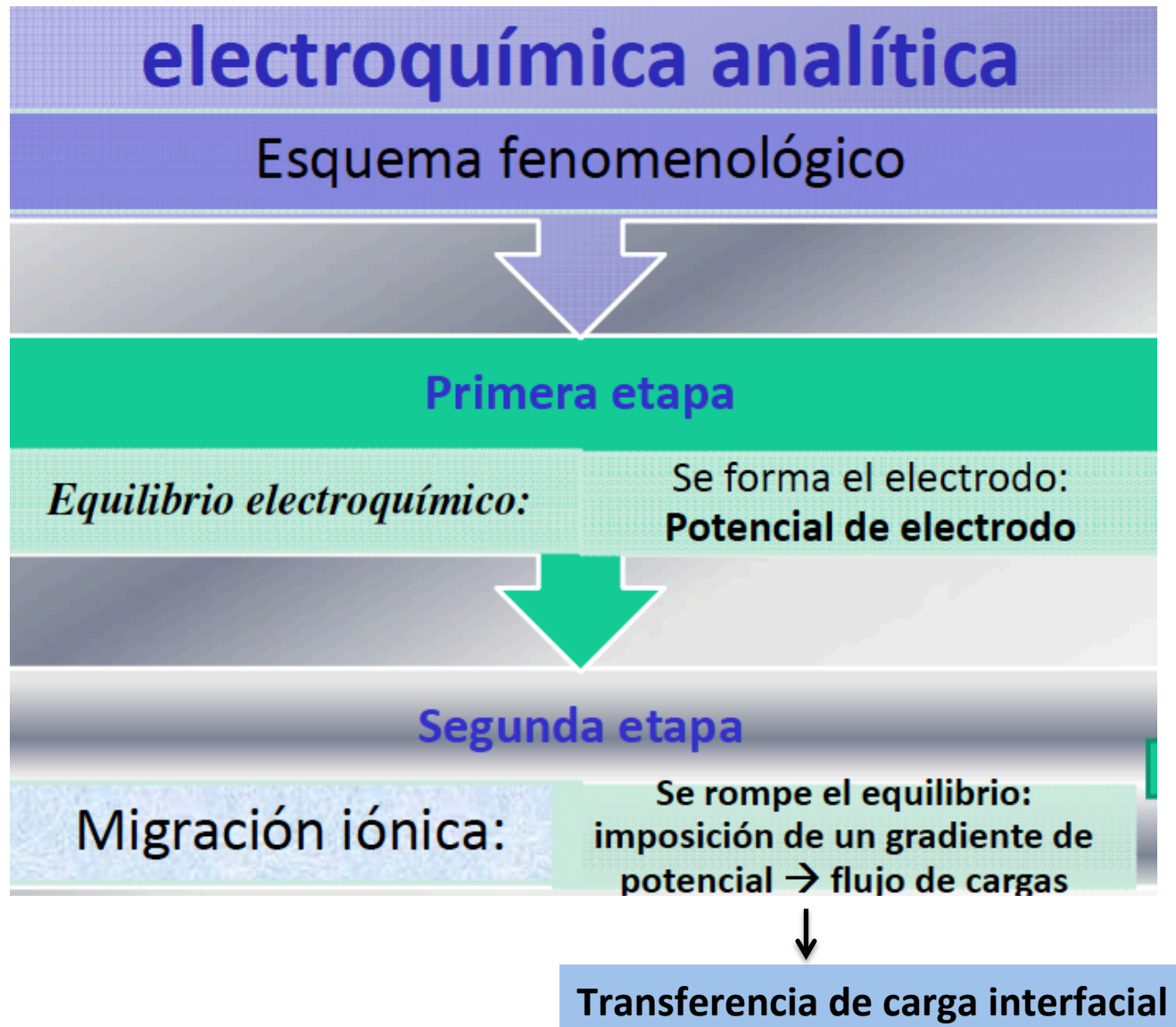
Se forma el electrodo:
Potencial de electrodo

**ISE
biosensores**

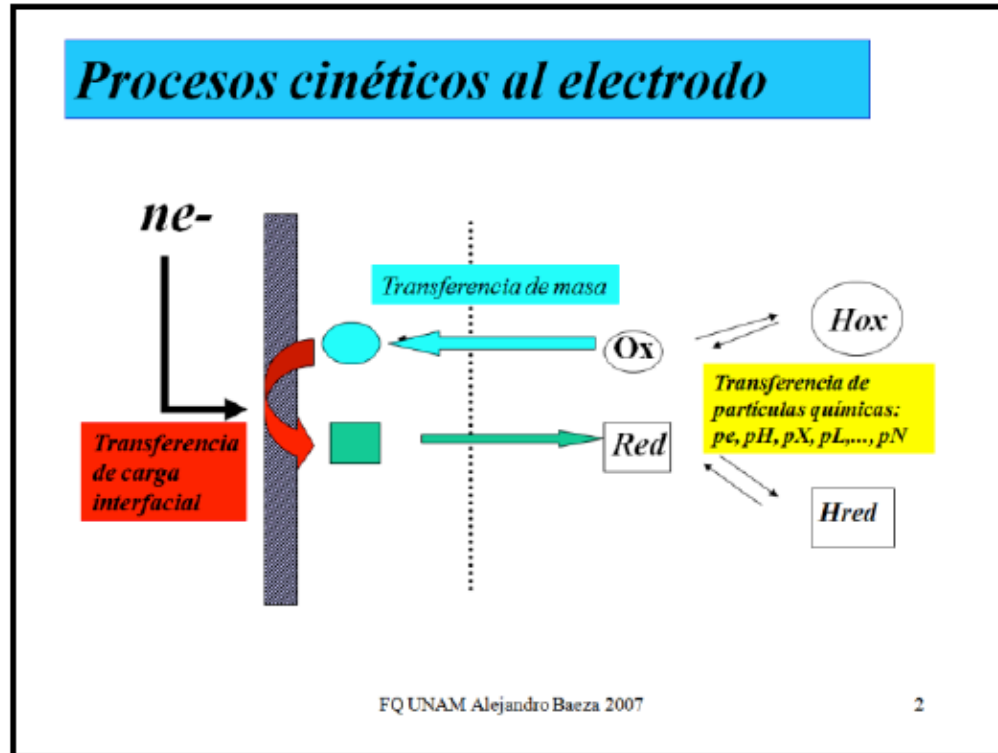


PCA (potencial de circuito abierto: $I = 0$)

II/ Se rompe el equilibrio:



Una vez “disparada” la transferencia de carga interfacial después de migrar lónicamente (y opcionalmente agitar mecánicamente la solución) se acoplan los demás procesos cinéticos: transferencia de masa por **difusión**, las posibles **Reacciones químicas acopladas**:



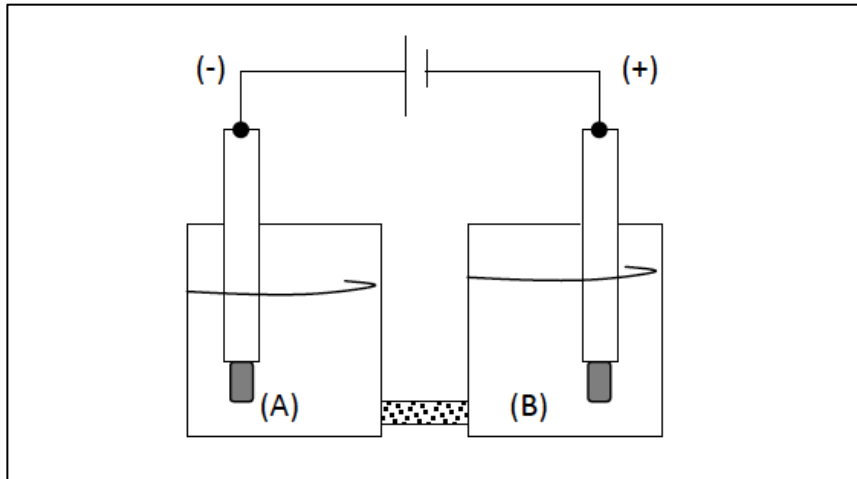
El proceso electroanalítico puede realizarse: de manera exhaustiva (*columbimetría*) o de manera dosificada (*electroanálisis*) :

Transferencia de carga interfacial de manera **Electrólisis exhaustiva:**

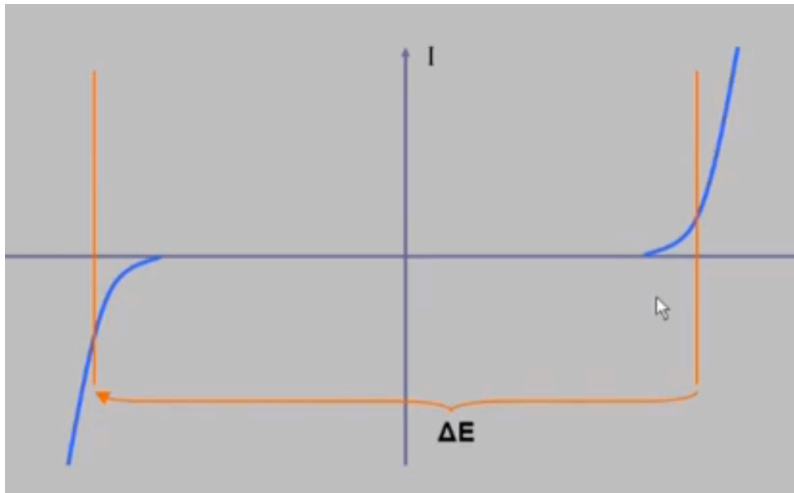
Coulombimetria: $Q = nFm$,

Procesos cinéticos en exceso: $\Delta E, I_{\text{electr}}, (dm/dt) = v_{\text{agit}}$, **constantes.**

Proceso limitante: reacciones químicas acopladas.



Se monitorea y mide
la masa total electrolizada
(química o fisicoquímicamente)*

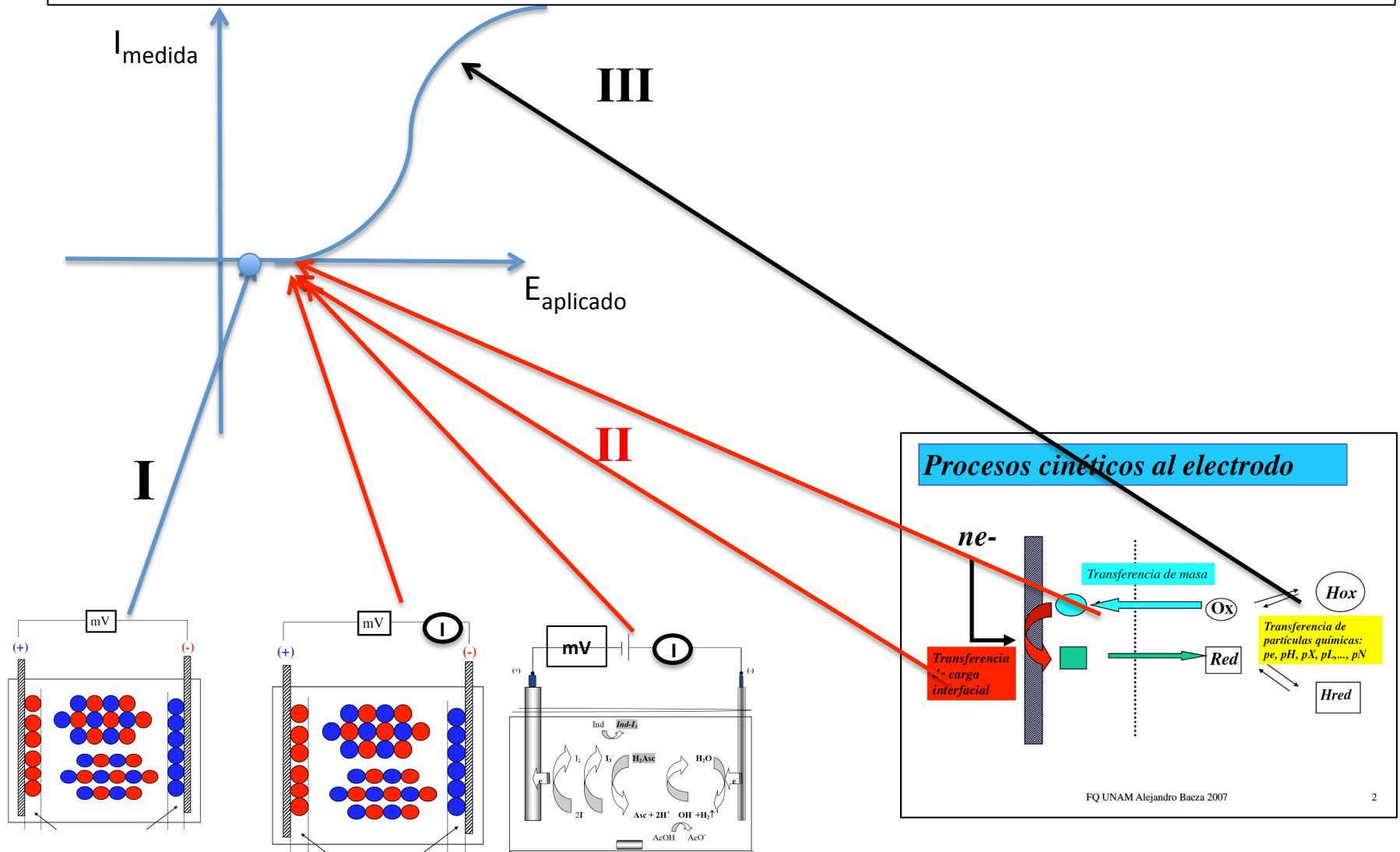


No es necesario medir o
Monitorear la : $\Delta E, I_{\text{electr}}$

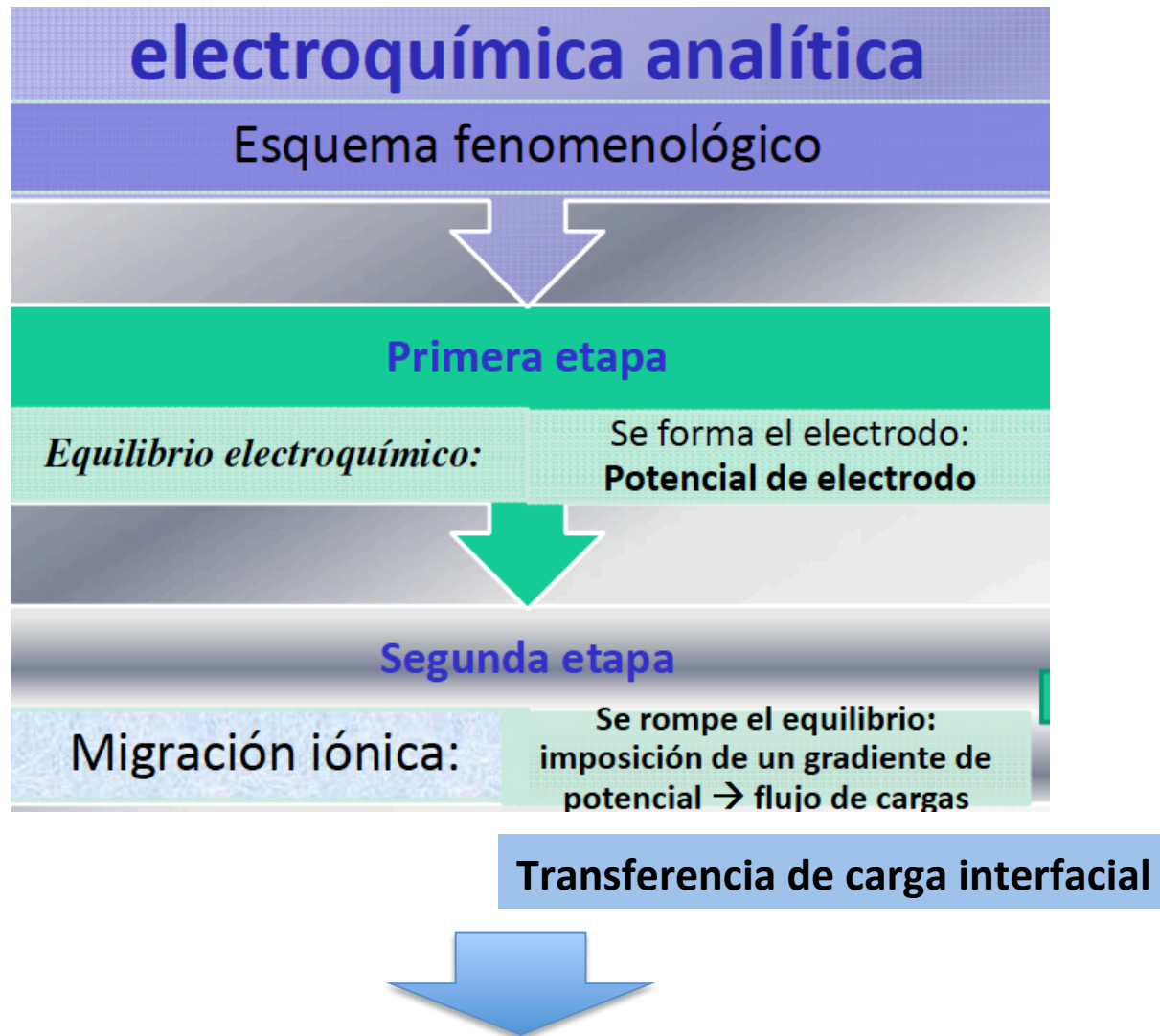
* Estas cuantificaciones
están clasificadas dentro
de los Métodos Químicos de Análisis

Electroanálisis:

Para registrar todos los procesos en las diferentes etapas limitantes y obtener información analítica selectiva se efectúa el **proceso electroanalítico dosificadamente**.



II/ Se rompe el equilibrio:



Condiciones operatorias analíticas para etapa II y III:

Condiciones operatorias analíticas para etapa II:

Condiciones operatorias (I)

1) Los electrodos: 3

EA: Gran superficie

ET: MICROELECTRODO

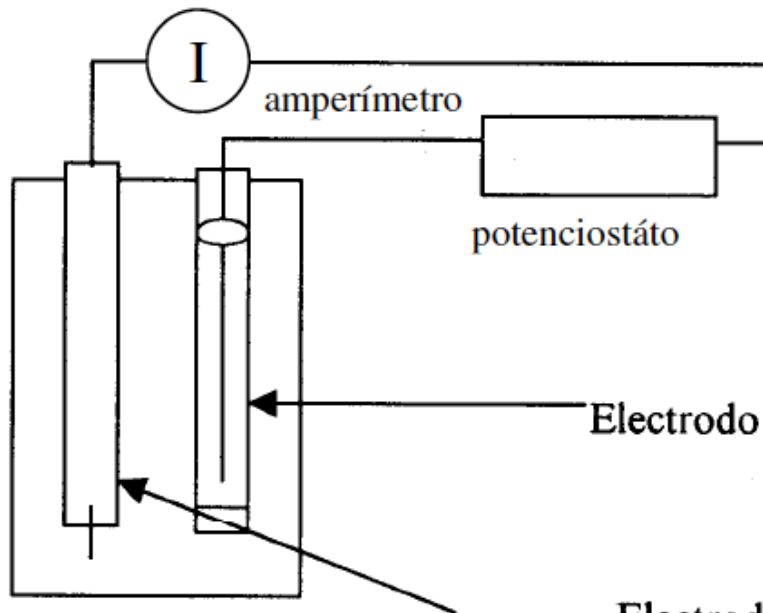
ER: $(dE/dI) \rightarrow 0$

1) Electrolito soporte inerte

2) Régimen hidrodinámico controlado

LOS ELECTRODOS Y LAS CELDAS

Sistema de 2 electrodos:

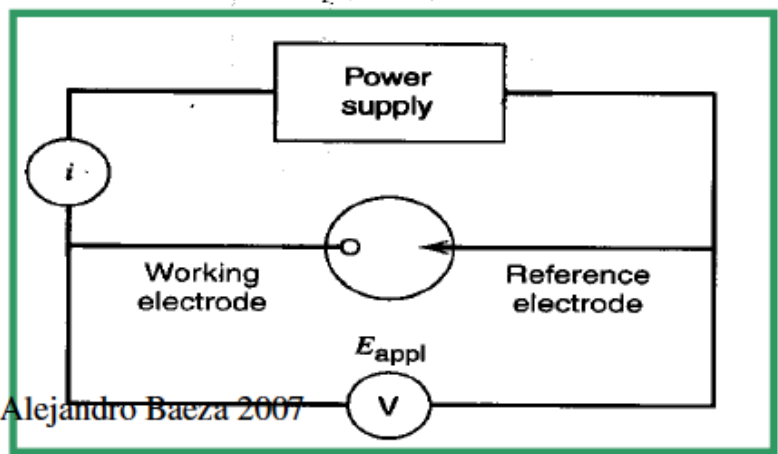
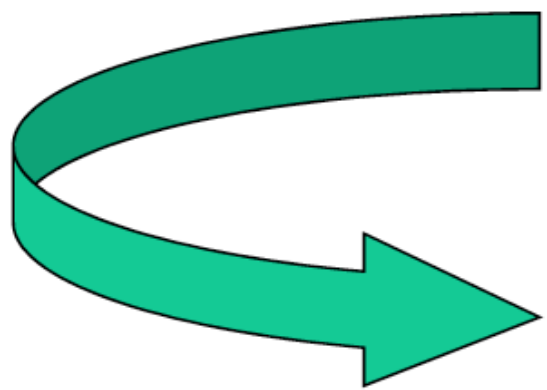


ANALITICA
3E 8 JUL 21

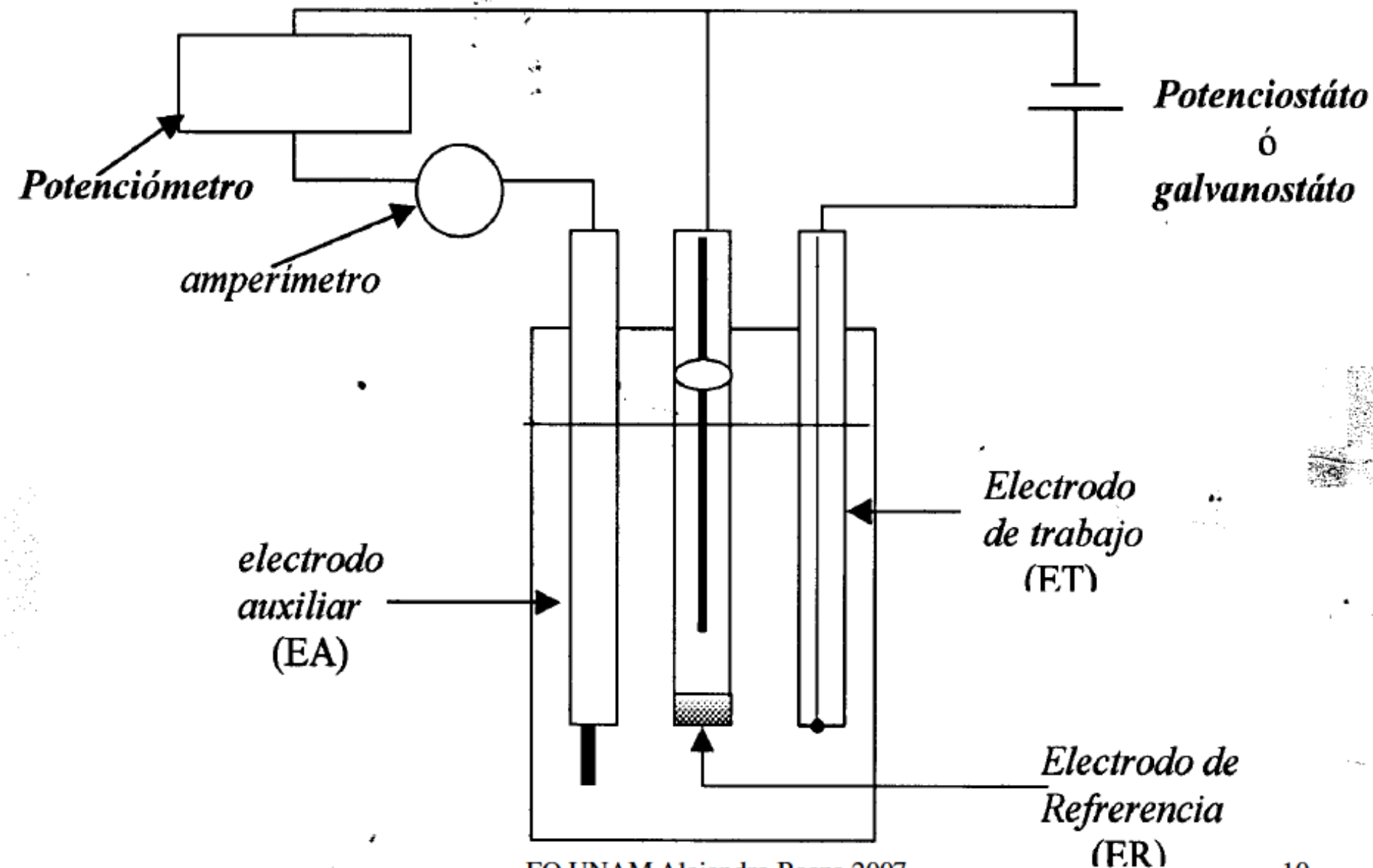
ALEJANDRO

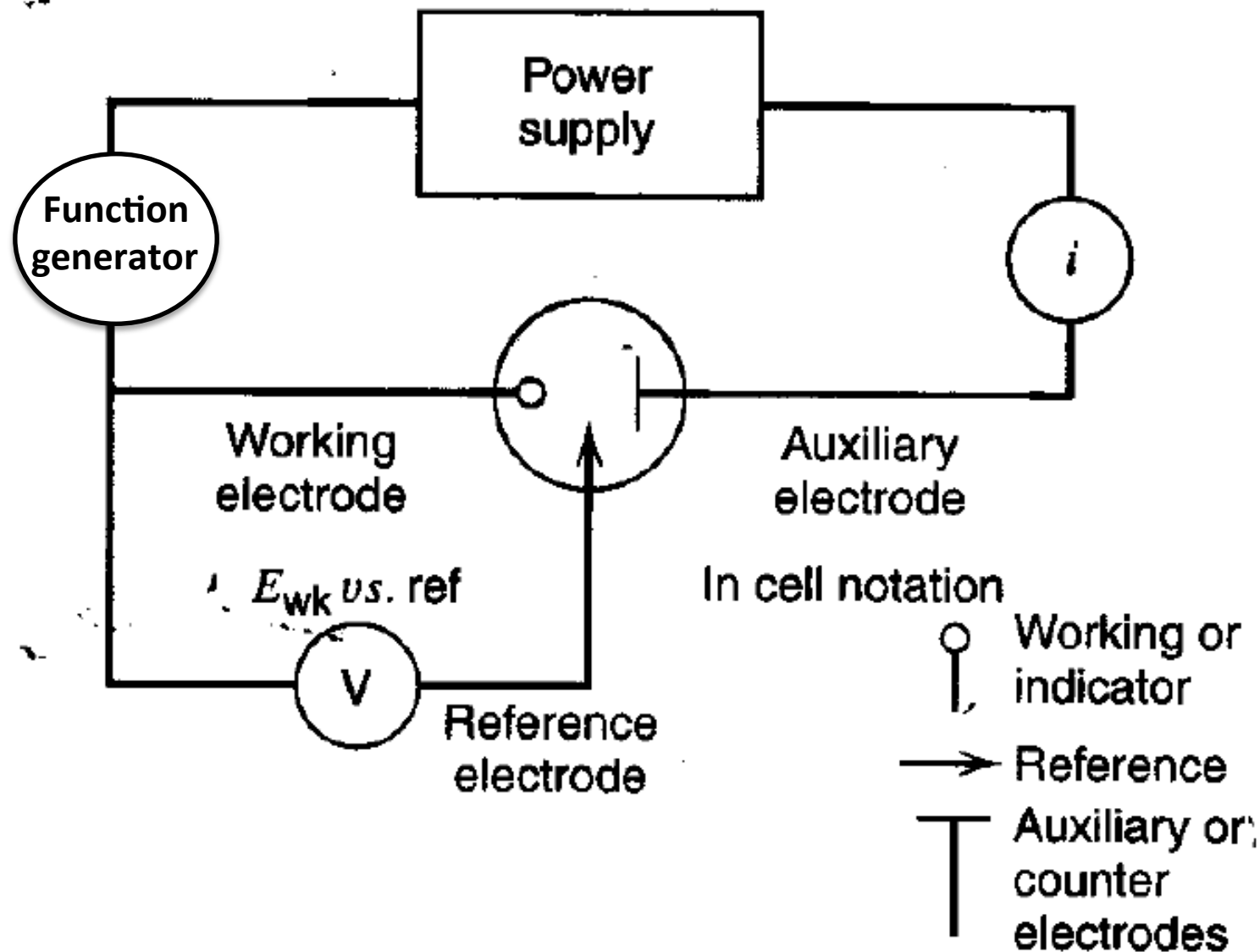
Electrodo de referencia: ER

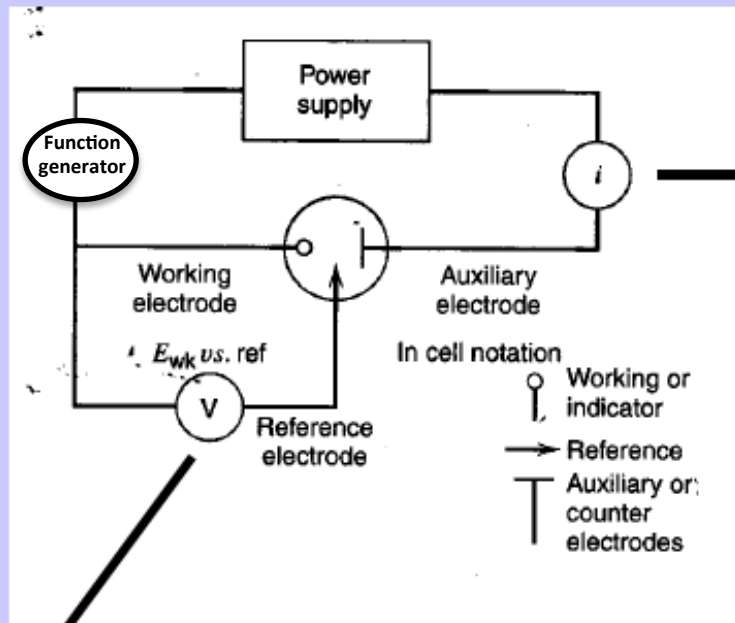
Electrodo de trabajo o indicador: ET



B) Sistema de tres electrodos:

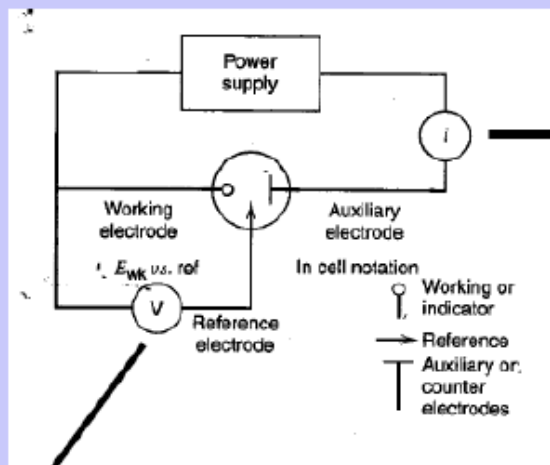






$$I_{leía} = I_{capacitiva} + I_{faradaica} = I_{cap} + (I_{migr} + I_{convec} + I_{dif})$$

$$E_{imp.} = E_{ohm} + E_{despol} + \eta$$



microelectrodo

EGD
EGM
Sin agit

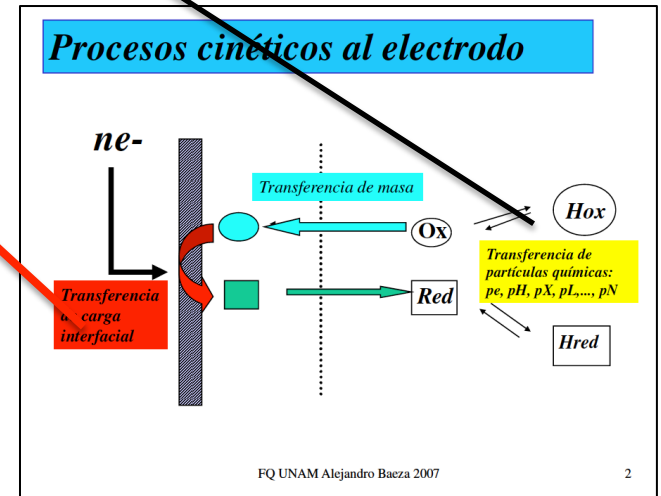
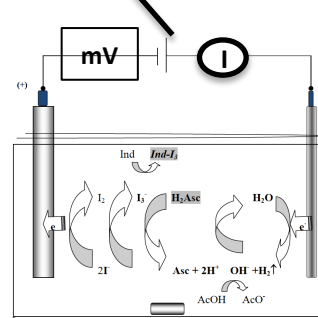
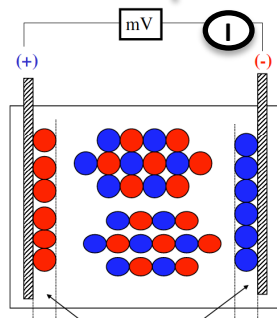
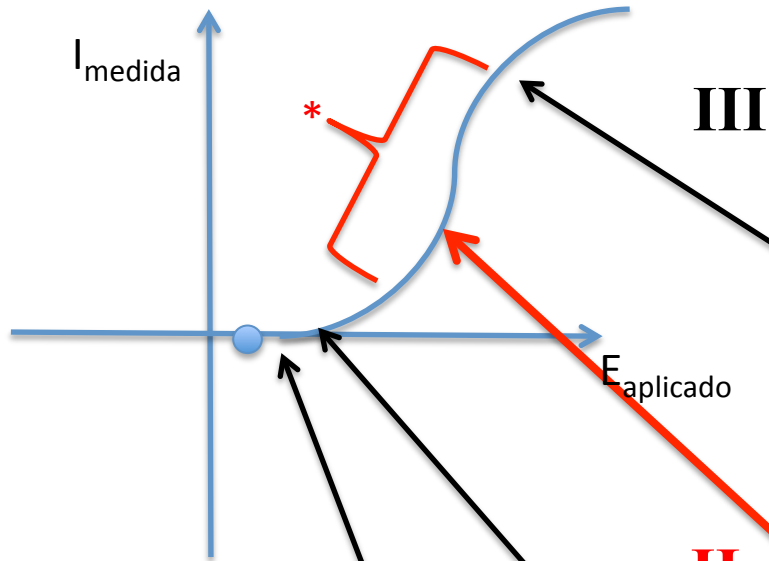
$$I_{leida} = I_{capacitiva} + I_{faradaica} = I_{cap} + (I_{migr} + I_{convec} + I_{dif})$$

EBS

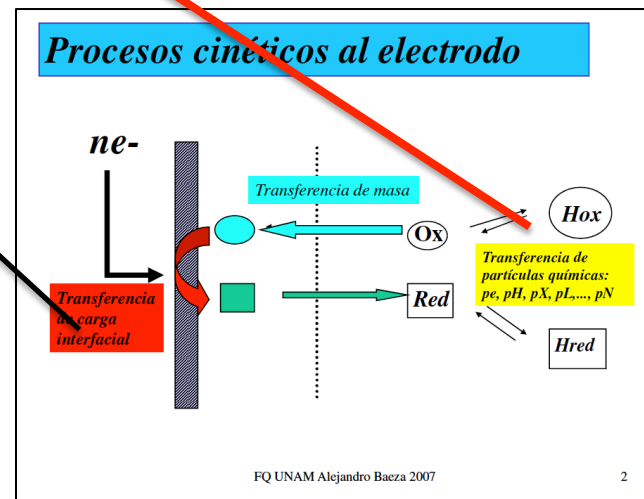
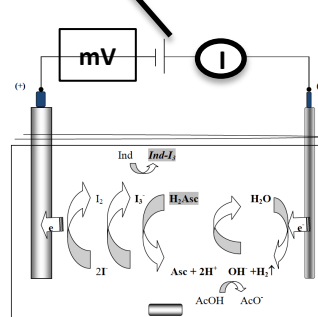
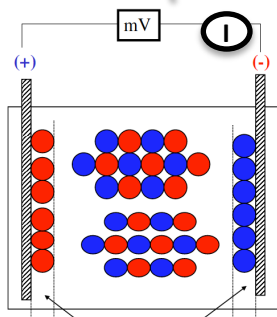
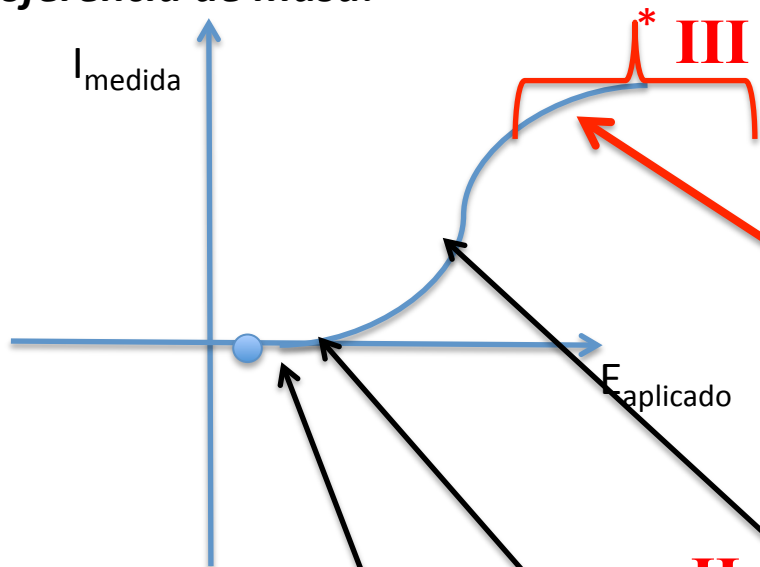
$$E_{imp.} = E_{ohm} + E_{despol} + \eta$$

En estas condiciones controladas de microelectrólisis y régimen convectivo controlado:

Una vez iniciado el proceso II, **predomina*** la cinética de transferencia de carga:

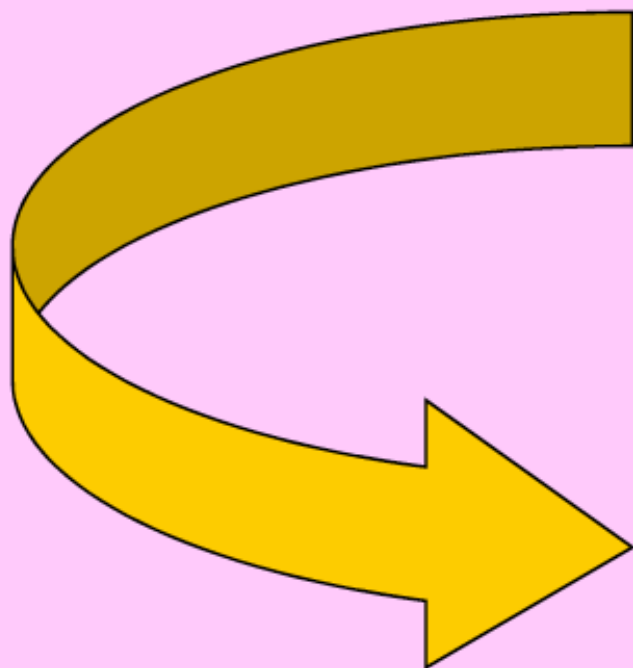
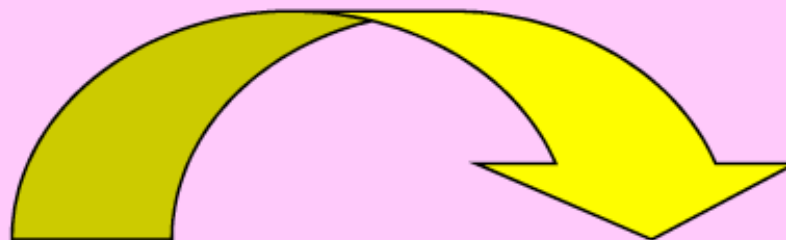


Una vez iniciado el proceso II, predomina la cinética de transferencia de carga, al transcurrir el tiempo suficiente, se agota al electrodo la materia y empieza a **predominar*** la cinética de **transferencia de masa**:



*Cinetica
De
transferencia
de carga interfacial*

Con respecto al proceso II:



*Naturaleza del electrodo:
Pt, Ru, Pd, Hg, C, etc.*

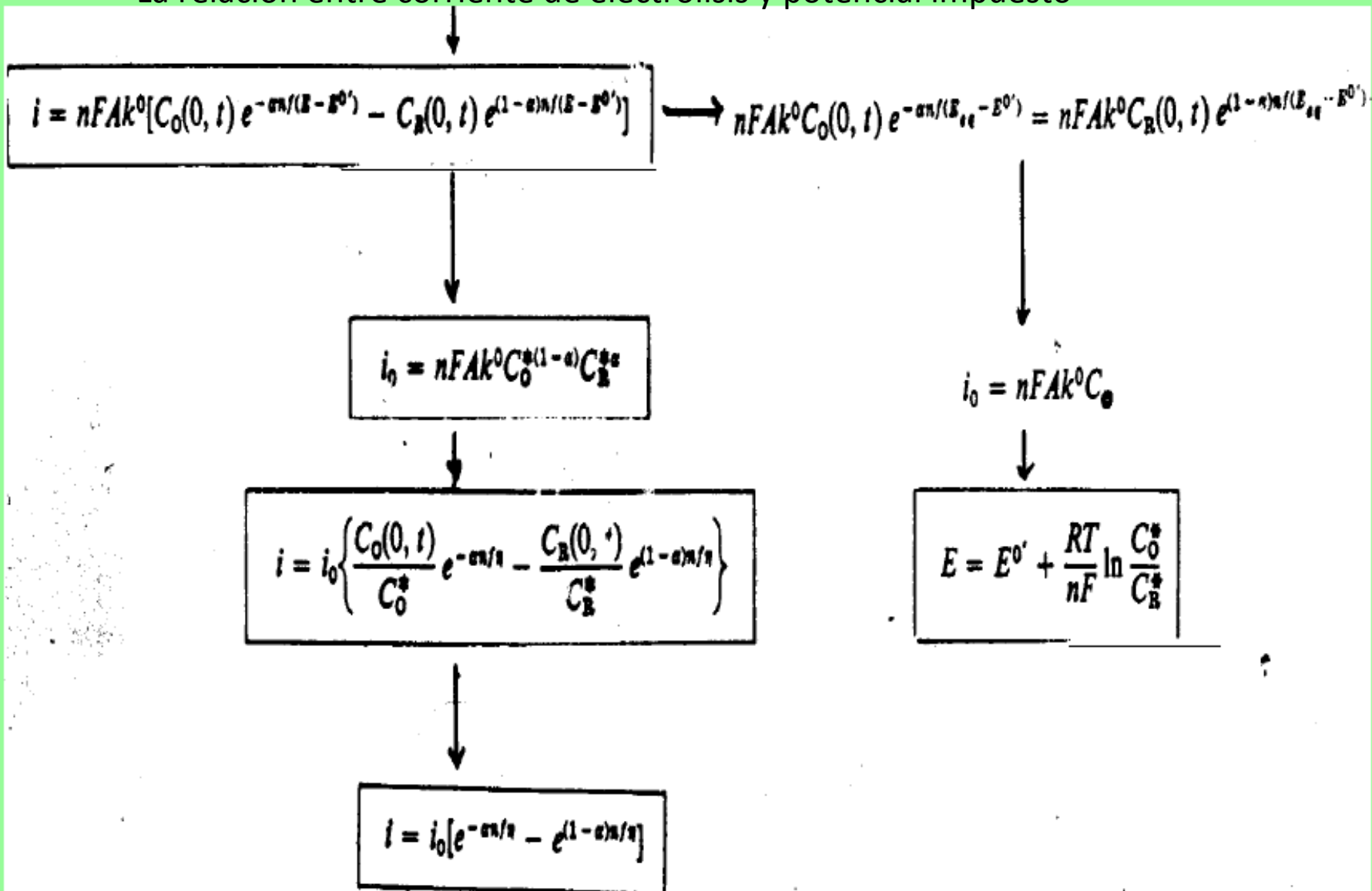
Electrodos modificados

Catalizadores

Disolvente

Temperatura

La relación entre corriente de electrólisis y potencial impuesto



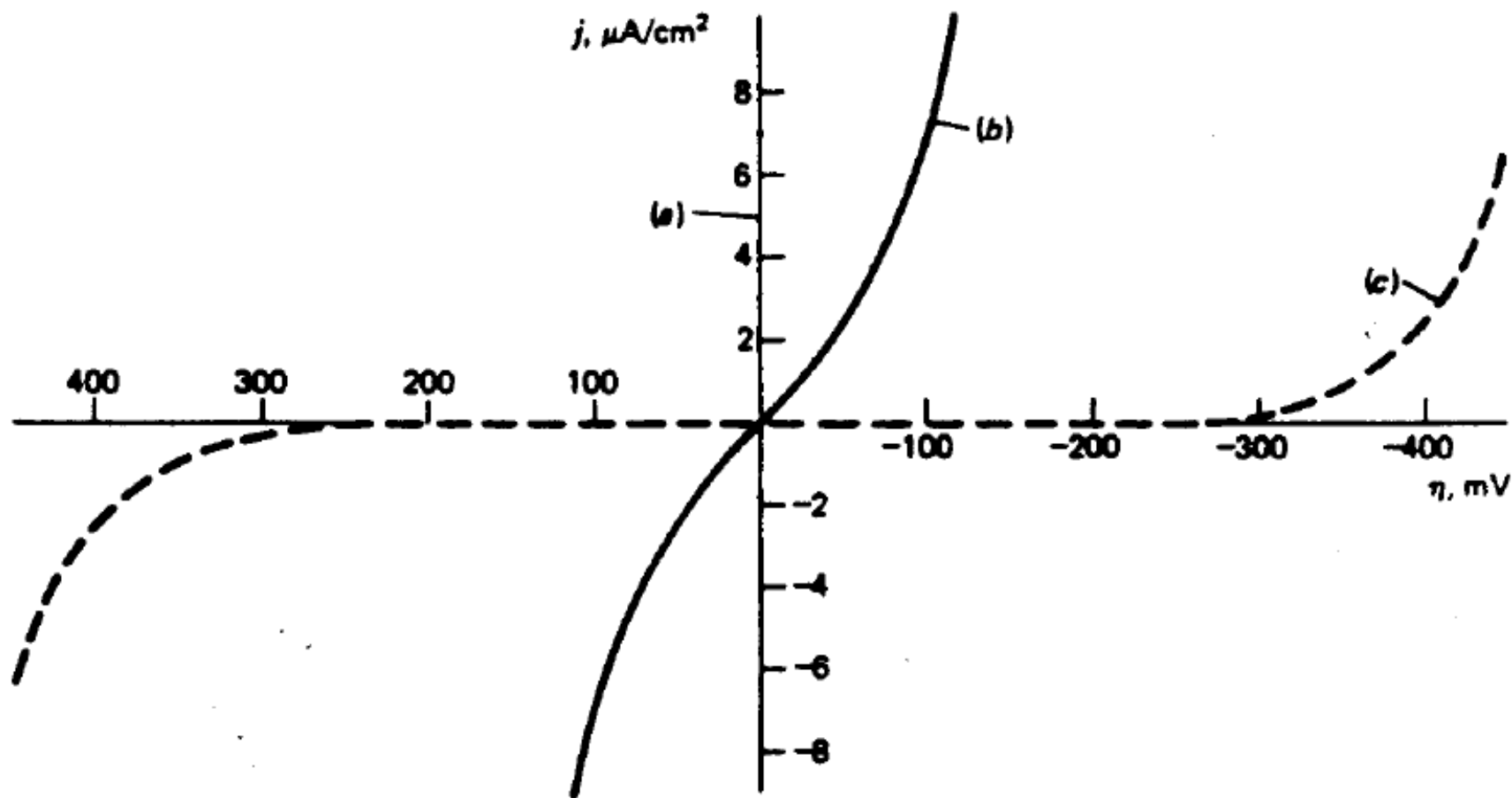


Figure 3.5.2

Effect of exchange current density on the activation overpotential required to deliver net current densities. (a) $j_0 = 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$, (b) $j_0 = 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, (c) $j_0 = 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$. For all cases the reaction is $\text{O} + ne \rightleftharpoons \text{R}$ with $\alpha = 0.5$, $n = 1$, and $T = 298 \text{ K}$.

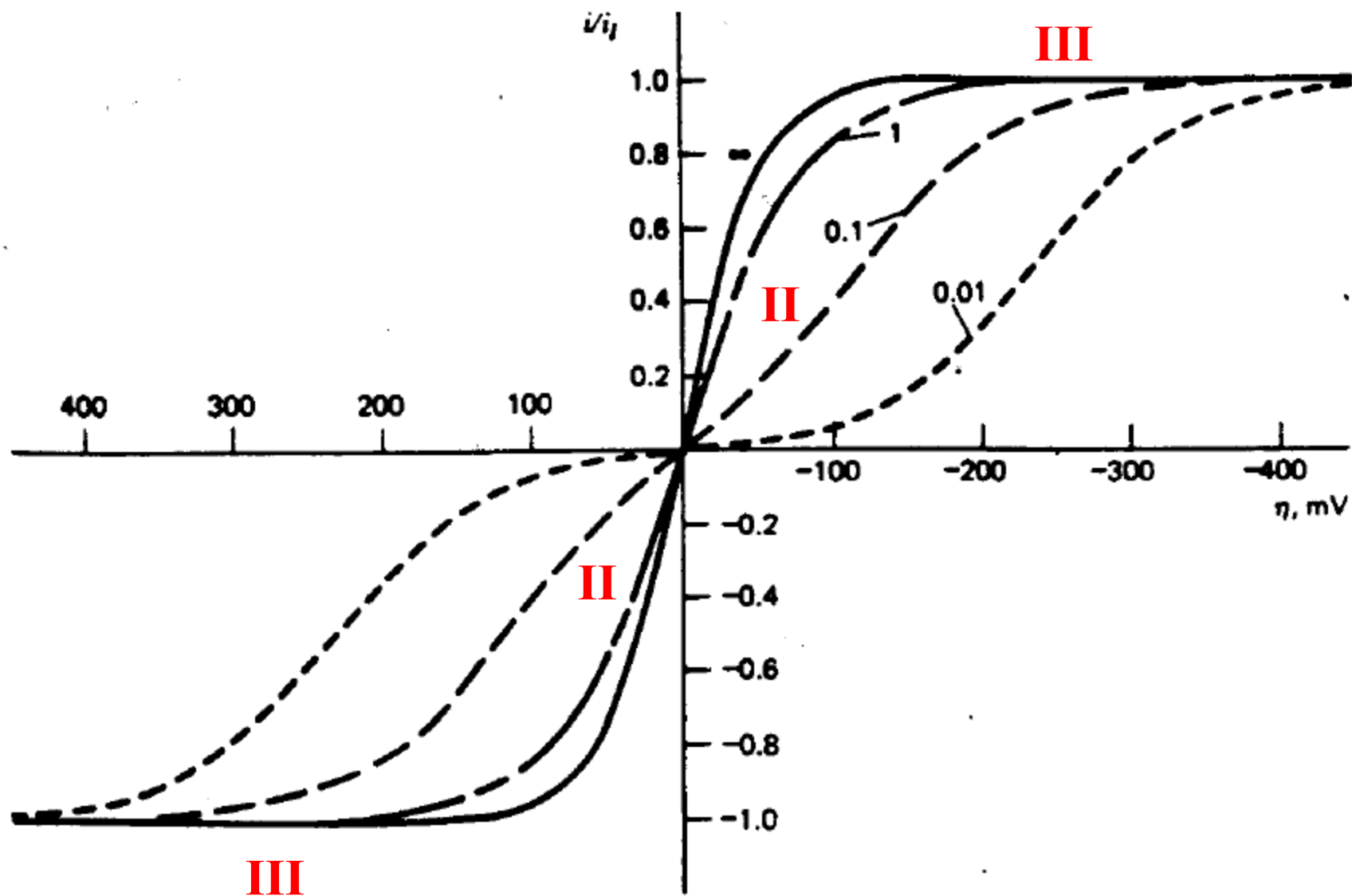
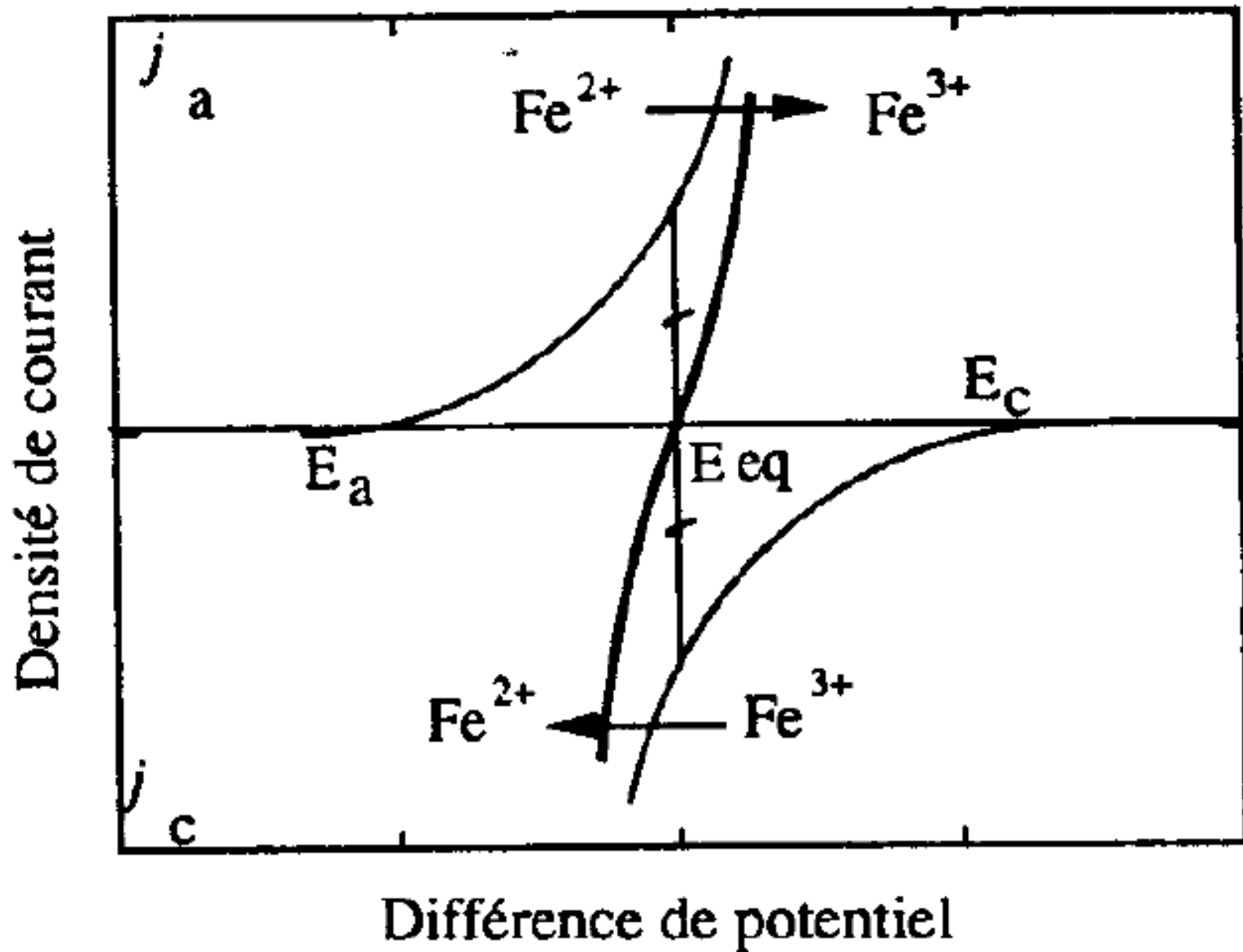
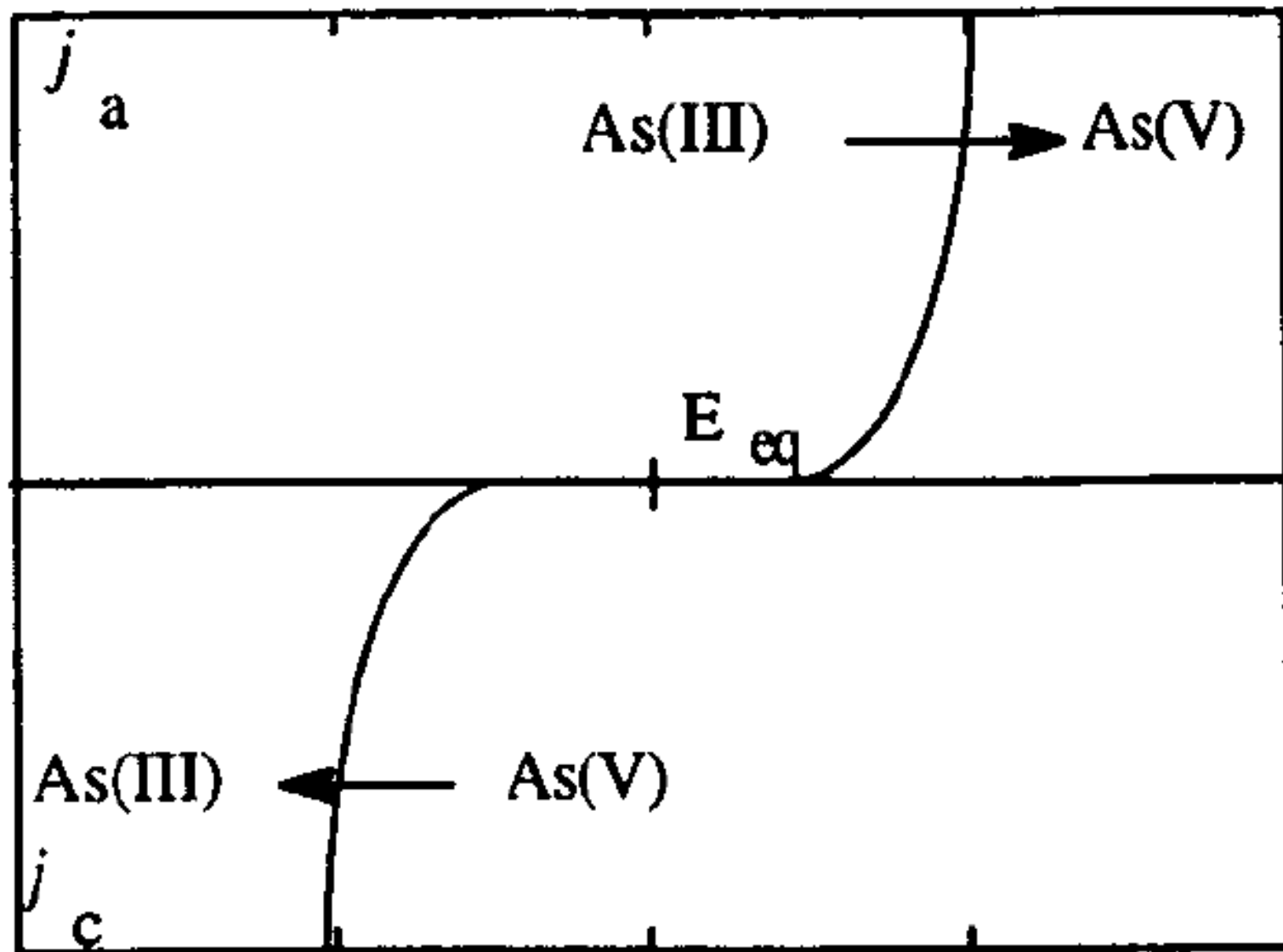


Figure 3.5.6

Relationship between the manifestation of an activation overpotential and net current demands relative to the exchange current. The reaction is $O + ne \rightleftharpoons R$ with $\alpha = 0.5$, $n = 1$, $T = 298 \text{ K}$, and $i_{l,c} = -i_{l,a} = i_l$. Numbers by curves show i_0/i_1 . ¹⁴

$$j_{\text{global}} = j_a + j_c$$





Différence de potentiel $E - E_{eq}$

Figure 4.3

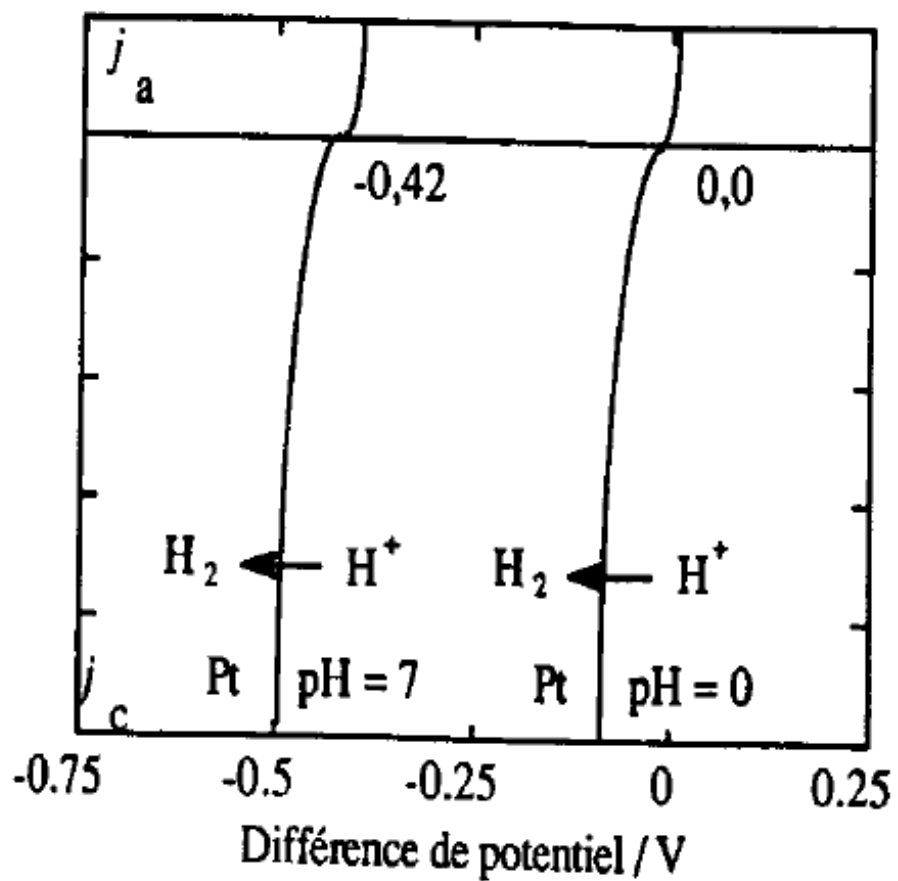


Figure 4.5

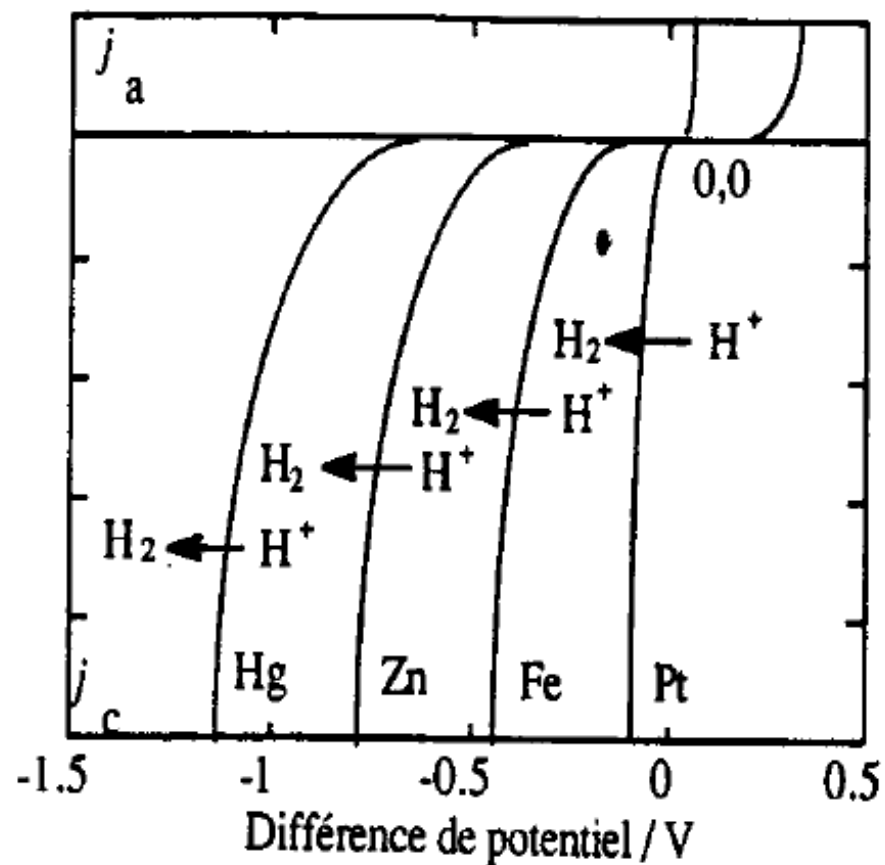
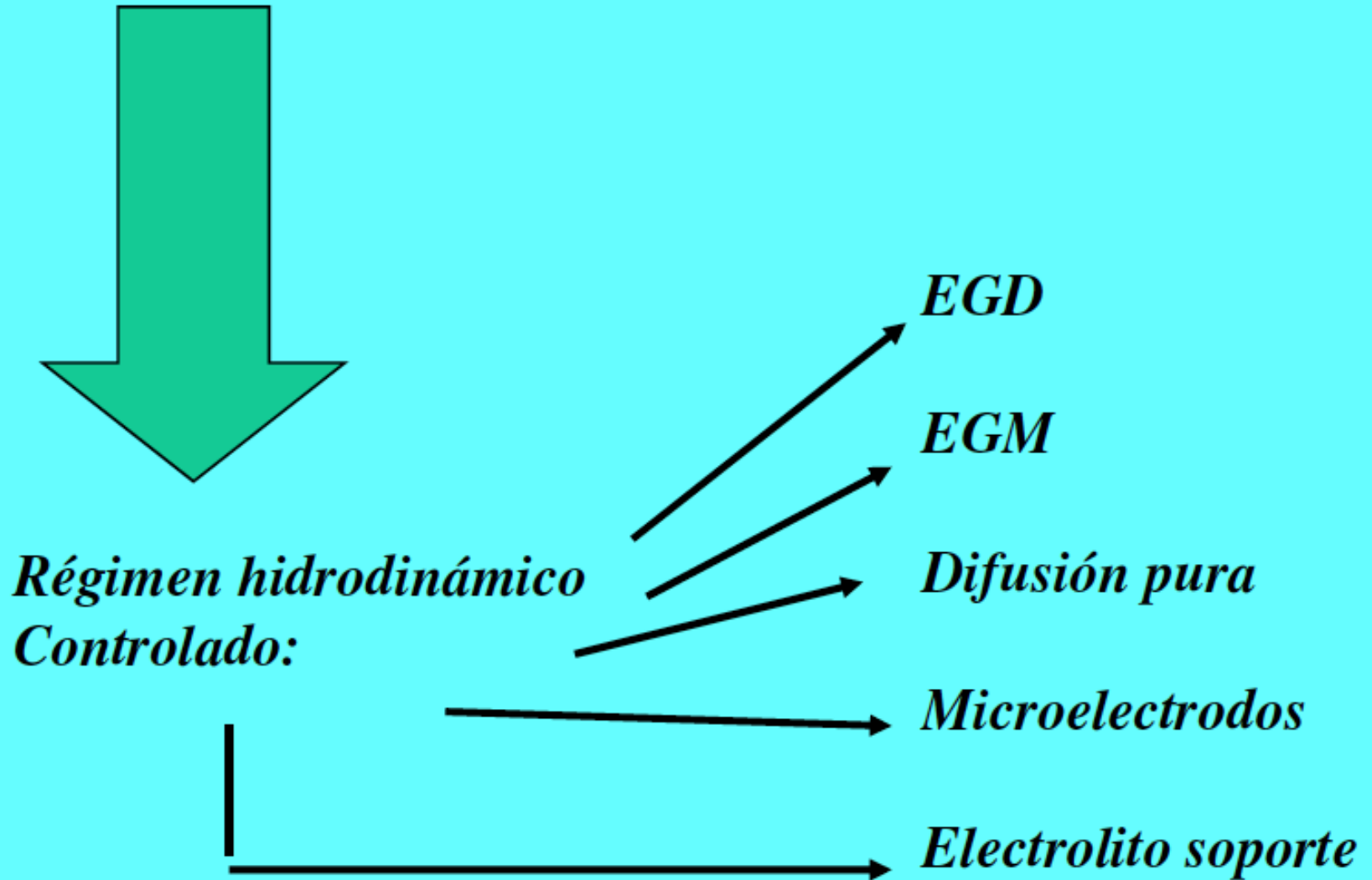


Figure 4.6

Con respecto al proceso III:

Transferencia de masa



Régimen hidrodinámico controlado:

V/

Régimen convectivo laminar

IV/

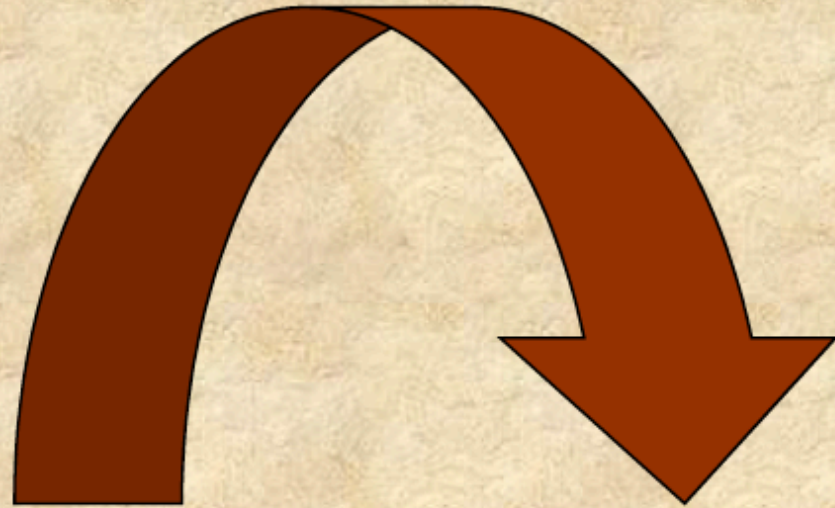
Sin agitar

ultramicroelectrodos

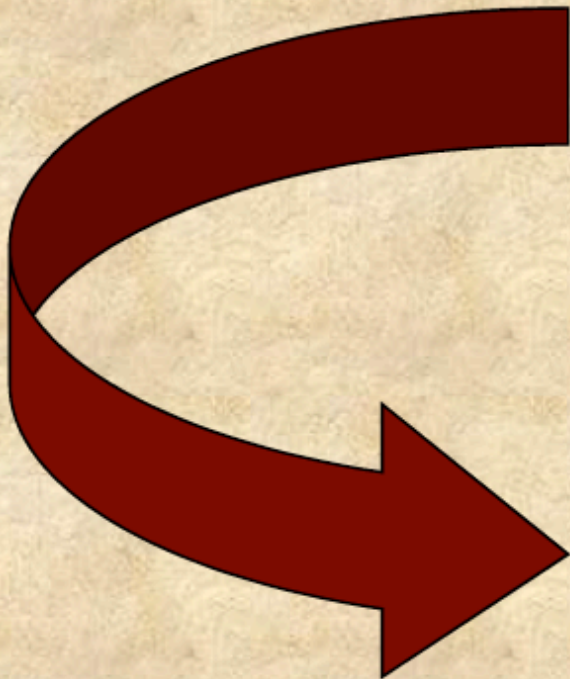
III/

Flujo continuo

*Transferencia
de
partículas
químicas*



*Amortiguamiento
Múltiple, $p_e = f(pH, pL, pM)$*



*Disolvente
Temperatura, Fuerza iónica
Estructura
Catalizadores,*