

Electroquímica Analítica

Las celdas electroquímicas con electrodos de gran superficie y membranas separadoras son muy usadas en Química Sintética (orgánica, inorgánica e industrial). En Química Analítica los electrodos son diseñados para operar en condiciones controladas que permitan predecir y explicar las variables eléctricas involucradas en las reacciones electroquímicas por medio de modelos teóricos con ecuaciones matemáticas conocidas.

Dependiendo del estado de la reacción electroquímica en estudio es el tipo de diseño de la celda electroquímica a utilizar. En general las diferentes etapas de interés para el estudio y aplicación de las reacciones electroquímicas en orden fenomenológico (*en orden de aparición*) son:

Equilibrio electroquímico (corriente nula)



migración iónica

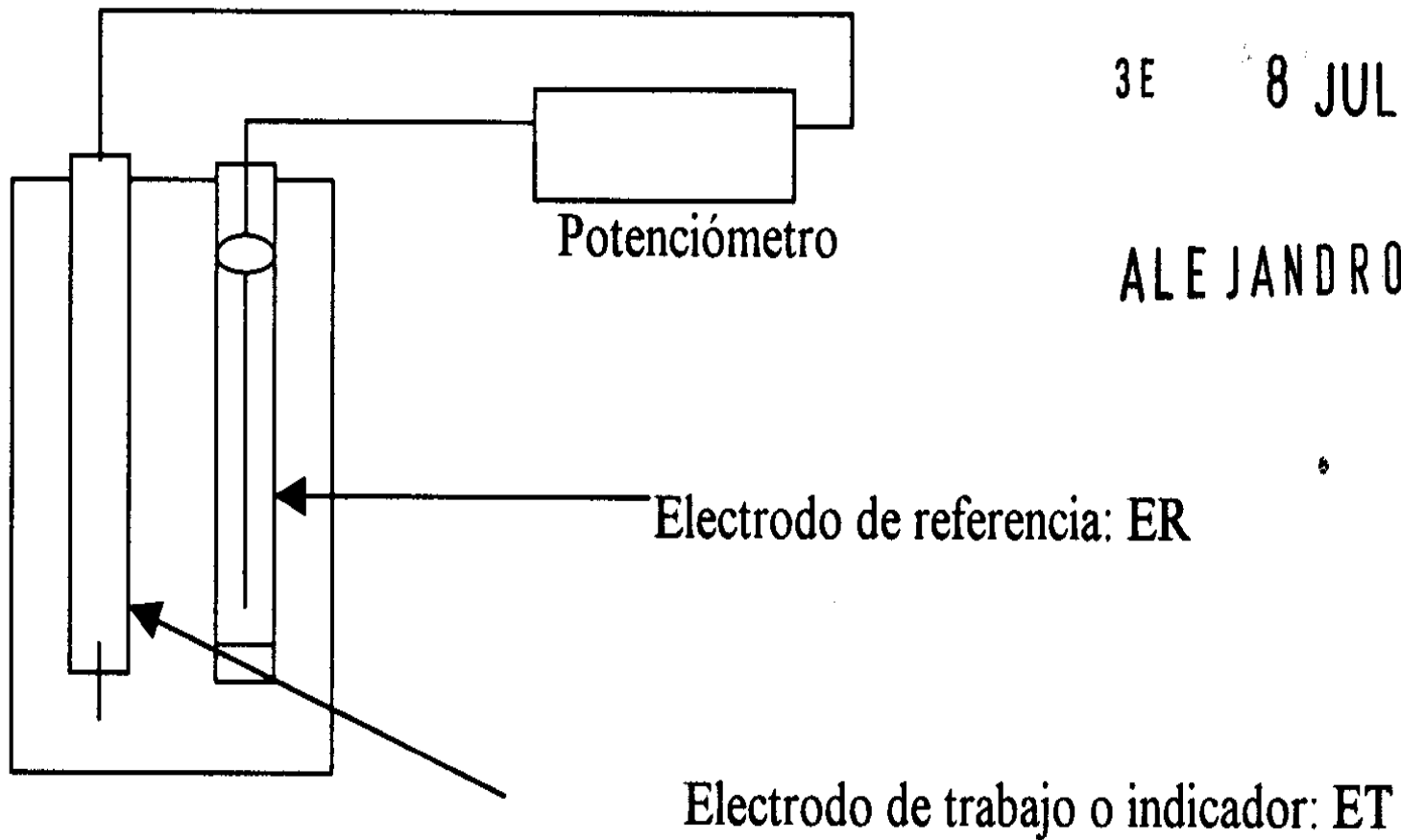


transferencia de carga



transferencia de masa

A) Sistema de dos electrodos para potenciometría:



ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

3E 8 JUL 2002 3F

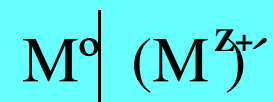
ALEJANDRO BAEZA

Electrodos indicadores

Primer grupo, tipo I: $M^{\circ} | M^{Z+}$

Primer grupo, tipo II: $M^{\circ} | MX \downarrow$

Primer grupo, tipo III: $M^{\circ} | MX \downarrow = ML$



Segundo grupo: Redox

Tercer grupo: Electrodos de membrana, ISE, biosensores

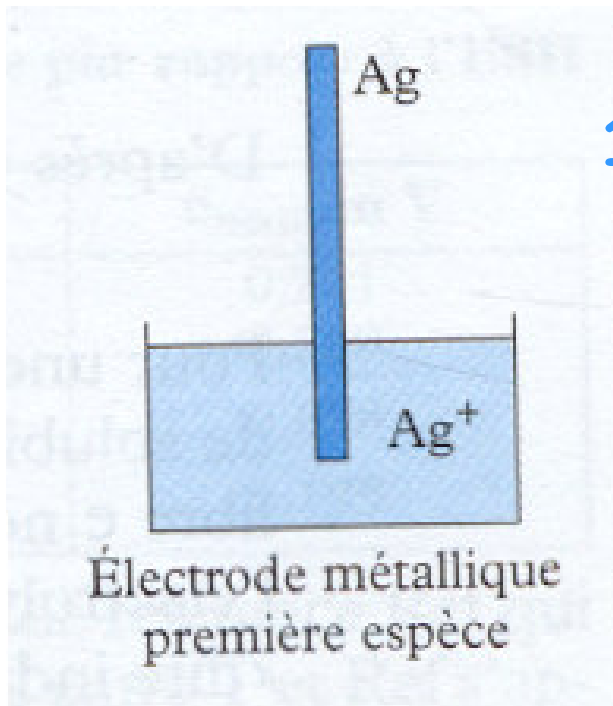
James A. Plambeck

“Electroanalytical Chemistry.

Basic Principles and Applications

John Wiley & Sons. 1982.

FQ UNAM ALejandro Baeza 2007



1er I

redox

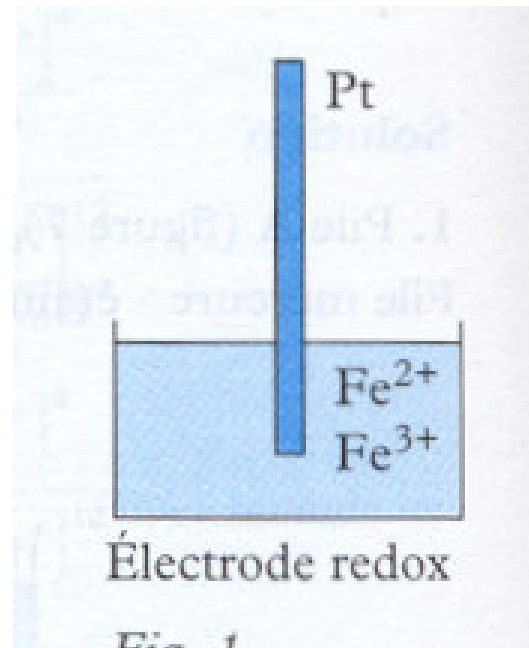
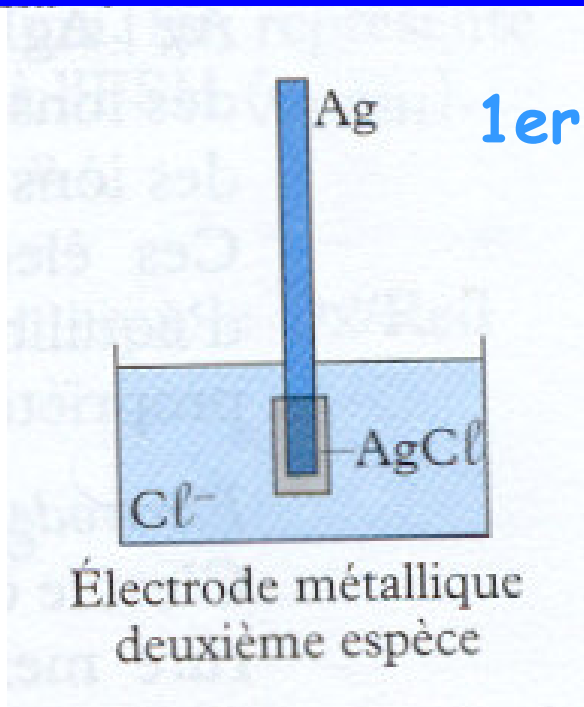


Fig. 1



1er II

membrana

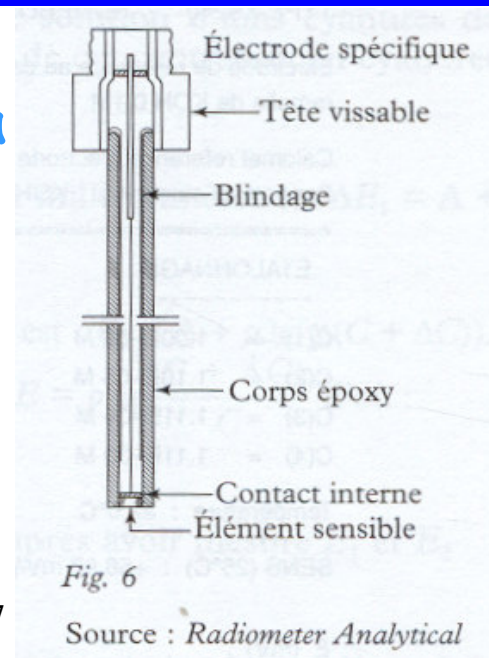
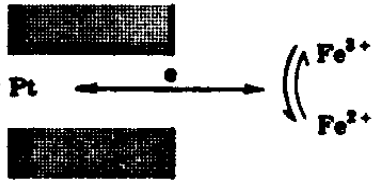
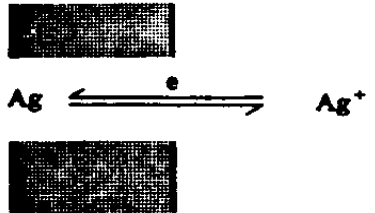
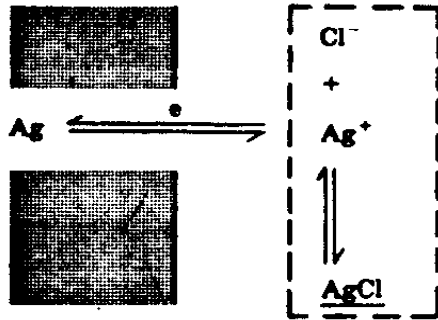
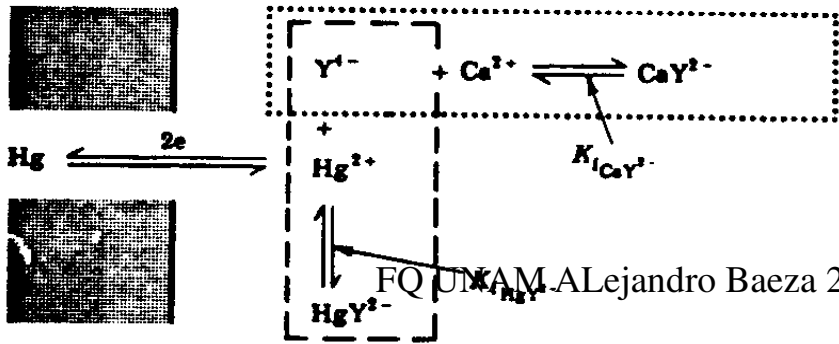


Table 28.1 Metal Indicator Electrodes

Type	Representative Electrode Reaction Mechanism	Nernst Equation
Redox		$E_{\text{ind}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$
First kind		$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}$
Second kind		<p>Substitute $K_{\text{sp}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ into above equation:</p> $E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{K_{\text{sp}}}$ $= E_{\text{Ag}, \text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$
Third kind		$E_{\text{ind}} = E_{\text{HgY}^{2-}, \text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HgY}^{2-}} \cdot K_{\text{CaY}^{2-}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$

Electrodos de referencia convencionales

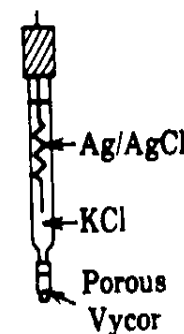
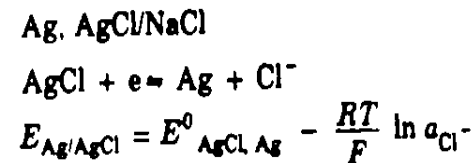
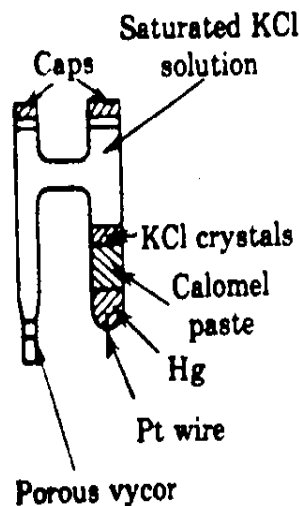
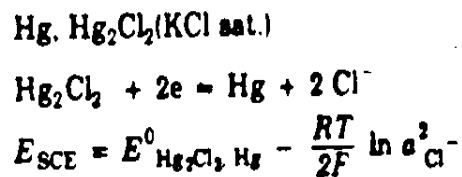
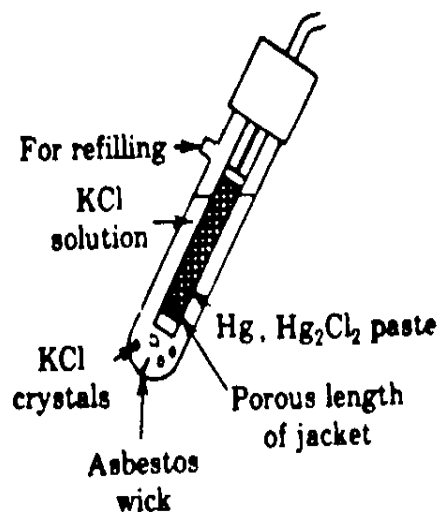
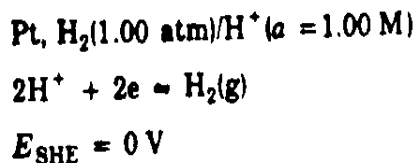
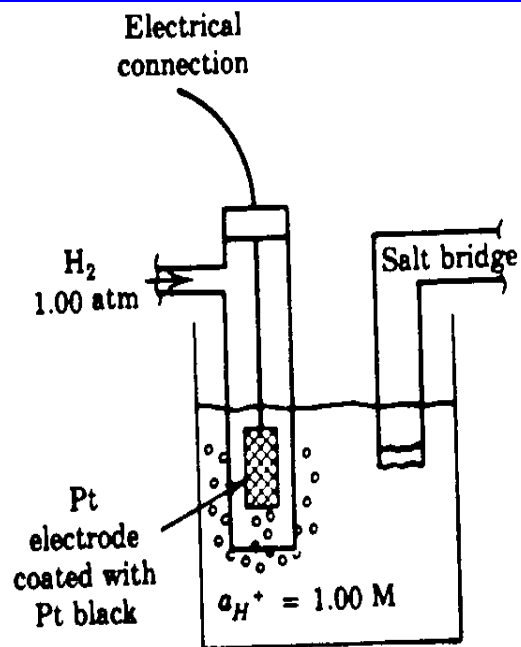


Fig. 27.3 Reference electrodes. (a) Standard hydrogen electrode, SHE. (b) Saturated calomel electrode, SCE, with asbestos wick for salt-bridge junction. (c) SCE of H-cell design with porous vycor glass for salt bridge junction. (d) Silver-silver chloride electrode, Ag/AgCl.

Howard A. Strobel
 William R. Heineman

“Chemical Instrumentation: A Systematic Approach” Third Ed. John Wiley & Sons.
 1989.

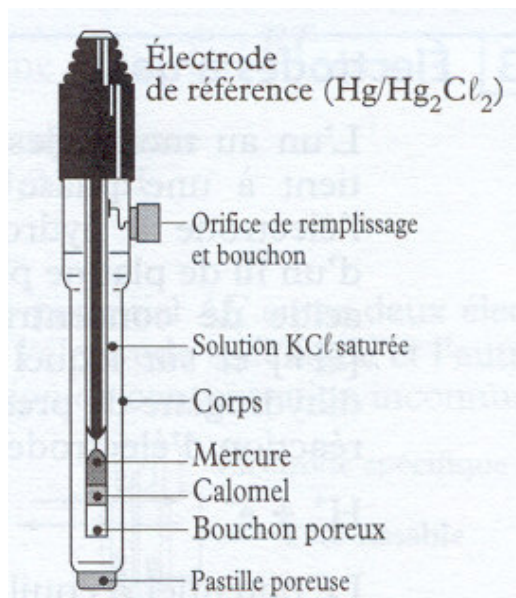


Fig. 4

Tableau : Potentiels de quelques électrodes de référence par rapport à l'ESH à 25 °C

Électrode	Électrolyte	$e_{/ESH}$ en V
Au calomel	KCl saturé	0,241
	KCl 1 mol/L	0,280
Au sulfate de mercure (I)	K ₂ SO ₄ saturé	0,658
Au chlorure d'argent	KCl saturé	0,195

C. Rochaix

“Électrochimie”

Thermodynamique-Cinétique

Éditions Nathan. 1996

FQ UNAM Alejandro Baeza 2007