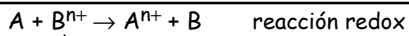
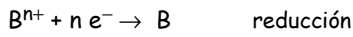
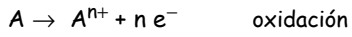


#### Tema 4: Técnicas Electroquímicas

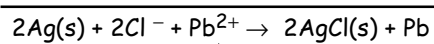
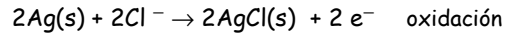
Fundamento: oxidación o reducción de un analito y medida del potencial y la corriente eléctricos generados

Reacciones de reducción/oxidación (redox)

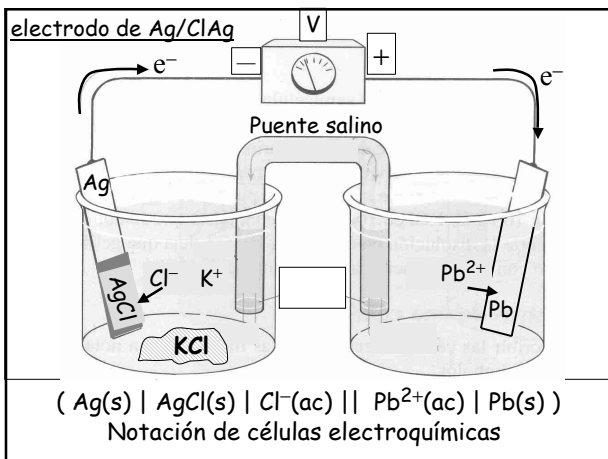
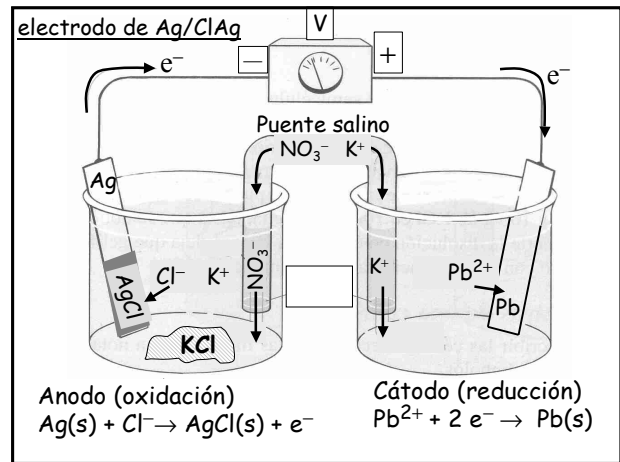
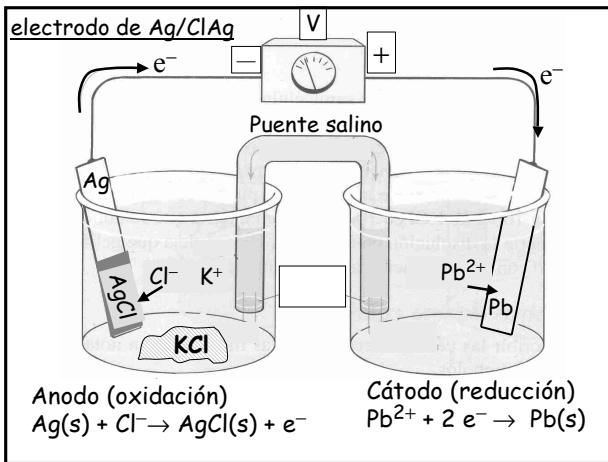


↑ agente oxidante (se reduce)  
↑ agente reductor (se oxida)

Ejemplo de reacción redox (práctica 5)  
detección de Pb con un electrodo de Ag/ClAg

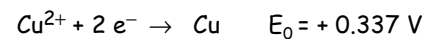
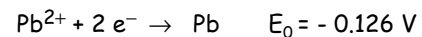


↑ agente reductor (se oxida)  
↑ agente oxidante (se reduce)



Potencial estándar de un electrodo

Se escribe la reacción en el sentido de reducción

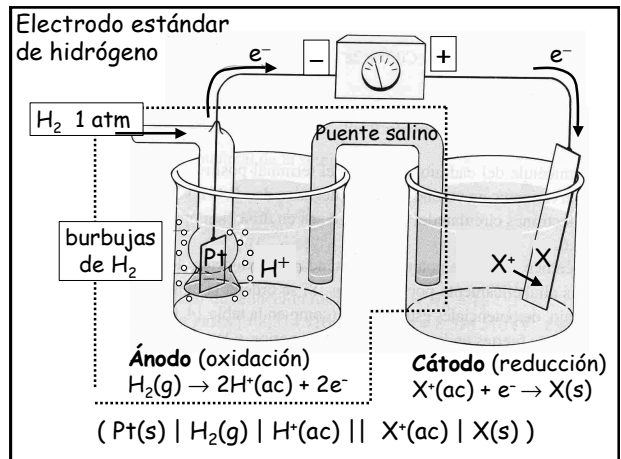


La tendencia a la reducción es tanto mayor cuanto más positivo sea el potencial

un buen oxidante tiene  $E_0$  positivo  
un buen reductor tiene  $E_0$  negativo

Más ejemplos: Tabla 14.1 del Harris

	$E_0$
buen oxidante	
$\uparrow$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.33 V
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$	+ 0.80 V
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	+ 0.00 V
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	- 0.40 V
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K(s)}$	- 2.94 V
buen reductor	



Ejemplo (práctica 5):  
 Potencial de reducción del  $\text{Pb}^{2+}$  con respecto del electrodo de  $\text{Ag/ClAg}$

$2\text{AgCl(s)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag(s)} + 2\text{Cl}^- \quad E_0 = +0.197 \text{ V}$   
 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} \quad E_0 = -0.126 \text{ V}$

$2\text{Ag(s)} + 2\text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{AgCl(s)} + \text{Pb} \quad E_0 = ?$

Ejemplo (práctica 5):  
 Potencial de reducción del  $\text{Pb}^{2+}$  con respecto del electrodo de  $\text{Ag/ClAg}$

$2\text{AgCl(s)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag(s)} + 2\text{Cl}^- \quad E_0 = +0.197 \text{ V}$   
 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} \quad E_0 = -0.126 \text{ V}$

$2\text{Ag(s)} + 2\text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{AgCl(s)} + \text{Pb}$   
 $E_0 = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = -0.126 \text{ V} - (+0.197 \text{ V}) = -0.323 \text{ V}$

Una reacción redox es espontánea si  $E_0 > 0$

El potencial real no siempre es el estándar:  
 Ley de Nernst

$2\text{Ag(s)} + 2\text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{AgCl(s)} + \text{Pb} \quad E_0 = -0.323 \text{ V}$

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

El potencial real no siempre es el estándar:  
 Ley de Nernst

$2\text{Ag(s)} + 2\text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{AgCl(s)} + \text{Pb} \quad E_0 = -0.323 \text{ V}$

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

T: temperatura  
 R: constante de los gases = 8.314 J/(mol K)  
 n: número de electrones que se intercambian  
 F: constante de Faraday = carga de 1 mol de  $\text{e}^-$  (96500 C/mol)

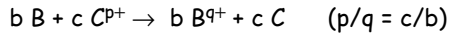
cociente de reacción

$$Q = \frac{[\text{AgCl}]^2 [\text{Pb}]}{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Pb}^{2+}]}$$

$$= \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Pb}^{2+}]}$$

(La actividad de un sólido puro es a=1)

Ley de Nernst: Formulación rigurosa en términos de actividades



$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

si  $Q = 1 \Rightarrow E = E_0$

si  $E = 0 \Rightarrow Q = K$   
K: cte. equilibrio

cociente de reacción

$$Q = \frac{(A_{Bq+})^b (A_C)^c}{(A_B)^b (A_{Cp+})^c}$$

$A_X$ : actividad de la especie X

$\gamma_X$ : coeficiente de actividad

$$A_X = \gamma_X [X]$$

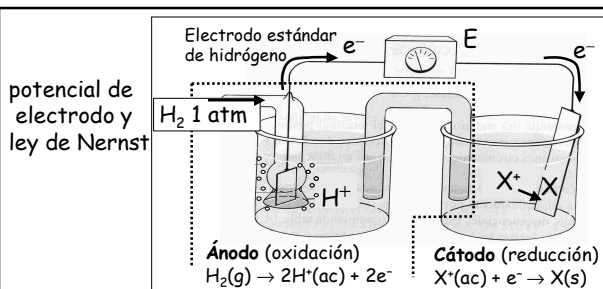
Aplicación 1: Determinación de constantes de equilibrio de reacciones redox

Cuando la reacción está en equilibrio:  $E = 0 V$   $Q = K$   
(K constante de equilibrio)

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln K = 0$$

$$\Rightarrow \ln K = \frac{nF}{RT} E_0$$

fuera del equilibrio:  $\ln Q = \frac{nF}{RT} (E_0 - E)$



$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

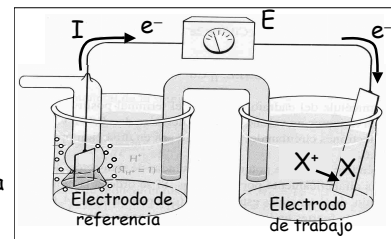
si  $Q = 1$   $E = E_0$

cociente de reacción, en este caso (en rigor, tomar actividades):

$$Q = \frac{[H^+]^2 [X]^2}{[H_2] [X^+]^2} = \frac{1}{[X^+]^2}$$

Análisis Electroquímico

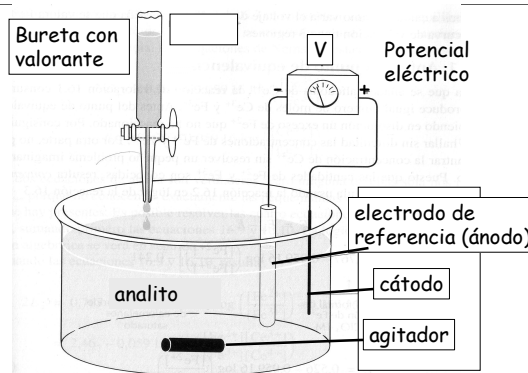
A. Potenciometría



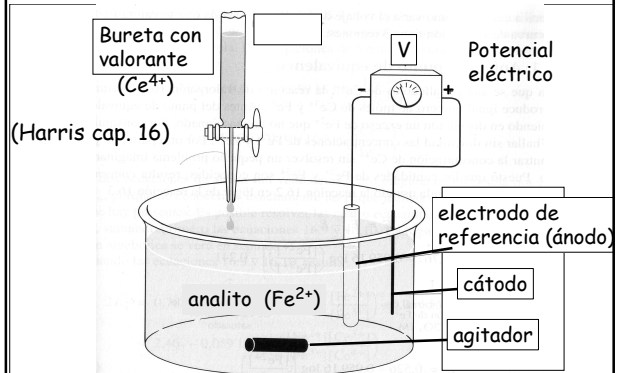
- $\ln Q = \frac{nF}{RT} (E_0 - E)$

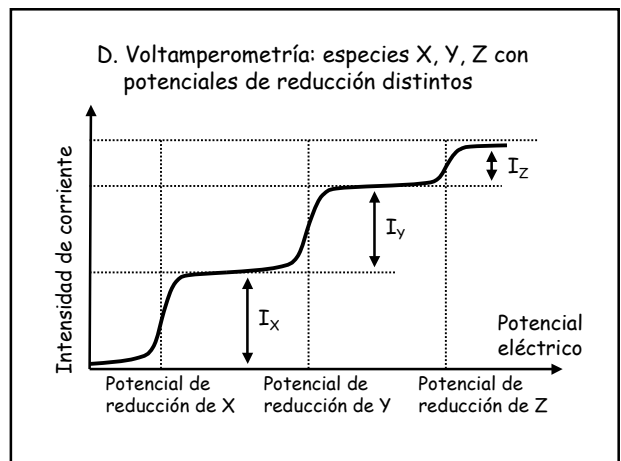
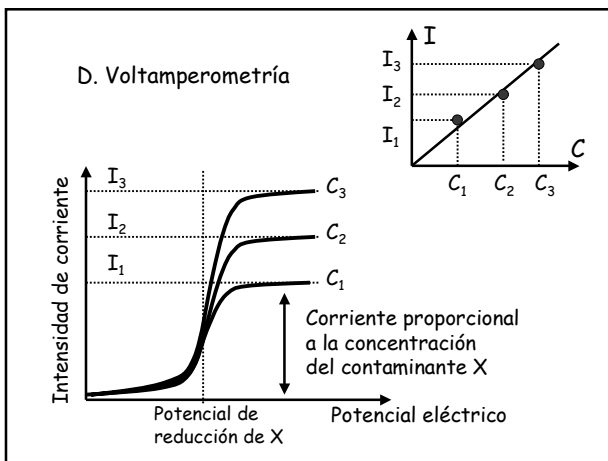
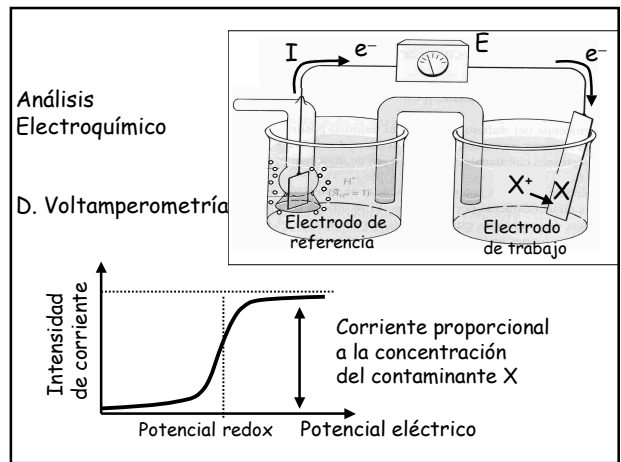
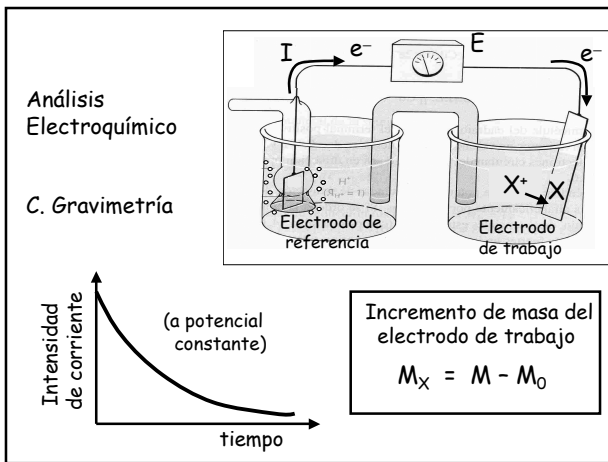
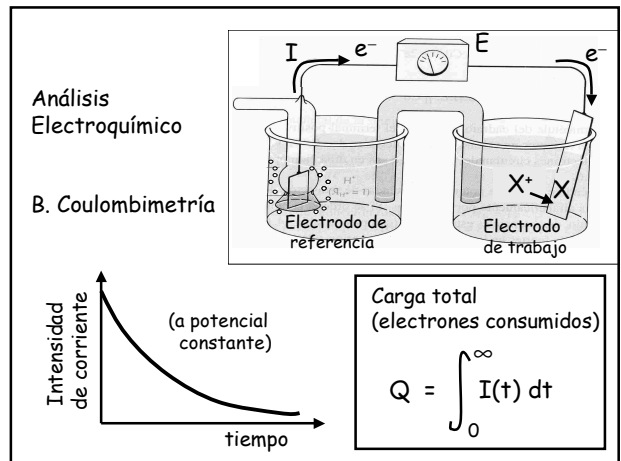
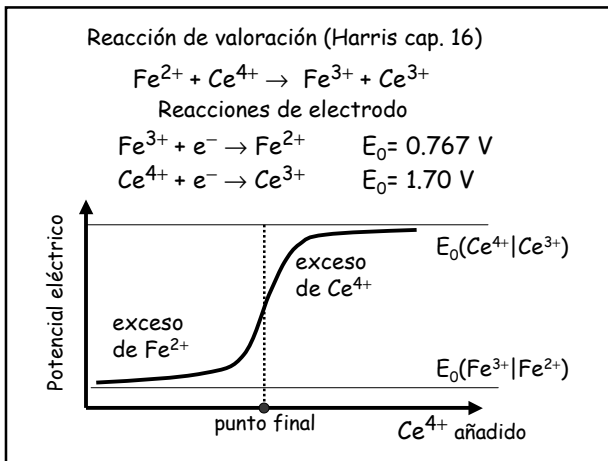
- Valoraciones redox

Aplicación 2: Valoración redox potenciométrica

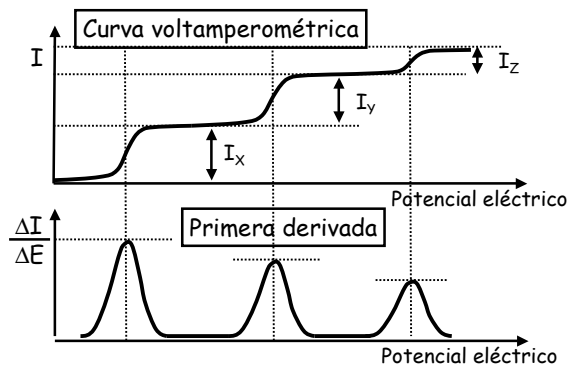


Aplicación 2: Valoración redox potenciométrica





#### D. Voltamperometría diferencial



#### Límites de detección típicos de metales pesados

Absorción atómica  
en llama: 10-100 ppb  
en horno de grafito: 0.1-1 ppb

Voltamperometría diferencial con redisolución: 0.1-1 ppb