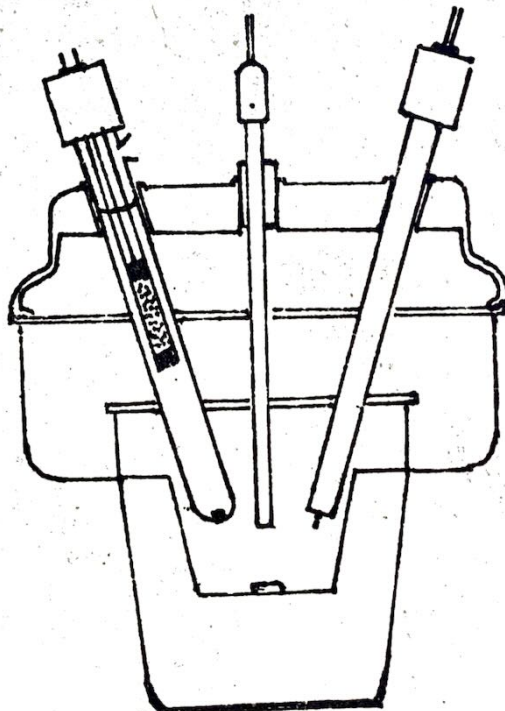


Alejandro
Baeza



METODOS ELECTROMETRICOS DE ANALISIS
Manual de Trabajos Prácticos.

M. en C. Alejandro Baeza
Laboratorio de Electroquímica Analítica.
1989.



METODOS ELECTROMETRICOS DE ANALISIS.

Documento de trabajos prácticos.

Contenido:

- | | | |
|-----|---|----|
| 1.0 | Principios de electroquímica analítica experimental | 1 |
| 2.0 | Clasificación de los métodos electroanalíticos. | 8 |
| 3.0 | Práctica:
Valoraciones conductimétricas de ácidos débiles, ácidos de fuerza media condicionados y totalmente disociados. | 9 |
| 4.0 | Práctica:
Estudio de las reacciones electroquímicas por Polarografía Clásica.

A: Dominio de electroactividad
B: Influencia de ne^- y de Co sobre las curvas I/E polarográficas.
C: Estudio de la formación de complejos por medio de las curvas I/E polarográficas. | 14 |
| 5.0 | Práctica:
Valoración amperométrica a E constante: EI/ER. | 20 |
| 6.0 | Práctica:
Valoraciones potenciométricas:
EI/ER a $i=0$; EI/EI a $i=0$ y EI/EI a $i=te$. | 22 |
| 7.0 | Práctica:
Valoración coulombimétrica a I impuesta.

Anexo I: Valores de λ° de diversos iones.
Anexo II: Valores de $E_{1/2}$ polarográficos. | 25 |

Bibliografía.

M. en C. Alejandro Baeza
Lab. de Electroquímica Analítica.
1989.

1.0 Principios de electroquímica analítica experimental.

De manera muy general y con la finalidad de simplificar la complejidad de los fenomenos que ocurren en la electrólisis así como de establecer las - condiciones que garanticen la predicción y el control de estos fenómenos, se puede definir a la electroquímica analítica como:

"el estudio de los procesos de reacción que ocurren en las interfases electrodo-solución generados por una perturbación eléctrica externa o espontánea"

Los procesos de reacción son el conjunto de eventos que pueden ocurrir desencadenados por la perturbación eléctrica impuesta. El evento principal de interés es la reacción electroquímica que se manifestará por medio de la - aparición de una corriente de electrólisis si la perturbación impuesta es un potencial eléctrico, o bien la manifestación puede ser un cambio de potencial en la interfase electrodo-disolución si la perturbación impuesta es una corriente eléctrica. La magnitud de la respuesta del sistema electroquímico estará con - dicionada al resto de eventos que acompañan al evento principal, i.e. que acompañan a la reacción electroquímica.

Estos eventos condicionales electroquímicos se presentan siempre durante el evento principal pero dependiendo del tiempo en que transcurre la imposición de la perturbación y la manera en que se impone instrumentalmente ésta, entonces unos eventos predominaran antes, durante o después de la reacción electroquímica. Por supuesto al cesar la imposición de la perturbación, el proceso global cesa también y se alcanza un nuevo estado de equilibrio electroquímico.

La información útil en el estudio de caracterización de moléculas, de sus reacciones químicas, de su estabilidad, de su concentración, etc. depende del - tipo de imposición eléctrica y del tipo de eventos que se miden en un proceso - reaccional electroquímico dado. Por esta razón para comprender cabalmente una - técnica de electroanálisis es necesario comprender la electroquímica analítica que rige sus principios.

Antes de analizar todos los eventos posibles en un proceso reaccional electroquímico, es conveniente mencionar las características fundamentales del evento principal, i.e. de la reacción electroquímica:

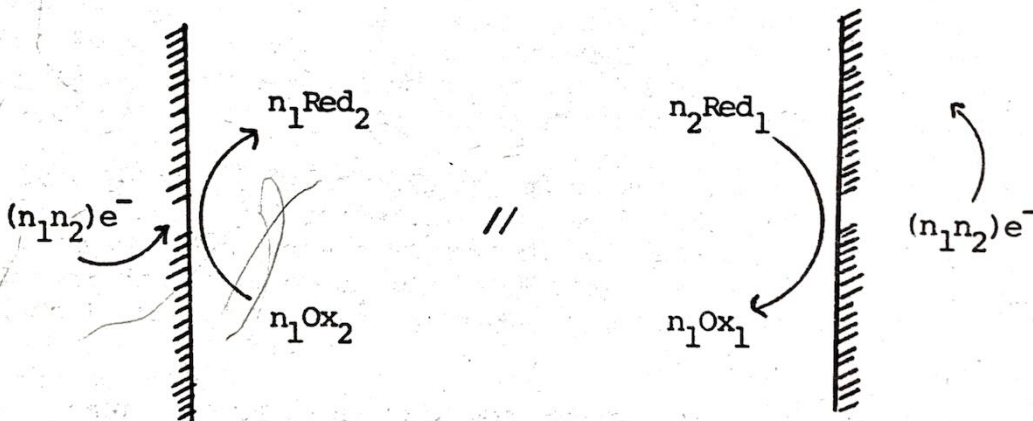
"una reacción electroquímica es una reacción de transferencia de electrones de un par redox a otro por medio de conductores eléctricos. De acuerdo a esta - definición se requiere entonces de dos electrodos (conductores eléctricos) no necesariamente metálicos en contacto con dos disoluciones iónicas (disoluciones, - gases, sales fundidas). Las interfases electrodo-disolución deben estar suficientemente separadas por alguna barrera semipermeable"

Dado que la reacción electroquímica es consecuencia de una alteración del equilibrio de manera espontánea o por imposición externa de una perturbación, entonces dependerán del tiempo y serán en consecuencia unidireccionales. En resumen las reacciones electroquímicas se caracterizan por:

- a) son reacciones en sistemas heterogéneos: ocurren en una interfase electrodo-disolución. Esta solución puede ser acuosa, no acuosa, gases, sistemas membranales o sales fundidas.
- b) son reacciones fuera del equilibrio: dependen del tiempo, las concentraciones de las especies que participan en la reacción electroquímica cambian con el tiempo en las cercanías de la interfase.

- c) son unidireccionales: en una de las interfaces se ceden electrones del electrodo a las especies en solución verificandose una reducción, se dice que el electrodo en cuya interfase ocurre esto se comporta como cátodo, y simultáneamente en el otro electrodo se toman electrones de las especies en solución, se dice que el electrodo de esta interfase se comporta como ánodo ocurriendo una oxidación en dicha interfase. Los electrones pues fluyen del ánodo al cátodo vía los electrodos y los iones en solución.
- d) Son compartimentalizadas: la interfase electrodo-disolución donde ocurre la reducción debe estar suficientemente alejada de la otra para que no ocurran interferencias que vicien el proceso global. Esta separación se logra físicamente con membranas de vidrio poroso, geles iónicos (puente salino) o membranas de polimeros semipermeables. Una aproximación muy buena a esta condición consiste en la utilización de microelectrodos (solo uno de los electrodos) y separados por un volumen grande de disolución.

Se referirá a un sistema electroquímico como el arreglo formado por las dos interfaces electrodo-disolución compartimentalizadas:

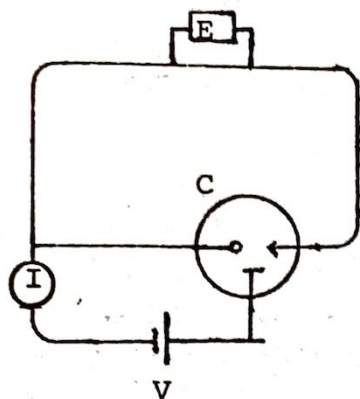


En el esquema anterior solo se ha representado el evento principal de cada interfase, esto es las semireacciones electroquímicas que ocurren en cada semi-celda.

En la práctica para estudiar analíticamente una reacción de interés, suele medirse solo los procesos que ocurren en una de las interfaces, aquella que contiene a la disolución del analito de interés. Al electrodo que servirá para caracterizar la reacción electroquímica de interés se le conoce como electrodo de trabajo (ET), la otra interfase que sirve solo para cerrar el circuito se le conoce como electrodo auxiliar (EA). Dado que solo interesa el proceso que ocurre en el ET, suele medirse de manera colateral su potencial con un electrodo adicional de composición conocida y constante, i.e. un electrodo de referencia, (ER).

El tipo de perturbación más usado por su facilidad de interpretación y reproducibilidad es el provocado por la imposición de potencial con una fuente externa (potenciostato) midiendo en consecuencia la corriente de electrólisis como la respuesta de los fenómenos interfaciales detectada externamente.

Puede representarse un sistema experimental electroquímico básico con el siguiente esquema convencional:



C: Celda de electrólisis

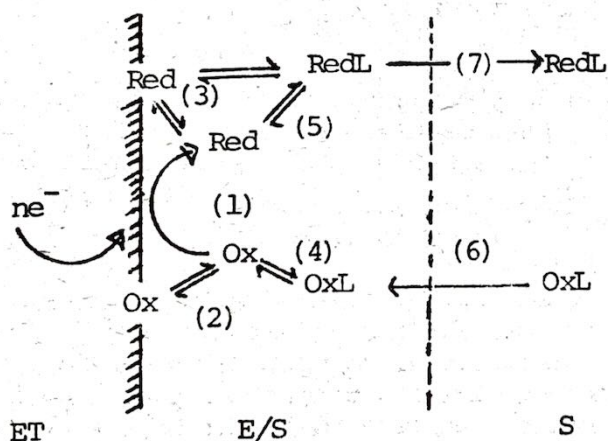
—o ET; → ER; — EA.

E: Potenciometro para medir el potencial del ET con respecto a ER.

I: Microamperimetro o registrador para medir la corriente en la celda.

V: Potenciostato: para imponer una diferencia de potencial constante entre ET y EA.

Una vez establecido el sistema electroquímico se analiza el proceso electroquímico global en el ET que ocurre al imponer un potencial diferente al potencial de equilibrio. Para ello se muestran todos los eventos posibles que acompañan a la reacción electroquímica con un ejemplo:



(1) evento principal: reacción electroquímica $Ox + ne^- \rightarrow Red$.

(2) adsorción del oxidante libre o en forma de OxL , antes de reducirse.

(3) adsorción del reductor libre o en forma de $RedL$, después de producirse por reducción de Ox .

(4) Disociación del complejo formado por el oxidante y la partícula L en solución, antes de que se reduzca.

(5) Formación del complejo $RedL$, o de $RedX$ u otro, una vez producido el reductor al electrodo.

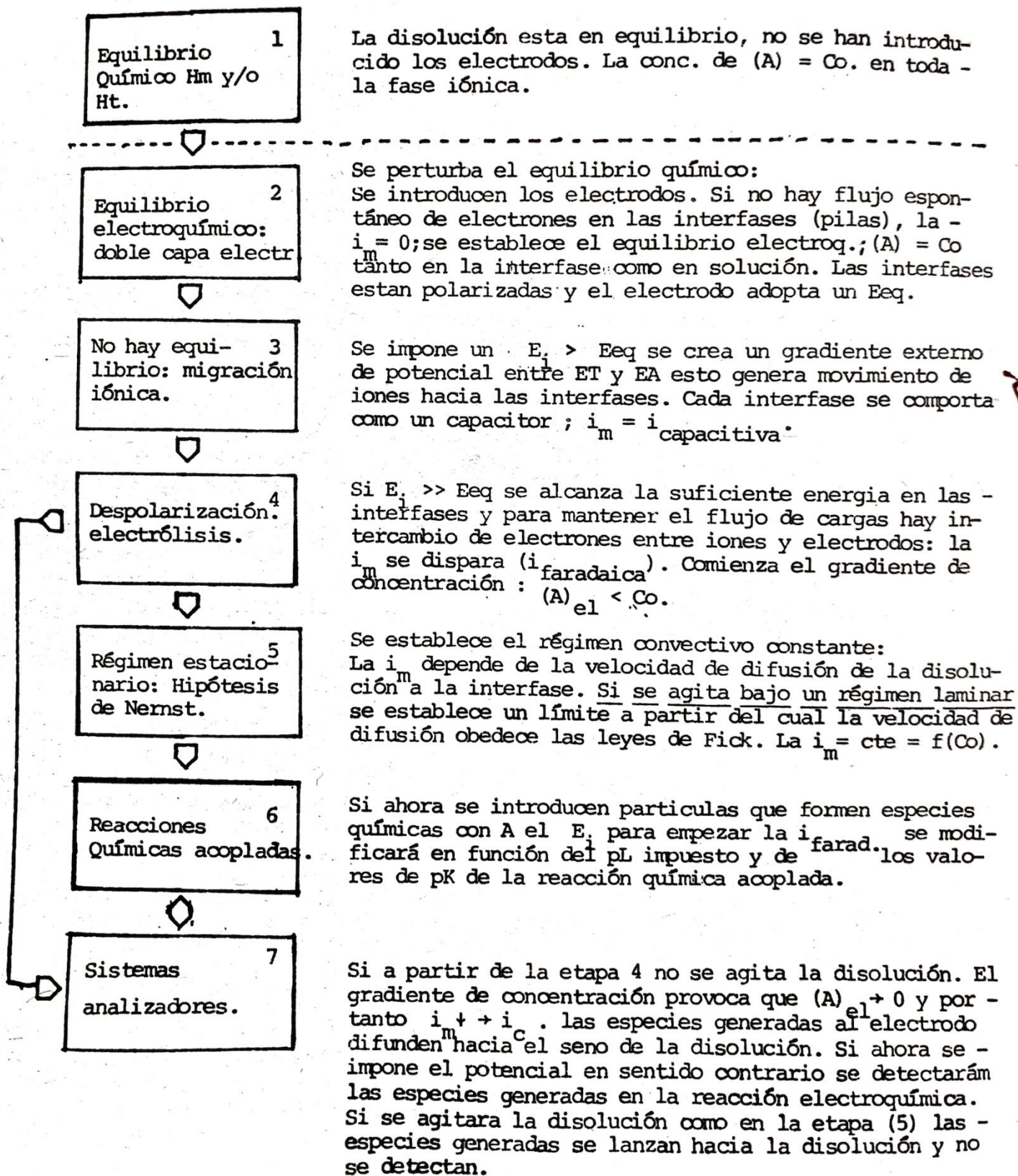
(6) Transporte del oxidante complejoado del seno de la disolución a la interfase electrodo-disolución.

(7) Transporte del reductor complejoado de la interfase al seno de la disolución.

Estos eventos no ocurren en el orden descrito sino de manera simultánea una vez alcanzado la energía de potencial necesaria para que se verifique el intercambio de electrones. No necesariamente ocurren todos los eventos mostrados en el ejemplo a excepción del transporte de masa y el intercambio de electrones.

En efecto al imponer un potencial de valor E_1 al electrodo de trabajo, se medirá en respuesta una corriente en el registrador igual a i_m . Este valor de corriente estará condicionado a los eventos que ocurran durante el proceso.

Estos eventos pueden numerarse en orden de ocurrencia durante un experimento electroquímico según el siguiente esquema:



Durante esta serie de eventos que ocurren durante una experiencia electroquímica el potencial que se registra con el potenciómetro y la corriente eléctrica que se registra con el microamperímetro tienen diferentes aportes a la lectura que se detecta externamente:

$$\Delta E_{\text{medido}} = (E_i + E_j + IR) - E_{ER}$$

$$I_{\text{medida}} = i_{\text{capacitiva}} + \underbrace{i_{\text{migración}} + i_{\text{difusión}} + i_{\text{convectiva}}}_{\substack{i_{\text{faradaica o de}} \\ \text{electrólisis}}}$$

En efecto cuando se impone un potencial lo que se mide en el potenciómetro es la suma del potencial impuesto por medio del potenciómetro, E_i ; del potencial de unión líquida, E_j que aparece por la separación semipermeable (//) de las dos fases líquidas iónicas; y además del potencial de resistencia eléctrica de la disolución al paso de corriente $E = IR$. En la práctica E_j y IR son despreciables si se usan membranas de separación adecuadas o se prescinde de ellas usando microelectrodos, y si se trabaja SIEMPRE en disoluciones de sales iónicas concentradas (electrolitos soporte) para disminuir la resistencia eléctrica de la disolución.

Con respecto a la corriente total medida puede distinguirse entre la corriente capacitiva o residual que obedece al fenómeno eléctrico de la formación de la doble capa eléctrica de la formación de la doble capa eléctrica que es inevitable. Esta corriente capacitiva, i_c , puede disminuirse a valores despreciables por el uso de microelectrodos para disminuir el área electroactiva del electrodo. El otro tipo de corriente que aparece es la corriente faradaica que ya está relacionada con la especie que se va a electrolizar. Esta corriente faradaica se debe principalmente a la forma en que la especie electroactiva llega a la interfase. Como son tres las formas en que la especie llega al electrodo: migración, difusión y convección, se tiene pues tres aportes a la corriente faradaica. En la práctica la corriente de migración se disminuye por medio del uso de las sales inertes iónicas del electrolito soporte ya mencionado en el párrafo anterior ya que el aporte de la especie que se va a electrolizar a la corriente migratoria total se vuelve despreciable. La corriente convectiva se mantiene constante si se fija una forma constante y reproducible de agitar la disolución como lo son el empleo de un electrodo de goteo de Hg^0 o por los electrodos giratorio de microdisco. De esta manera solo la corriente de difusión es la que se registra como variable dependiente y es esta corriente de electrólisis la que se ajusta a los modelos de estudio en electroquímica analítica de manera general, reproducible y controlable.

En general si se trabaja con microelectrodos, electrolitos soporte adecuados y con un régimen convectivo laminar constante las variables a controlar son:

$$\Delta E = (E_i - E_{ER}) \quad (\text{perturbación: variable independiente})$$

$$I_m = i_{\text{difusión}} \quad (\text{respuesta: variable dependiente}).$$

Las técnicas electroquímicas basadas en las variables anteriores se conocen como VOLTAMPEROMETRICAS y comúnmente se realizan con agitación constante (voltamperometría en régimen de difusión convectiva) o sin agitar en lo absoluto (voltamperometría en régimen de difusión pura). Los registros que se obtienen se conocen como VOLTAMPEROGRAMAS, $i = f(E)$.

La reacción electroquímica entonces puede controlarse para poder establecer la relación de velocidad de transformación electroquímica de masa por las relaciones de Faraday:

$$i_d = (dQ/dt) \quad v_{\text{electrólisis}} = (dN/dt) = (dQ/nFdt) = i/nF$$

donde: i_d = corriente de difusión constante; dt = variación de tiempo; dN = variación de cantidad de mol electrolizada; dQ = cantidad de carga eléctrica; n = número de electrones intercambiados; F = valor del faradio (96500 C/eq); v = velocidad de electrólisis.

Para alcanzar una velocidad de electrólisis controlable se debe vencer todas las limitantes que condicionan el evento principal. Los tres mecanismos que limitan la velocidad de electrólisis en un proceso son:

- * cinética de transferencia de carga heterogénea de electrones entre la especie electroactiva y el electrodo. La reacción electroquímica pues será lenta, casi rápida o rápida. Esta rapidez depende fundamentalmente de la naturaleza y estado de los electrodos y del disolvente. Una medida de tal cinética experimentalmente es la sobretensión: $E_i - E_{eq} = \eta$, un sistema idealmente rápido se caracteriza por $\eta \rightarrow 0$.
- * cinética de transferencia de masa del seno de la disolución a la interfase que depende del coeficiente de difusión de la especie electroactiva y de parámetros hidrodinámicos de los métodos convectivos (tiempo de goteo de Hg^0 o velocidad de giro del electrodo).
- * cinética de transferencia de partículas en medio homogéneo de las reacciones químicas acopladas (velocidad de disociación de ácidos, de formación de complejos, etc.).

El proceso de reacciones en las condiciones controladas ya establecidas se registra por medio de los voltamperogramas y en ellos se pueden observar los tres estados cinéticos que condicionan la transformación electroquímica. En las siguientes figuras se muestran los voltamperogramas que se obtendrían de un proceso simple (sin reacciones químicas acopladas) tanto en régimen de difusión pura (RDP) como en régimen de difusión convectiva (RDC).

Los métodos electroanalíticos se clasifican en cuanto a las variables que se involucran, en cuanto al régimen hidrodinámico y en cuanto a la participación de la interfase electrodo-disolución.

En general los métodos en RDC son excelentes en estudios de electroanálisis ya que el régimen convectivo es muy reproducible si se usan el electrodo goteante de Hg^0 o los microelectrodos de disco giratorios. De tales métodos se pueden estudiar reacciones químicas acopladas (estequiometría de complejos, cálculo de pK , etc). Los métodos en RDP son excelentes en el estudio de mecanismos cinéticos y reactividad de compuestos en Química orgánica, Química de coordinación y Bioquímica ya que detecta las especies en solución y las generadas al electrodo en una o varias etapas. En general estos métodos no se usan para electroanálisis preciso sin embargo son útiles en el monitoreo de procesos por la rapidez de obtención de registros.

Ambos métodos son útiles en el estudio de la cinética química y electroquímica así como en la determinación de parámetros fisicoquímicos termodinámicos y cinéticos.

2.0 Clasificación de los métodos electroanalíticos:

La siguiente tabla muestra algunos de los métodos más usuales en electroquímica analítica:

1.0 Métodos que no involucran la doble capa eléctrica:

- Conductimetría .
- Electroforésis .

2.0 Métodos que involucran la doble capa eléctrica:

2.1 Al equilibrio:

- a) Potenciometría iónica selectiva.

2.2 Fuera del equilibrio:

<u>técnica:</u>	<u>régimen:</u>	<u>variables:</u>
voltamperometría con electrodos giratorios	RDC	$i = f(E)$
voltamperometría con electrodo goteante de Hg ⁰ : POLAROGRAFIA clásica y moderna.	RDC	$i = f(E)$
voltamperometría de barrido lineal de potencial.	RDP	$i = f(E)$
voltamperometría de barrido triangular de potencial: voltamp. - cíclica.	RDP	$i = f(E)$
Cronoamperometría	RDP	$i = f(t)$
Cronopotenciometría	RDP	$E = f(t)$
Culombimetría	RDC	$Q = f(t)$

3.0 Metodologías electroanalíticas:

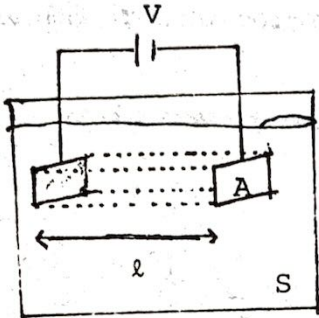
- Valoraciones electroquímicas amperométricas y potenciométricas.
- Valoraciones culombimétricas con detección electroquímica.
- Valoraciones culombimétricas por electrogravimetría.
- Análisis por redisolución con detección voltamperométrica o cronopotenciométrica.
- Espectroelectroquímica en microcapas.

3.0 Práctica: Valoraciones conductimétricas de ácidos débiles, de fuerza media y totalmente disociados.

3.1 Antecedentes:

Las disoluciones iónicas se comportan como conductores eléctricos y en consecuencia obedecen la Ley de Ohm bajo ciertas condiciones controladas.

En efecto si se considera en siguiente montaje experimental básico:



V = fuente de imposición de potencial alterno.

A = área de los electrodos.

l = longitud entre cada cara de los electrodos.

S = solución iónica constituida por electrolitos verdaderos o no verdaderos.

Al imponer una diferencia de potencial entre las placas se provocará un movimiento de cargas en el seno de la disolución por medio del movimiento unidireccional de los iones en solución. El paso de corriente sufrirá una resistencia dada por el medio (disolvente) en función de las propiedades eléctricas de éste, de la magnitud del campo eléctrico impuesto y de la carga y tamaño de los iones.

La resistencia al paso de corriente viene dada por:

$$R = \rho (l/A)$$

la relación entre tal resistencia y la concentración de los iones en solución no es directa por lo que se estudia el fenómeno en términos de la conductancia y no la resistencia de la disolución:

$$1/R = L = \kappa (l/A)$$

donde la conductancia, L, se expresa en unidades de Ω^{-1} o siemens, S; κ es la conductividad de la disolución y se expresa en S/cm ; y la relación (l/A) se denomina constante de celda expresada en cm^{-1} .

La relación entre conductividad y concentración se expresa mediante las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \Lambda &= \kappa/c && \text{conductividad molar } (c = \text{mol}/m^3) \text{ (Sm}^2\text{mol}^{-1}\text{)} \\ \Lambda_m &= \kappa 1000/C_0 && \text{conductividad molar* } (C_0 = \text{mol}/l) \text{ (Scm}^2\text{mol}^{-1}\text{)} \\ \Lambda_e &= \kappa 1000/C_e && \text{conductividad equivalente } (N = C_0/z = \text{eq}/l) \text{ (S cm}^2\text{eq}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

$$* 1 \text{ mol}/l = 10^3 \text{ mol}/m^3$$

De tal manera que la relación entre la magnitud experimental medida, L, y la concentración es:

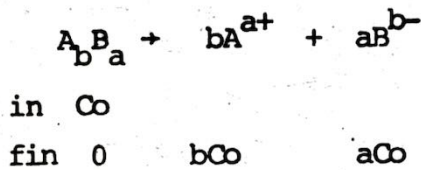
$$L = \frac{\Lambda C_0}{1000(l/A)}$$

La posibilidad de predicción de los valores de L la proporciona la ley de Kohlrausch que establece que para concentraciones muy bajas (dilución infinita) la conductividad de un electrolito verdadero es la suma de las conductividades equivalentes (a dilución infinita) de los iones que constituyen tal electrolito:

$$\text{si } C_{\text{equiv}} \rightarrow 0 \quad \Lambda_e + \Lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$$

los valores de λ° son característicos de cada ión en medio reaccional dado y se encuentran reportados en tablas como muchos parámetros termodinámicos útiles en Química Analítica.

La conductancia de una disolución de un electrolito verdadero del tipo $A_a B_b$ estaría dada por:



$$L = \frac{C_0}{1000 (\ell/A)} \{ ab\lambda_A^\circ + ab\lambda_B^\circ \} = \frac{ab \Lambda_{AB}^\circ C_0}{1000 (\ell/A)}$$

donde (ℓ/A) = constante de celda; λ° = conductividades equivalentes límite expresadas en $S \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$.

Curvas de valoración ácido/base conductimétricas.

Las relaciones encontradas anteriormente permiten predecir la evolución de L en el transcurso de las valoraciones de ácidos del tipo HA/A^- o HB^+/B por el $NaOH$ y poner de manifiesto el punto final de la valoración.

Para ácidos totalmente disociados: $HA + A^- + H^+$ la conductancia varía según:

$$x = 0 \quad L = \frac{\Lambda_{HA}^\circ C_0}{1000 (\ell/A)}$$

$$0 < x < 1 \quad L = \frac{C_0}{1000 (\ell/A)} \{ \lambda_H^\circ (1-x) + \lambda_{Na}^\circ x + \lambda_A^\circ \}$$

$$x = 1 \quad L = \frac{\Lambda_{NaA}^\circ C_0}{1000 (\ell/A)}$$

$$x > 1 \quad L = \frac{C_0}{1000 (\ell/A)} \{ \lambda_{OH}^\circ (x-1) + \lambda_{Na}^\circ x + \lambda_A^\circ \}$$

Para los ácidos que no se disocian totalmente: $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$

$$x = 0 \quad L = \frac{\Lambda_{HA}^\circ \alpha C_0}{1000 (\ell/A)}$$

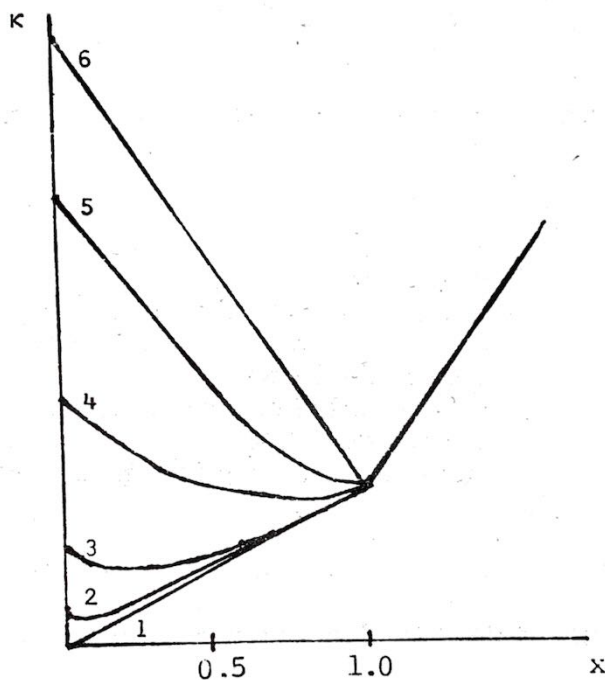
$$\text{donde } K_a/C_0 = \alpha^2/1-\alpha$$

$$0 < x < 1 \quad L = \frac{1}{1000 (\ell/A)} \Lambda_{\text{NaA}}^{\circ} x C_0 + \frac{\Lambda_{\text{HA}}^{\circ}}{1000 (\ell/A)} \left\{ (x C_0 - K_a)^2 + 4 K_a C_0 - (x C_0 + K_a) \right\}^{1/2}$$

$x = 1$ y $x > 1$ L se calcula igual que para el caso anterior.

La conductimetría a diferencia de las valoraciones pHmétricas pone en evidencia la disociación inicial del ácido a valorar por lo que es una técnica útil en el estudio de la fuerza relativa de los pares ácido/base y de los complejos.

El perfil de las valoraciones se muestra en la siguiente figura:



Curvas de valoración $\kappa = f(x)$ de HA por NaOH para diversos valores de $\log(K_a/C_0)$:

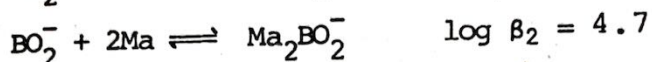
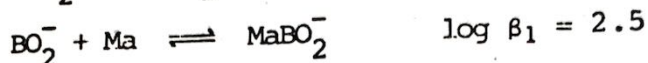
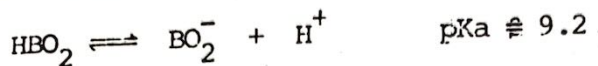
- (1) -2.7
- (2) -1.7
- (3) -0.7
- (4) -0.7
- (5) 0.3
- (6) >0.7

3.2 Estudio previo al trabajo experimental.

3.2.1 Con base a los valores de conductividades equivalentes límites reportados en la literatura, predecir las curvas de valoración teóricas que se obtendrían si se valora con NaOH (0.01F) los siguientes ácidos:

- a) 10 ml de HCl 0.01 F + H₂O cbp 50 ml
 b) 10 ml de HBO₂ 0.01 F + H₂O cbp 50 ml
 c) 10 ml de HBO₂ 0.01 F + 8 g de manitol + H₂O cbp 50 ml.

Considerar que:



$$\lambda_{\text{BO}_2^-}^{\circ} = \lambda_{\text{MaBO}_2^-}^{\circ} = \lambda_{\text{Ma}_2\text{BO}_2^-}^{\circ} = 80 \text{ S cm}^2 \text{ eq}^{-1}. \quad \text{y} \quad (\ell/A) = 0.8 \text{ cm}^{-1}$$

NOTA: Al igual que las curvas de valoración fotométricas, las curvas conductométricas son muy sensibles a la dilución por lo que se debe predecir las curvas tomando en cuenta a ésta en los cálculos si se desea hacer el estudio en función del volumen agregado.

3.3 Parte experimental.

3.3.1 Material y reactivos.

- NaOH 0.01 F
- HCl 0.01 F
- HBO₂ 0.01 F
- manitol sólido.
- agua destilada.
- conductímetro
- celda de conductimetría
- agitador y barra magnéticos.
- bureta de 15 ml
- pipeta volumétrica de 10 ml
- bureta de 100 ml
- vaso de precipitados de 100 ml

3.3.2 Procedimiento.

Valorar con la disolución de NaOH 0.01F las siguientes mezclas:

- a) 10 ml de HCl 0.01F + H₂O cbp 50 ml
 b) 10 ml de HBO₂ 0.01F + H₂O cbp 50 ml
 c) 10 ml de HBO₂ 0.01F + 8 g de manitol + H₂O cbp 50 ml

Efectuar las adiciones de NaOH por adiciones de 0.5 en 0.5 ml hasta alcanzar un exceso del 100% de reactivo titulante agregado.

Tener cuidado de homogeneizar la cámara interior de la celda de conductimetría entre cada adición de titulante. Efectuar las mediciones de L bajo agitación constante.

Elaborar las gráficas $L = f(\text{vol. agregado})$ de manera simultánea a la obtención de datos experimentales y sobre la misma hoja de papel milimetrado.

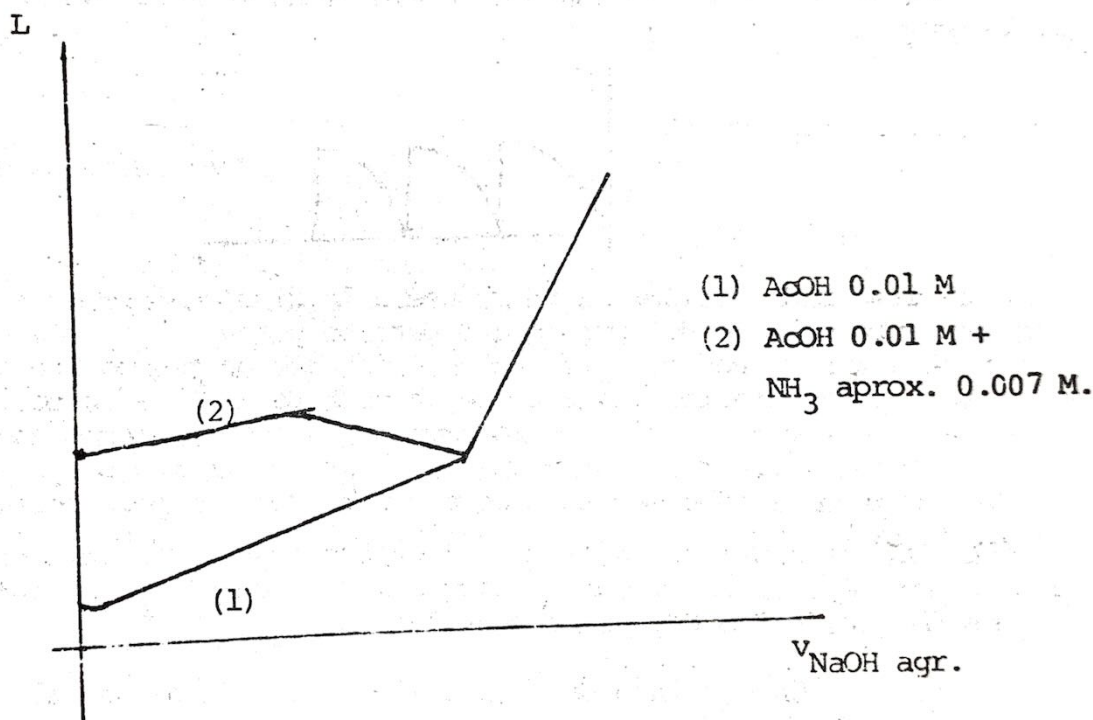
3.4 Explotación de resultados y conclusiones.

3.4.1 Corregir los valores de L experimentales por el factor de dilución correspondiente a $V_0 = 50 \text{ ml}$. Graficar $L_{\text{corr.}} = f(v)$.

3.4.1 De las gráficas obtenidas después de la corrección por dilución deducir - mediante un método gráfico el punto final de cada valoración!

- 3.4.2 Con los valores de v al punto final calcular la concentración exacta del HCl y del ácido bórico (para las dos valoraciones).
- 3.4.3 Comentar la influencia del manitol sobre la valoración del ácido bórico por la NaOH.
- 3.4.4 Comentar la influencia de la dilución sobre las curvas de valoración.
- 3.4.5 De la curva de valoración del HCl por el NaOH obtener el valor de la constante de celda, (l/A) . *
- 3.5 Ejercicio complementario.

En la valoración de los ácidos débiles es usual el empleo de NH_3 para mejorar la detección del punto final. Tal es el caso de la valoración del ácido acético en ausencia y presencia de amoníaco:



Explicar la forma de las curvas de valoración y comentar sobre la ventaja del empleo del amoníaco en la valoración del ácido acético por el NaOH.

- * Algunos conductímetros ya marcan el valor de $L(l/A)$, i.e. ya marcan la lectura en conductividad por lo que no es posible usar los datos de κ experimentales para deducir el valor de la constante de celda.

A/

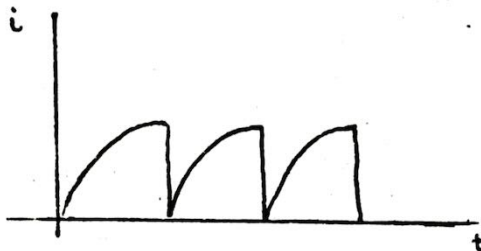
4.0 Práctica:

Estudio de las reacciones electroquímicas por Polarografía Clásica.

4.1 Antecedentes:

El método polarográfico fué inventado por Jaroslav Heyrovsky en 1922 y estudiada por él y sus colaboradores estableciendo sus fundamentos durante casi 15 años. La polarografía es una técnica voltamperométrica que estudia las reacciones electroquímicas que ocurren sobre un electrodo de trabajo en forma de goteo de mercurio (EGM). El EGM está constituido por un capilar con un diámetro de goteo de mercurio (EGM). El EGM está constituido por un capilar con un diámetro de goteo de mercurio (EGM) alimentado por un recipiente de Hg⁰ con una gran área a través de un tubo de caucho virgen de 20 a 50 cm por el cual fluye el líquido metálico con una razón de goteo de 2 a 10 segundos.

La forma que toma la gota de mercurio al final del capilar es similar a una esfera que se desprende de éste cuando la tensión superficial es vencida por el peso de la gota. Debido a que la gota crece con el tiempo, la corriente de electrólisis cuando ocurre sobre este electrodo variará con el tiempo de vida de la gota:



El electrodo capilar se introduce a la disolución y se mantiene fija la altura de la columna de Hg⁰ por lo que para un potencial dado el perfil de la corriente mostrada arriba no variará en un intervalo de tiempo grande. Como puede verse de la figura anterior al final de la vida de la gota la corriente tiende a ser aproximadamente constante en un intervalo pequeño de tiempo lo que asegura la existencia de un estado casi estacionario lo que garantiza la gran reproducibilidad de los registros obtenidos mediante este electrodo: los polarogramas.

El EGM presenta ventajas que hacen que sea el más utilizado dentro de las técnicas electroanalíticas y que lo hace más eficiente con respecto a los electrodos sólidos de Au⁰, Pt⁰ o C⁰, estas ventajas son:

- renovación continua de la superficie además de ser altamente reproducible.
- el depósito de metales no es acumulativo ya que difunde hacia dentro de la gota lo cual inclusive se aprovecha en análisis por redisolución.
- es un microelectrodo y garantiza el establecimiento de un estado casi-estacionario.
- el tiempo de goteo es ajustable según las necesidades.
- el H⁺ se reduce a potenciales muy negativos por lo que el dominio de electroactividad catódico es muy amplio.

Las desventajas y limitaciones de este electrodo son las siguientes:

- la onda obtenida puede ser irregular por fenómenos de adsorción
- se requieren velocidades de barrido de potencial muy lentos (menores a 5 mV/S).
- la sensibilidad depende de la corriente capacitiva o residual. La sensibilidad es del orden de 0.1 mM en condiciones adecuadas.

- Es posible discernir dos ondas de reducción u oxidación si ocurren por lo menos a una distancia de 300 mV/ne⁻.
- Presenta un dominio de electroactividad anódico limitado por la oxidación del Hg⁰.

4.2 Estudio previo al experimento A: Dominio de electroactividad.

- 4.2.1 Consultar la bibliografía recomendada y mostrar un esquema del montaje experimental para el trabajo polarográfico.
- 4.2.2 Consultar la necesidad del burbujeo de nitrógeno en el trazo de los polarogramas.
- 4.2.3 Explicar el significado de dominio de electroactividad.

4.3 Parte experimental A:

4.3.1 Material y reactivos.

- Electrolito soporte: NaNO₃ 0.1 F.
 - HCl 0.1 F
 - Nitrógeno.
 - Electrodo goteante de Hg⁰: EGM.
 - Electrodo de referencia de calomel saturado: ECS.
 - Electrodo auxiliar de Pt⁰ o C⁰ u otro interte*
- *algunos equipos sencillos solo trabajan con dos electrodos: estos equipos en general trabajan por imposición manual del potencial.
- Celda de electrólisis de 50 ml o menos.
 - Polarógrafo de barrido automático o de barrido manual.
 - Potenciometro de monitoreo externo.
 - agitador y barra magnéticos.

4.3.2 Procedimiento experimental.

Experimento a) En la celda de electrólisis verter 50 ml de electrolito soporte. Sumergir los electrodos y fijar la columna de Hg⁰. Variar el potencial de electrólisis desde un potencial de 400 mV aproximadamente hacia la región catódica. Si se efectúa el barrido manualmente registrar la corriente de electrólisis. Si se usa un polarografo de barrido manual obtener con el registrador el polarograma hasta llegar a la barrera catódica. En el caso de usar un polarografo de barrido manual detener la imposición del potencial en la zona catódica cuando la corriente se dispare y alcance valores de -30uA lo cual indica que se ha alcanzado la barrera catódica.

Experimento b) Repetir el experimento (a) pero ahora se burbujea nitrógeno durante 10 minutos antes de trazar el polarograma. Después del tiempo de burbujeo permitir que el nitrógeno salga por encima de la disolución de trabajo.

Experimento c) Adicionar a la celda del experimento anterior un volumen de HCl para tener en solución una concentración igual a 5×10^{-4} M. Si es necesario diluyase la disolución de HCl 0.1F para verter un volumen no mayor de 1 ml para alcanzar la concentración requerida. Después de la adición de HCl requerida

burbujear nitrógeno durante 3 minutos. Trazar el polarograma en el intervalo de potenciales que cubran ambas barreras.

Experimento d) Adicionar a la celda del experimento anterior un volumen de HCl para tener en solución una concentración igual a 5×10^{-3} M. Despreciar la cantidad de HCl ya agregada. Si es necesario diluyase la disolución de HCl 0.1F para verter aproximadamente 1 ml para alcanzar la concentración requerida. Después de la adición de HCl burbujear nitrógeno durante 3 minutos. Trazar el polarograma en el intervalo de potenciales que cubran ambas barreras.

Experimento e) Adicionar a la celda del experimento anterior un volumen de HCl para tener en solución una concentración de 5×10^{-2} M a partir de la disolución de HCl 0.1F, despreciar las cantidades adicionadas con anterioridad para facilitar el cálculo. Después de burbujear nitrógeno durante 5 minutos trazar el polarograma en el intervalo de potenciales que cubran ambas barreras.

4.4 Explotación de resultados y conclusiones del experimento A:

- 4.4.1 Interpretar el polarograma del experimento (a) indicando a que corresponden las reacciones de reducción y oxidación detectadas.
- 4.4.2 Interpretar el polarograma del experimento (b) indicando la influencia del burbujeo de nitrógeno. Corroborar la interpretación del polarograma (a).
- 4.4.3 Graficar sobre el mismo papel los polarogramas de los experimentos (b, c, d y e) e interpretar la evolución de los mismos al aumentar la concentración de H^+ y Cl^- en solución. Para ello consultar en la bibliografía la formación de complejos del tipo $HgCl_n^{2-n}$. Asignar correctamente las reacciones electroquímicas de reducción y oxidación detectadas.
- 4.4.4 De los polarogramas (b) y (e) deducir los límites de electroactividad así como el intervalo de potenciales de cada dominio de electroactividad.

4.5 Estudio previo al experimento B: Influencia de ne^- y de Co sobre las curvas I/E polarográficas.

- 4.5.1 Consultar en la bibliografía la utilidad del rojo de metilo en el trazo de los polarogramas de disoluciones de cationes metálicos.
- 4.5.2 Escribir la reacción de reducción electroquímica de cationes metálicos sobre electrodo de Hg^0 . Considerar la formación de la amalgama. Escribir la ecuación $E = f(i)$ considerando la reducción rápida.

4.6 Parte experimental B:

4.6.1 Material y reactivos.

- Electrolito soporte: KNO_3 0.1F + HNO_3 0.1 F.
- Disolución estándar de Bi(III) 0.05M + Pb (II) 0.05 M. (sales de nitrato)
- Rojo de metilo el 0.1%.
- Equipo: el mismo que para la parte experimental A.

4.6.2 Procedimiento experimental:

Experimento a) En la celda de electrólisis verter 50 ml de electrolito soporte. Introducir los electrodos y fijar la columna de Hg^0 . Burbujear durante 10 minutos nitrógeno. Después del burbujeo trazar el polarograma para determinar el dominio de electroactividad en estas condiciones de trabajo.

Experimento b) A la disolución anterior agregar 1 ml de la mezcla de Bi(III) 0.05 M + Pb(II) 0.05 M y dos gotas de rojo de metilo. Burbujear durante 3 minutos. Después del burbujeo trazar el polarograma desde +100 mV/ECS hasta -700 mV/ECS.

Experimento c) A la disolución anterior agregar 1 ml más de la mezcla de cationes. Burbujear 3 minutos y trazar el polarograma correspondiente.

Experimento d) A la disolución anterior agregar 1 ml más de la mezcla de cationes. Burbujear 3 minutos y trazar el polarograma correspondiente.

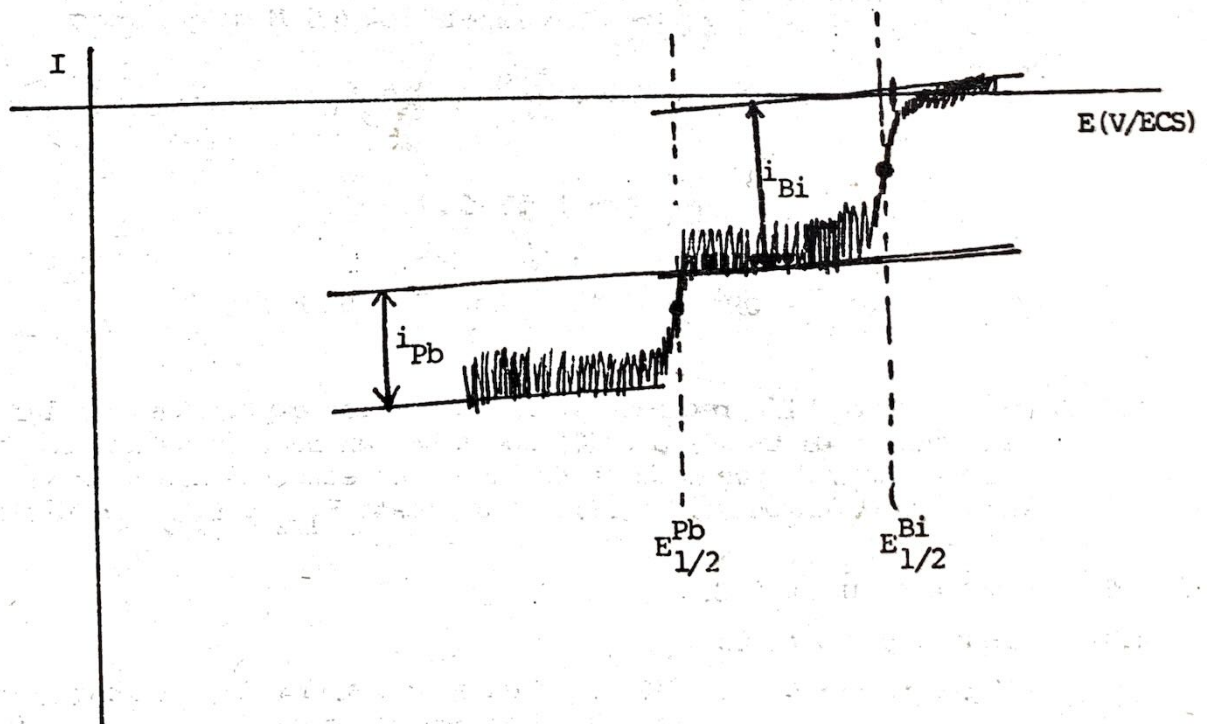
Experimento e) A la disolución anterior agregar 1 ml más de la mezcla de cationes. Burbujear 3 minutos y trazar el polarograma correspondiente.

Experimento f) A la disolución anterior agregar 1 ml más de la mezcla de cationes. Burbujear 3 minutos y trazar el polarograma correspondiente.

Experimento g) A la disolución anterior agregar 1 ml más de la mezcla de cationes. Burbujear 3 minutos y trazar el polarograma correspondiente.

4.7 Explotación de resultados y conclusiones del experimento B:

- 4.7.1 Del polarograma (a) determinar el intervalo de potencial del dominio de electroactividad. Asignar las reacciones electroq. de las barreras.
- 4.7.2 Interpretar el polarograma (b) asignando las reacciones electroquímicas que corresponden a las dos ondas de reducciones detectadas.
- 4.7.3 A cada polarograma desde el (b) hasta el (g), medir la corriente límite de difusión de cada onda así como el potencial de media onda. Considerar que:



Explicar porqué debe medirse la corriente en los valores que corresponden justo antes de la caída de la gota.

4.7.4 Elaborar una tabla donde se vierta la siguiente información:

Polarograma	C_{Pb} (mol/l)	C_{Bi} (mol/l)	i_{Pb}	i_{Bi}	$E_{1/2}^{Pb}$	$E_{1/2}^{Bi}$
-------------	------------------	------------------	----------	----------	----------------	----------------

4.7.5 Elaborar las gráficas $i_{Pb} = f(C_{Pb})$ y $i_{Bi} = f(C_{Bi})$. Deducir la pendiente la ordenada al origen y el índice de correlación lineal de las rectas obtenidas.

4.7.6 Elaborar las gráficas $E_{1/2} = f(C_{Pb})$ y $E_{1/2} = f(C_{Bi})$. Explicar su forma.

4.7.7 Calcular el cociente de las pendientes de las rectas obtenidas en 4.7.5:

m_{Bi}/m_{Pb} y explicar la relación de pendientes.

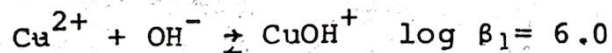
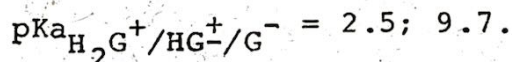
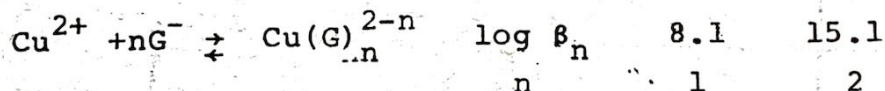
4.7.8 Discutir sobre la posible utilidad de las rectas obtenidas en 4.7.5 como curvas de calibración en electroanálisis.

4.7.8 Comparar los valores de $E_{1/2}$ obtenidos para cada catión con los valores de E° reportados en la literatura y comentar sobre su posible uso en la identificación de cationes en mezclas.

4.7.9 Consultar la bibliografía recomendada; a qué corresponde la pendiente de las rectas $i_{lim} = f(C_0)$ y comentar sobre su posible utilidad en la determinación de coeficientes de difusión de las especies en disolución.

4.8 Estudio previo al experimento C: Estudio de la formación de complejos por medio de las curvas I/E polarográficas.

4.8.9 Con los datos siguientes calcular el valor de $\log \beta'_n$ del complejo CuG_2 si se fija el pH en 9.2 con una disolución 0.5 M de boratos.



4.8.10 De la bibliografía recomendada consultar las expresiones de las ecuaciones de reducción de Cu(II) a Cu(O) sobre Hg° en función de los coeficientes de transferencia de masa, de la corriente de electrólisis y de la corriente límite de difusión del Cu(II). Expresar $E_{1/2}$ y $E_{1/2}$ condicional.

4.9 Parte experimental C.

4.9.1 Material y reactivos.

- Disoluciones de Cu(II) 1 mM en amortiguador de boratos pH=9.2 0.5M 0.1M 0.1M
- Cu(II) 1 mM en amortiguador de boratos pH=9.2 0.5M 0.05M 0.1M
- en presencia de glicina 0.05M.
- Cu(II) 1 mM en amortiguador de boratos pH=9.2 0.5M 0.1M 0.1M
- en presencia de glicina 0.10M.
- Rojo de metilo al 0.1%.
- Equipo: el mismo que las experiencias anteriores.

4.9.2 Procedimiento experimental.

Trazar los polarogramas de las tres disoluciones teniendo cuidado de adicionar 2 o 3 gotas de indicador y de burbujear durante 10 minutos con nitrógeno. Empezar el polarograma desde +100 mV/ECS hasta -400 mV/ECS o antes si se define la onda polarográfica de manera adecuada.

4.10 Explotación de resultados y conclusiones del experimento C.

- 4.10.1 De los polarogramas obtenidos medir el potencial de media onda y elaborar una tabla donde se muestre este valor y el pG correspondiente.
- 4.10.2 De los valores de $E_{1/2}$ para las disoluciones de pG impuesto deducir el número de ligantes en la formación del complejo de Cu(II) con Glicina.
- 4.10.3 De los valores de $E_{1/2}$ de la disolución de Cu(II) solo y alguna a pG impuesto, deducir el valor de la constante condicional de formación del complejo.
- 4.10.4 Calcular el valor de la constante termodinámica del complejo a partir de la constante condicional encontrada.
- 4.10.5 Demostrar la forma que tendría la función $\Delta E_{1/2} = f(\log /G/)$ y la utilidad de tal gráfica en la deducción del número de ligantes y el valor de $\log \beta_2$.

5.0 Práctica:

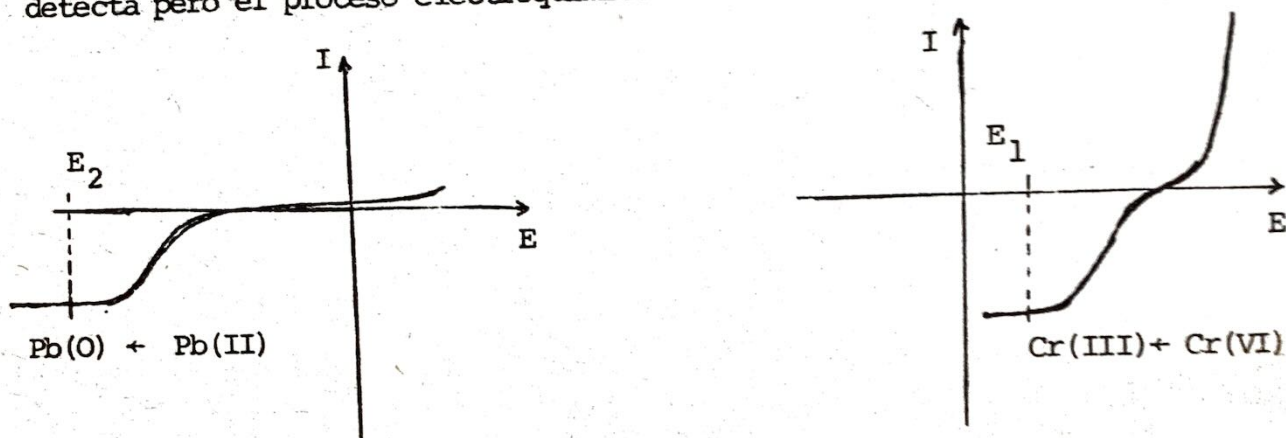
Valoración amperométrica a E constante.: EI/ER.

5.1 Antecedentes.

El conocimiento de la evolución de las curvas intensidad-potencial en el transcurso de una operación química permite diseñar medios de reacción adecuados para poner en evidencia el punto final de una reacción de valoración por medio de una reacción electroquímica adecuada.

El Pb(II) en medio amortiguado forma un complejo poco soluble con el CrO_4^{2-} . La reacción es cuantitativa por lo que se usa en la dosificación del Pb(II).

Por otro lado el Pb(II) es electroactivo sobre el EGM y el Cr(VI) es un sistema lento sobre este electrodo por lo que la oxidación de Cr(III) \rightarrow Cr(VI) no se detecta pero el proceso electroquímico inversi sí.:



Por lo que si se fija el potencial en E_1 o en E_2 es posible seguir la concentración de Pb(II) que queda sin precipitar durante la valoración o bien seguir la cantidad de Cr(VI) en exceso después del punto de equivalencia. La medición de la corriente límite de difusión del Pb(II) o del Cr(VI) en función del volumen de titulante agregado pone de manifiesto el punto final de la valoración.

5.2 Estudio previo al trabajo experimental.

5.2.1 Con la información de valores de constante de formación, calcular el valor de la constante condicional de la valoración de una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 50 mF por el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 50 mF en medio amortiguado de acetatos de pH=5.0 y $C_0 = 0.18 \text{ M}$.

$$pK_s_{\text{PbCrO}_4} = 13.75; \quad pK_a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}} = 14.1; \quad pK_a_{\text{AcOH}/\text{AcO}^-} = 4.8$$

$\text{Pb}(\text{AcO})_n^{2-n}$	$\log \beta_n$	2.52	4.0	6.4	8.5
n		1	2	3	4

5.2.2 Escribir la tabla de variación de especies en función de C_{Pb} ; $C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$; $V_0 = 25 \text{ ml}$ y v_{agr} . Indicar el valor de v_{eq} .

5.3 Parte experimental.

5.3.1 Material y reactivos.

- $K_2Cr_2O_7$ 0.05 F
- $Pb(NO_3)_2$ = 0.05 F
- amortiguador de acético/acetato pH=5.8 $C_0 = 0.3 M$
- Rojo de metilo al 0.1%.
- Equipo para valoraciones volumetricas.
- Equipo para polarografía.

5.3.2 Procedimiento experimental.

En la celda de electrólisis colocar 10 ml de la disolución de Pb(II) y 15 ml de amortiguador de acetatos. Agitar para homogeneizar.

Introducir los electrodos (EGM, ECS, EA) y la bureta previamente llenada con la disolución de dicromato de potasio. Agregar 2 o 3 gotas del colorante y burbujear por espacio de 10 minutos.

Medir la corriente de electrólisis para los siguientes volumens de dicromato agregado: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ml. La medición de corriente debe efectuarse a un potencial fijo en $-500 mV/ECS$ y en $0.0 mV/ECS$. Asegurarse de que el primer potencial corresponde a la corriente límite de difusión del Pb(II).

Mañtener la disolución agitada y con burbujeo de nitrógeno al adicionar el reactivo titulante, pero al registrar la corriente de electrólisis en cada valor de potencial parar la agitación y sacar el burbujeo de la disolución de lo contrario el régimen convectivo impuesto por el goteo de Hg^0 se alteraría.

5.4 Explotación de resultados y conclusiones.

- 5.4.1 Elabora la gráfica $i_{lim} = f(\text{vol. agreg.})$. Para ello corregir por dilución los valores de i_{lim} experimentales. Explicar la forma de la curva de valoración y por algún método gráfico deducir el volumen al punto de equivalencia. Efectuar lo indicado para el juego de datos generado a cada E impuesto.
- 5.4.2 De los resultados obtenidos deducir la concentración exacta de la disolución de Pb(II).
- 5.4.3 Concluir sobre las mejores condiciones en la detección del punto final de la valoración.
- 5.4.4 Explicar la diferencia en pendientes de las rectas obtenidas en las curvas de valoración.

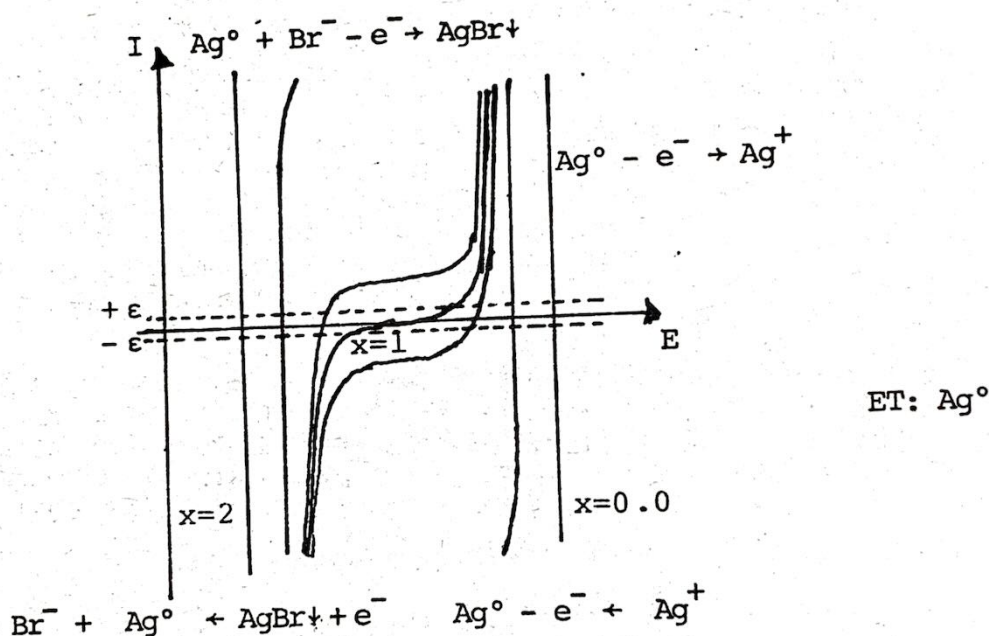
6.0 Práctica:

Valoraciones potenciométricas: EI/ER a $i = 0$; EI/EI a $i = 0$; EI/EI a $i = \pm \epsilon$.

6.1 Antecedentes.

La posibilidad de seguir potenciométricamente una valoración redox, ácido-base, de formación de complejos o coulombimétrica, puede evidenciarse por el conocimiento de las curvas intensidad-potencial reportadas en la literatura para un electrodo indicador determinado en un medio reaccional conocido o bien por la obtención de tales curvas en el medio de reacción de interés.

Tal es el caso de las valoraciones de $Ag(I)$ por los halogenuros. La evolución de las curvas intensidad potencial en régimen de difusión convectiva son conocidas:



De tales curvas se observa que es posible seguir la valoración por medición del potencial de equilibrio de un electrodo indicador de plata y un electrodo de referencia (potenciometría EI/ER) o bien por medio del uso de dos electrodos indicadores de plata (potenciometría EI/EI), ambos métodos a corriente nula o bien haciendo pasar entre los electrodos una corriente constante muy pequeña ($i \pm \epsilon$). La evolución del potencial en el transcurso de la valoración pone en evidencia el punto final de la valoración.

6.2 Estudio previo al trabajo experimental.

6.2.1 Con los datos proporcionados en la literatura expresa la ecuación de la reacción de valoración de $Ag(I)$ por los cloruros. Expresa la tabla de variación de especies en función de $Co = 0.01 M$ y de la fracción de reactivo valorante agregada.

6.2.2 Con base a la información proporcionada en la literatura predice las curvas I/E relativas que se obtendría en un microelectrodo giratorio de Ag° durante la valoración de una disolución $0.01 M$ de $Ag(I)$ por los cloruros. Considerar que los sistemas son rápidos y que $-10 \mu A = m_0 Co$. ($Co = 0.01M$). Auxiliarse de la expresión de Nernst a $i=0$.

6.3 Parte experimental.

6.3.1 Material y reactivos.

- Disoluciones valoradas de AgNO_3 0.01F; KCl 0.01F.; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.1F.
- Electrodo indicadores de Ag° (EI); Electrodo de $\text{Cu}^\circ/\text{Cu}(\text{II})$ (ER);
- Equipo para valoraciones volumetricas.
- Potenciometro con salida de KF.
- Conexiones para puente en directo.

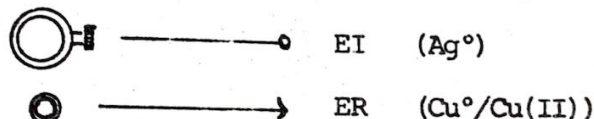
6.3.2 Procedimiento.

a) Potenciometria EI/ER a $i = 0$:

En el vaso de precipitados para valoraciones montar la celda **:

$\text{Ag}^\circ / 5 \text{ ml } \text{Ag}^+, \text{H}_2\text{O cbp } 50 \text{ ml} // \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ 0.1F} / \text{Cu}^\circ$

Conectar los electrodos de referencia y de trabajo en las entradas dispuestas para ello en la parte posterior del potenciometro:



Valorar la disolución de $\text{Ag}(\text{I})$ por adiciones de KCl a intervalos de - 0.5 ml hasta tener un exceso correspondiente al 100%. En cada adición medir el ΔE de la celda bajo agitación constante.

Registrar el $\Delta E = f$ (v agregado) y obtener la grafica correspondiente.

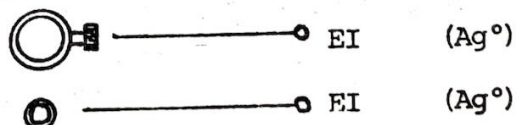
** NOTA: Antes de sumergir el electrodo de Ag° limpiar su superficie con una disolución de NH_3 concentrado y posteriormente con HNO_3 1:10. Enjuagar con agua destilada y limpiar mecanicamente la superficie. -

b) Potenciometria EI/EI a $i = 0$:

En el vaso de precipitados para valoraciones montar la celda **:

$\text{Ag}^\circ / 5 \text{ ml } \text{Ag}^+, \text{H}_2\text{O cbp } 50 \text{ ml} / \text{Ag}^\circ$

Conectar los electrodos indicadores en las entradas dispuestas para ello en la parte posterior del potenciometro:



Valorar la disolución de $\text{Ag}(\text{I})$ por adiciones de KCl a intervalos de 0.5 ml hasta tener un exceso correspondiente al 100%. En cada adición medir el ΔE de la celda bajo agitación constante.

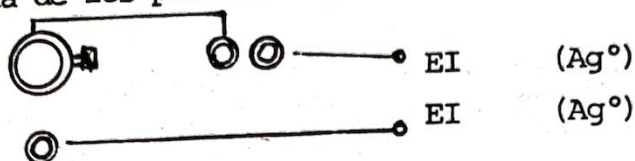
Elaborar la gráfica correspondiente.

** NOTA: Antes de sumergir los electrodos debe efectuarse su limpieza como ya se ha indicado.

c) Potenciometria EI/EI a $i = \pm \epsilon$.

En el vaso de precipitados para valoraciones montar la misma celda del experimento anterior.

Conectar los electrodos indicadores aprovechando la salida KF de $10 \mu\text{A}$ de salida de los potenciometros convencionales:



Valorar la disolución de Ag(I) por adiciones de KCl a intervalos de - 0.5 ml hasta tener un exceso correspondiente al 100%. En cada adición medir el ΔE de la celda bajo agitación constante.

Elaborar la grafica correspondiente.

NOTA: Antes de sumergir los electrodos debe efectuarse su limpieza como ya se ha indicado.

6.4 Explotación de resultados y discusión.

6.5.1 Representar sobre la misma hoja de papel milimetrado las tres curvas de valoración obtenidas en los incisos (a), (b) y (c). Para ello graficar los valores experimentales de ΔE en función de volumen agregado.

Indicar sobre las gráficas la forma gráfica de detectar el punto final.

6.5.2 De las curvas de valoración obtener el valor de v_{eq} y comparar el valor obtenido de las tres formas de detección.

6.5.3 Calcular el título de la disolución de AgNO_3 con los volúmenes a la equivalencia encontrados. Comparar.

6.5.4 Medir el ΔE al punto de equivalencia de cada técnica potenciometrica. Concluir sobre la cuantitatividad de la detección con respecto a C_{Ag} . Obtener el cociente $\Delta E/C_{\text{Ag}}$.

6.5.3 Comentar las ventajas de usar un electrodo de referencia de $\text{Cu}^0/\text{Cu(II)}$ en vez de un electrodo de calomel saturado, ECS.

6.5.4 Comentar las ventajas de usar un sistema EI/EI en vez de uno EI/ER.

6.5.5 Con base al cociente calculado en 6.5.4 deducir cual de las formas de detección presenta la posibilidad de detectar cantidades mas pequeñas de Ag(I). Considerar que una diferencia de 60 mV como mínima para una detección aceptable.

7.0 Práctica:

Valoración culombimétrica a corriente impuesta.

7.1 Antecedentes:

Las valoraciones culombimétricas se basan en el hecho de que el reactivo titulante se produce en el seno de la disolución por medio de una reacción electroquímica. El producto generado reacciona químicamente con el analito en solución. La reacción de valoración debe ser rápida, esto es que la cinética de la reacción electroquímica solo esté limitada por la transferencia de masa por lo que debe mantenerse un régimen convectivo constante y enérgico (pero no turbulento). Dado que se debe producir gran cantidad de materia para valorar cuantitativamente, la superficie del electrodo de trabajo debe ser grande, o más bien la relación A/V debe ser muy grande. Ya que la superficie del electrodo es grande, el electrodo auxiliar debe ser de superficie equivalente y ambos electrodos deben estar necesariamente separados por una membrana porosa para no contaminar la disolución de valoración.

La valoración puede efectuarse a potencial controlado si se fija este potencial sobre la meseta de corriente límite de electrólisis. O bien puede efectuarse la valoración si se mantiene una corriente constante entre los electrodos.

Las ventajas de las valoraciones culombimétricas sobre las valoraciones químicas consisten en que no se requieren disoluciones patrón primario ni secundario ya que la cantidad de electricidad en sí misma es un patrón primario; no hay necesidad de agregar disoluciones estabilizadoras de reactivos titulantes inestables; no hay efecto de dilución; es posible dosificar en cantidades muy pequeñas la adición de titulante por dosificación controlada de la corriente impuesta.

En particular el As(III) puede valorarse en medio alcalino por el I_3^- generado sobre un electrodo de platino por oxidación del yoduro. El punto final de la valoración puede indicarse por la permanencia del ión triyoduro en solución.

7.2 Estudio previo al trabajo experimental.

7.2.1 Con base a los datos reportados en la literatura escribir la ecuación de la reacción de valoración en un medio reaccional de amonio/amoniaco de pH=9.2 de una disolución de As(III) por el I_3^- .

7.2.2 Escribir la tabla de variación de especies en función de $C_0 = 0.1$ mM de As(III) y de "x" (fracción de reactivo titulante generado electroquímicamente). Recordar que:

$$Q = nFN$$

Q = culombios; n = num. e^- ; F = 96500 C

N = número de mol electrolizada.

7.2.3 Consultar la información proporcionada en la literatura y escribir las reacciones electroquímicas que se verifican si se usa un ánodo de Pt $^\circ$ como electrodo titulante y un cátodo de C $^\circ$ como electrodo auxiliar. Considerar que el medio reaccional es una disolución de KI en medio amonio/amoniaco pH=9.0.

7.2.4 Si se emplea un valor de $I = 20 \text{ mA}$, calcular el tiempo requerido para llegar al punto de equivalencia en la valoración - del inciso 7.2.2 Repetir el calculo para $I = 10 \text{ mA}$ y para $I = 1 \text{ mA}$.

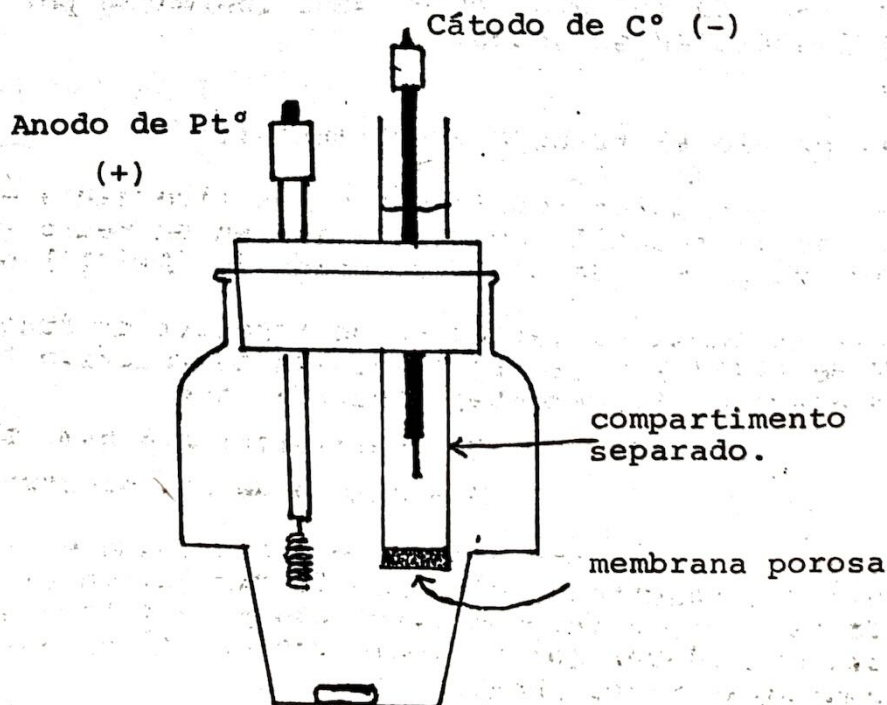
7.3 Parte experimental.

7.3.1 Material y reactivos.

- Disolución de As_2O_3 0.006 M. (disolver el estándar de As_2O_3 previamente en medio alcalino).
- Amortiguador de amonio/amoniaco 0.1 M pH=9.0
- Disolución de KI 0.1 F.
- Celda o vaso de 100 ml de capacidad.
- Electrodo de Pt° de gran superficie.
- Electrodo de C° de gran superficie.
- Membrana porosa de vidrio con compartimento separado.
- Agitador y barra magnéticos.
- Culombimetro - amperostato.
- pipeta volumetrica de 1 ml.
- bureta de 100 ml

7.3.2 Procedimiento.

- En la celda de electrólisis introducir 25 ml de la disolución amortiguadora, 25 ml de la disolución de KI y el electrodo de Pt° de gran superficie. Introducir también 1 ml de la disolución de As(III). Colocar el compartimento separado con el contraelectrodo (cátodo) y suficiente amortiguador.



- Conectar el electrodo de Pt° a la salida (+) del coulombi-
tro y el electrodo de C° a la otra salida.
- Seleccionar la intensidad de corriente de salida para e-
fectuar la valoración y fijar su valor.
- Bajo agitación constante encender el coulombimetro con el
interrupotor. Automáticamente el cronómetro comenzará a
registrar el tiempo de electrólisis.
- Desconectar el circuito cuando la disolución adopte una
coloración café que indica que el I_3^- se ha formado ya en
exceso. Seguir la agitación hasta que desaparezca la co-
loración en menos de 10 segundos. Si desaparece volver a
encender la imposición de corriente hasta que la colora-
ción aparezca. (Abrir y cerrar el circuito equivale a
abrir y cerrar la llave de una bureta en una valoración
química).
- Registrar el tiempo de coulombiometría en el punto final.

7.4 Explotación de resultados y discusión.

- 7.4.1 Con el tiempo al punto final y la intensidad de corriente im-
puesta. Calcular la cantidad de coulombios gastados en la oxi-
dación del As(III).
- 7.4.2 Calcular el título de As_2O_3 en mg/ml de muestra.
- 7.4.3 Comentar sobre la posibilidad de detectar cantidades mas peque-
ñas de As(III) si se selecciona una imposición de corriente mas
pequeña, por ejemplo 0.1 mA. Comparar con la sensibilidad de otros me-
todos: valoración potenciométrica, valoración fotométrica, etc.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) G. Charlot. "Química Analítica General" Tomo II y IV. Editorial T. Masson. Barcelona. 1975 y 1977.
- (2) G. Charlot, B. Tremillón, Mme. Badoz, L. "Las reacciones Electroquímicas" Ed. T. Masson. 1969.
- ✓ (3) B. Vassos, G. Ewing. "Electroquímica Analítica" Ed. Limusa 1987.
- (4) P. Sánchez Batanero, "Química Electroanalítica: fundamentos y aplicaciones" Ed. Alhambra 1981.
- (5) Willard, Merrit. Dean. "Métodos Instrumentales de Análisis" Ed. CECSA 1978.
- (6) Meloan, C. "Problemas y experimentos en Análisis Instrumental" Ed. Reverte. 1973.
- (7) J. Lurie "Handbook of Analytical Chemistry" MIR Pub. Moscow. 1975.
- (8) A. Ringbom "Formación de complejos en Química Analítica" Ed. Alhambra 1979.
- (9) J. Inczédy. "Analytical Applications of Complex Equilibria" Ellis Howwood Ltd. JW. Sons. 1976.
- (10) P. Souchay "Química Física: Termodinámica Química" Ed. T. Masson 1972.
- ✓ (11) Allen J. Bard., L. R. Faulkner "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications" Ed. John Wiley & Sons. 1980.
- (12) P.W. Atkins. "Fisicoquímica" Ed. F. Ed. Int. 1986.
- (13) L. R. Faulkner "Understanding electrochemistry: Some distinctive Concepts" Journal of Chemical Education 60:262-264 (1983).
- (14) J. Q. Chambers "Electrochemistry in the General Chemistry Curriculum" Journal of Chemical Education 60:259-262 (1983).
- (15) Memorias del IV Foro Nacional de Electroquímica de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Junio de 1988. México.
- (16) Sawyer, Heineman, Beebe "Chemistry Experiments for Instrumental Analysis" John Wiley & Sons. 1984.
- (17) Manual de problemas de Métodos electrométricos. Dra. Dosal, Dr. Reyes. Fac. Química UNAM.
- ✓ (18) Víctor Ugalde "Propuesta Inicial en el estudio de la dosificación electroquímica de oxalatos por un mecanismo E.C." Tesis de licenciatura. Fac. Química. UNAM. 1989.
- ✓ (19) Jesús García "Electroquímica analítica de un sistema enzima-sustrato: peroxidasa- H_2O_2/O_2 " Tesis de licenciatura. Fac. Química. UNAM 1989.
- ✓ (20) Isaías Ruiz "Electroquímica analítica de la reducción del ácido benzoico: propuestas en electrosíntesis y electroanálisis" Tesis licenciatura. Fac. Química. UNAM. 1989.