

# QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL I

## Análisis del comportamiento electroquímico de dos sistemas redox por cronoamperometría en régimen de difusión pura con Micropolarógrafo de Mínima Instrumentación, *MIMP*.

**Ejercicio de Clase, 2008-II**  
**Arturo de Jesús García Mendoza, Alejandro Baeza.**  
**Facultad de Química, UNAM.**

### Planteamiento del sistema en estudio

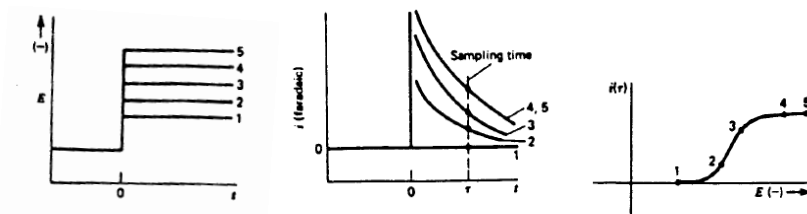
En este ejercicio se muestra la respuesta analítica del MIMP (III) construido a partir de materiales de bajo costo.

En la Figura 1 se muestra el montaje del equipo, que se compone de un circuito principal en serie, que comunica la pila, el reóstato (resistencia variable), el electrodo de trabajo, la celda, el electrodo auxiliar y un amperímetro. Un segundo circuito en paralelo, permite medir el potencial aplicado a la solución con respecto a la referencia de cobre-electrolito soporte, ES.

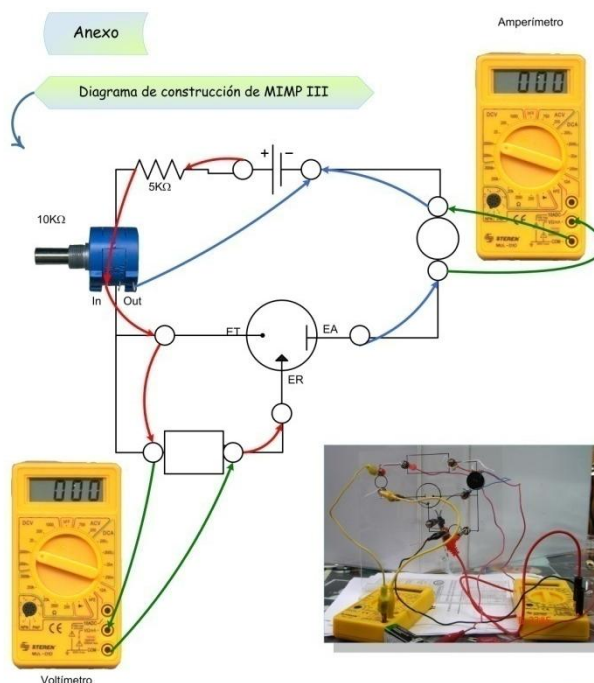
Para demostrar su funcionamiento, se realiza una serie de ensayos analíticos mediante un análisis cronoamperométrico en régimen de difusión pura, por imposición de un pulso constante de potencial impuesto con un *quasi*-potenciostato, pila de 9V,  $E_{\text{impuesto}}=f(t)$ . Se obtiene un registro de la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en éstas condiciones está regido por difusión y la curva  $i_{\text{difusión}}=f(t)$  refleja la disminución de la concentración en las cercanías del electrodo, y puede describirse por medio de la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad \text{Ecuación 1}$$

De tales registros, se muestra el valor de la corriente a un tiempo de muestreo  $\tau$ , y se obtienen las gráficas  $i_{\text{difusión}}=f(E_r)$ . La siguiente figura muestra la secuencia de la metodología aplicada.



**Figura 2** De izquierda a derecha: Programa de perturbación de la metodología ensayada  $E_{\text{impuesto}}=f(t)$ , patrón de respuesta  $i_{\text{faradaica}}=f(t)$ , y procesamiento de datos  $i_{\text{difusión}}=f(E_r)$ .



**Figura 1** Diagrama de construcción del MIMP (III) y montaje experimental en línea (derecha, abajo).

Dicho programa de perturbación se aplicó a cada una de las sustancias ensayadas, con un tiempo de muestreo de 30 segundos entre la imposición del potencial y el registro de la corriente de difusión.

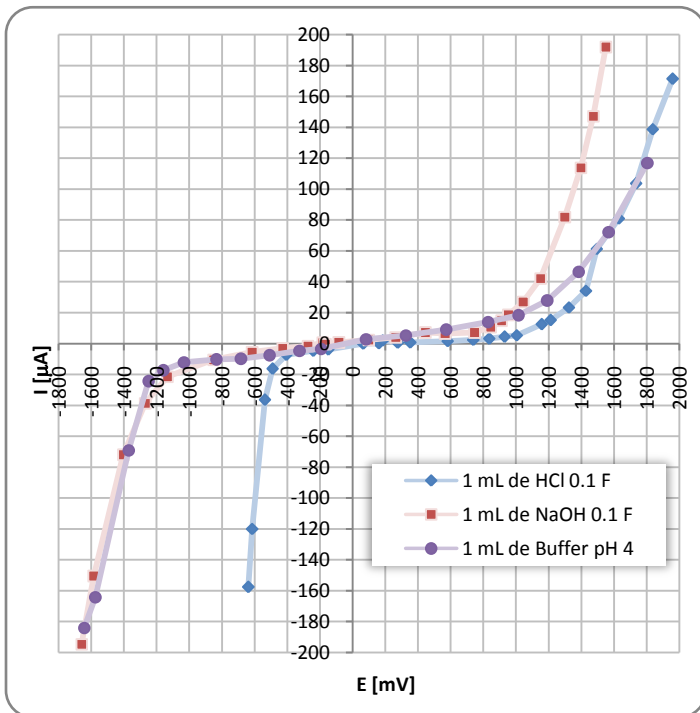


Figura 3 Dominios de electroactividad a diferentes valores de pH impuesto. ET: C (microdisco); EA: C ; ER:  $\text{Cu}^0 | \text{Cu}^{II} ||$ .

A continuación se muestran los voltamperogramas del dominio de electroactividad de tres medios de reacción, a tres valores de pH distintos.

#### Primer cuestionamiento

- Determine el pH de los medios de reacción en NaOH y HCl.
- Identifique las reacciones electroquímicas asociadas a las barreras en cada uno de los tres medios de reacción propuestos.
- ¿Por qué, para el buffer de acético/acetato pH = 4, se presenta la ventana electroactiva más amplia?
- ¿A qué se puede deber la onda de oxidación alrededor de 1500 mV en HCl? ¿Por qué no se registra esa misma señal en el buffer de acético/acetato?

El primer análisis se efectuó empleado soluciones de yodo como **analito en su estado de oxidación -1, conocido como yoduro y en su estado cero ( $\text{I}_2$ )**. En el mismo gráfico, se muestra el voltamperograma de una alícuota de solución de **yodo-yodurado**, donde la especie electroactiva es  $\text{I}_3^-$ . La formación de tal especie queda descrita por el siguiente equilibrio:  $\text{I}^- + \text{I}_2 = \text{I}_3^-$  ( $\log K_f = 2$ ).

Por tanto, los resultados de la solución de triyoduro, corresponden a los resultados de la mezcla de las dos soluciones de las especies del yodo ensayadas.

#### Segundo cuestionamiento

- Determine las reacciones electroquímicas asociadas a las ondas de la Figura 4.
- Discuta sobre el carácter reversible del sistema  $\text{I}_3^-/\text{I}_2$ .

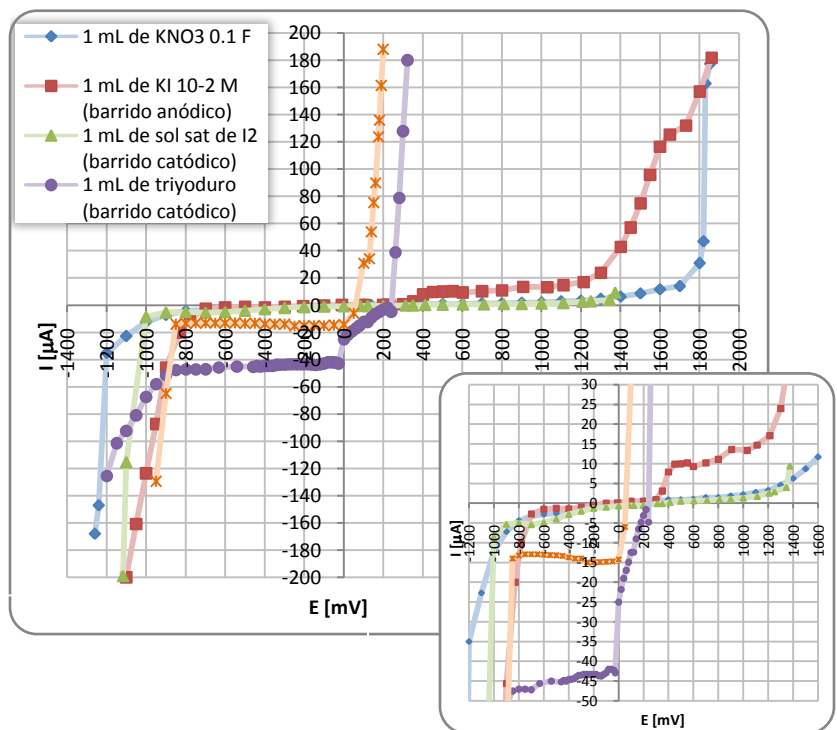
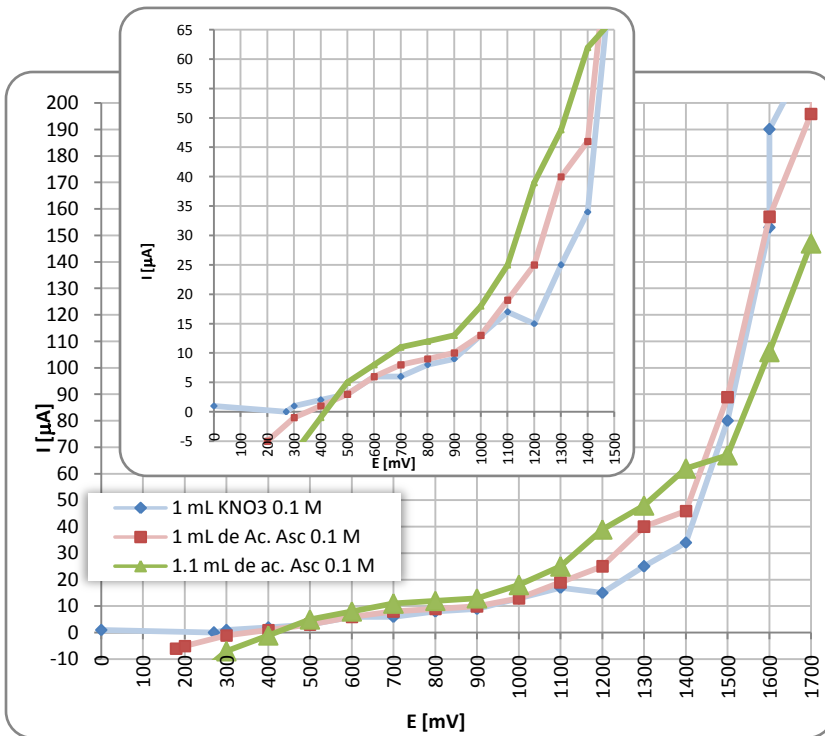
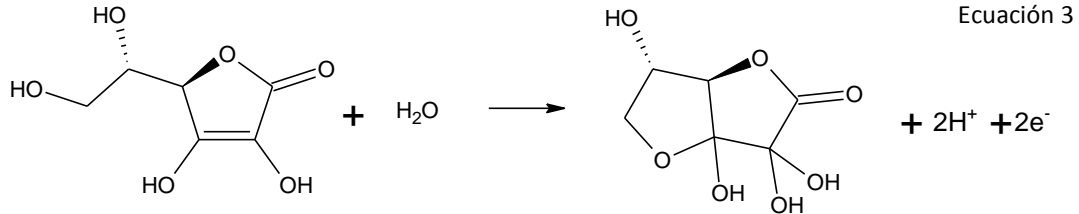


Figura 4 Voltamperogramas de barrido lineal de las diferentes especies del yodo. En la esquina inferior derecha se muestra un detalle del intervalo de potencial aplicado, donde se llevan a cabo las reacciones redox de interés. ET: Pt (microdisco); EA: C ; ER:  $\text{Cu}^0 | \text{Cu}^{2+} ||$ .

- Discuta la diferencia en intensidad de corriente de las ondas de oxidación del KI.

Finalmente, la Figura 5 se **presenta** los resultados de la curva de calibración cronamperométrica,  $i=f(C)$ , del ácido ascórbico, empleando un medio amortiguado para realizar la reacción de electrooxidación respectiva. La reacción de electrooxidación intercambia un par de electrones y está descrita por la siguiente ecuación electroquímica, donde el producto de la oxidación es el ácido dehidroascórbico:



**Figura 5** Voltamperogramas de barrido anódico del ác. Asc. a pH amortiguado. Se muestra un detalle de potencial aplicado, donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación. ET: C (disco); EA: C ; ER:  $\text{Cu}^{\circ} | \text{Cu}^{2+} ||$ .

De acuerdo con la forma del voltamperograma, alrededor del intervalo de potencial,  $500 \text{ mV} \leq E \leq 1000 \text{ mV}$ , aparece la corriente límite de difusión de la oxidación del ácido ascórbico. Sobre un valor de potencial medio, en 800 mV, se realizan las adiciones de estándar.

Para el experimento se tiene un medio de reacción inicial de 4 mL de **amortiguador** pH = 4. Se adiciona 1 mL de estándar 0.1 M de ácido ascórbico. Por tanto, el volumen inicial de la celda es de 5 mL. Se efectuaron un total de 25 adiciones de 0.1 mL de estándar de ácido ascórbico 0.1 M en la microcelda de trabajo. Cada 30 segundos se registró el valor de la corriente de difusión.

Aplicando un factor de dilución (como el de la Ecuación 4), se corrige el valor de la corriente devuelto por el multímetro, para obtener el valor de corriente corregida. Del mismo modo, se corrige la concentración del estándar por efecto la dilución en la celda.

$$f.d. = \frac{V_{\text{agregado}} + V_{\text{inicial}}}{V_{\text{inicial}}} \quad \text{Ecuación 4}$$

El factor de dilución es **adimensional** y su producto con la corriente experimental, permite obtener el valor de corriente corregida. Éste último se grafica como una función de la concentración corregida por dilución,  $i_{\text{difusión}}=f(C)$ . De acuerdo con la ecuación de Cottrell, la regresión lineal aplicada a los datos obtenidos, debe tener la forma de una ecuación de la recta,

$$y = mx + b = i_{\text{difusión}} = kC + b \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde la constante k, es igual a

$$k = \frac{nFAD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Ecuación 6

Como el ácido ascórbico intercambia un electrón en su proceso de oxidación y la concentración y el área del electrodo son conocidas, es posible obtener el valor del coeficiente de difusión del ácido ascórbico en **este medio acuoso**, a partir de los datos experimentales.

A continuación se presenta la tabla de resultados experimentales.

**Tabla 1** Corriente de difusión del ácido ascórbico a 800 mV por **adiciones** estándar de 0.1 mL cada 30 s.

Volumen [mL]	I [ $\mu$ A]	Volumen [mL]	I [ $\mu$ A]	Volumen [mL]	I [ $\mu$ A]
0.1	690	1.0	674	1.9	674
0.2	686	1.1	680	2.0	674
0.3	680	1.2	680	2.1	665
0.4	676	1.3	681	2.2	654
0.5	682	1.4	670	2.3	657
0.6	684	1.5	673	2.4	642
0.7	690	1.6	668	2.5	657
0.8	686	1.7	667		
0.9	678	1.8	662		

### Tercer cuestionamiento

- Asigne las reacciones electroquímicas correspondientes a la barrera y a la onda de oxidación que aparecen en la Figura 5.
- Determine la corriente corregida, mediante el factor de dilución, para cada adición de estándar de ácido ascórbico. Del mismo modo, determine la concentración corregida del ácido ascórbico en la celda como producto de la dilución.
- Grafique los datos de la Tabla 1,  $i_{\text{difusión}}=f(C)$ , empleado los valores corregidos.
- Determine la ecuación de regresión lineal. Asocie con la Ecuación 5 y 6 para determinar el valor del coeficiente de difusión del ácido ascórbico en agua [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]. Suponer que el diámetro del electrodo de trabajo es de 1 mm.
- Discuta sobre el uso de la curva de calibración obtenida, para determinar la concentración del ácido ascórbico en una muestra comercial.

### Referencias:

- [1]. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. Electrochemical **methods** – Fundamentals and applications. Second Edition. USA.
- [2]. A. de Santiago Zárate. Miniaturización, Diseño y Caracterización de Metodologías **Electroanalíticas** y Ópticas para el Área de Química Farmacéutica Biológica. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. U.N.A.M. 2002.
- [3]. **Baeza, Alejandro**. Documento de apoyo: Principios de Electroquímica Analítica. (2004) Págs. 2-18. Disponible en línea: <http://mx.geocities.com/electroquimika/>
- [4]. **Baeza, Alejandro**. Documento de apoyo: Electroquímica Analítica, estado del arte. (2006) Págs. 1-12. Disponible en línea: <http://mx.geocities.com/electroquimika/>
- [5]. Harris Daniel. Análisis Químico Cuantitativo. 2ª edición. España, 2001. Reverté. Págs. 461, 497.