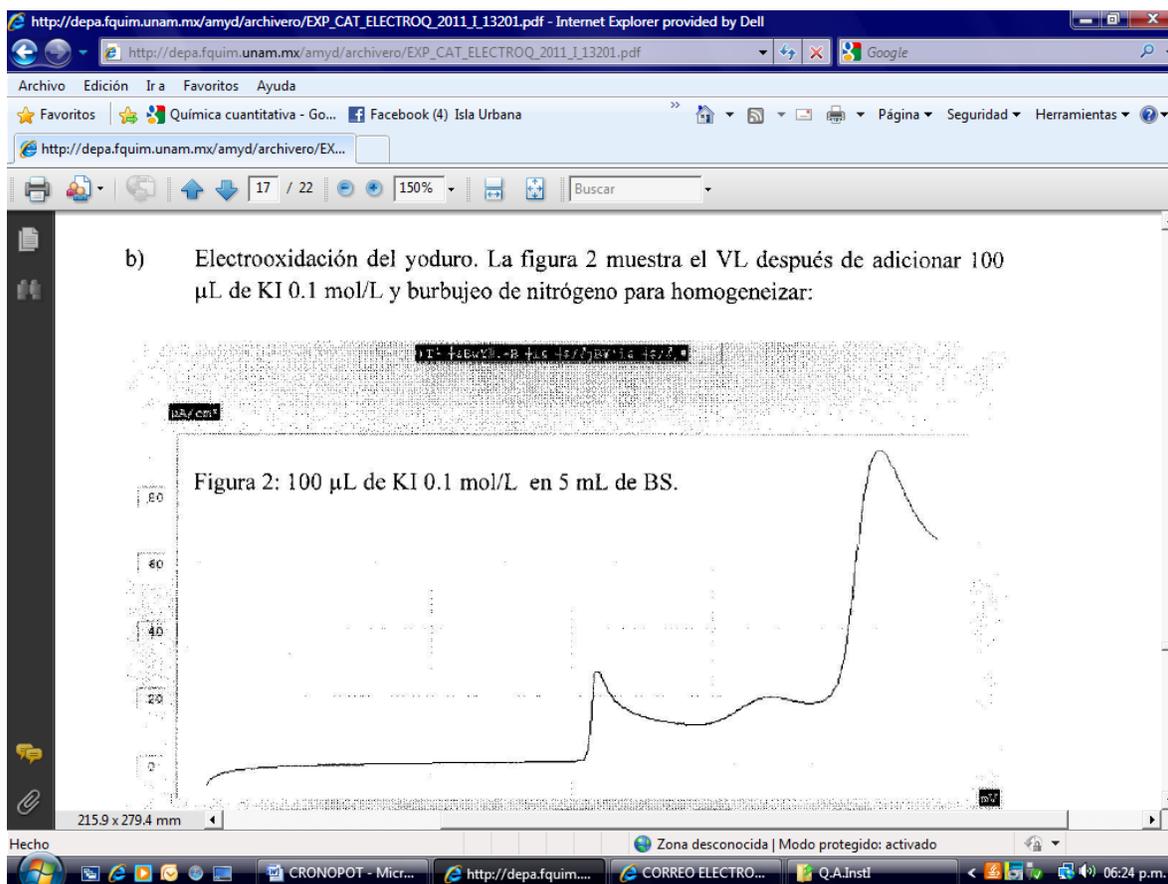
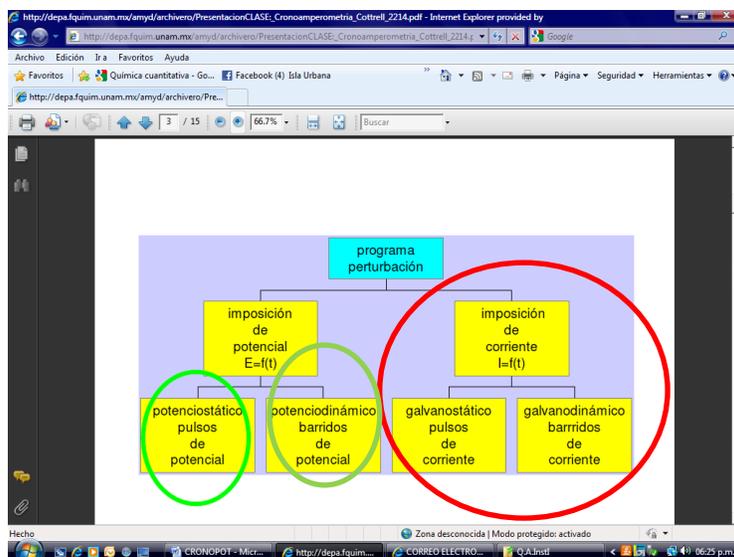


Planteamiento del sistema en estudio

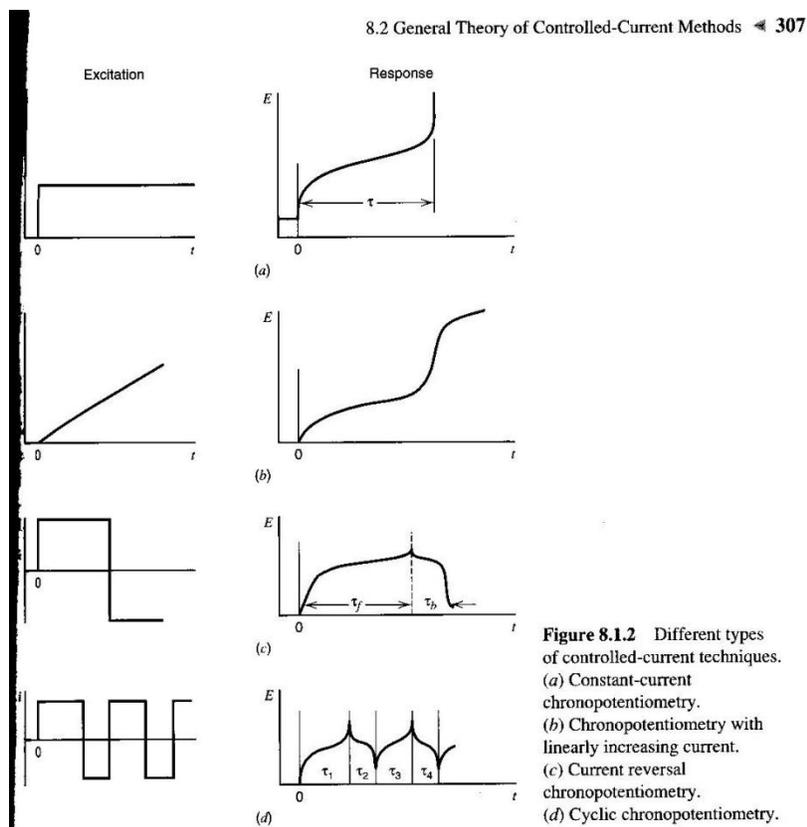
El KI presenta dos ondas de oxidación sobre microelectrodos de platino dependientes del nivel de acidez del medio.



La cronoamperometría de pulso directo (*método galvanostático*) y la cronoamperometría de barrido lineal de corriente (*método galvanodinámico*) pueden evidenciar el mecanismo de oxidación a pH impuesto.



El programa de perturbación galvanostático puede ser de un pulso, con inversión de pulso de un ciclo o de varios ciclos:



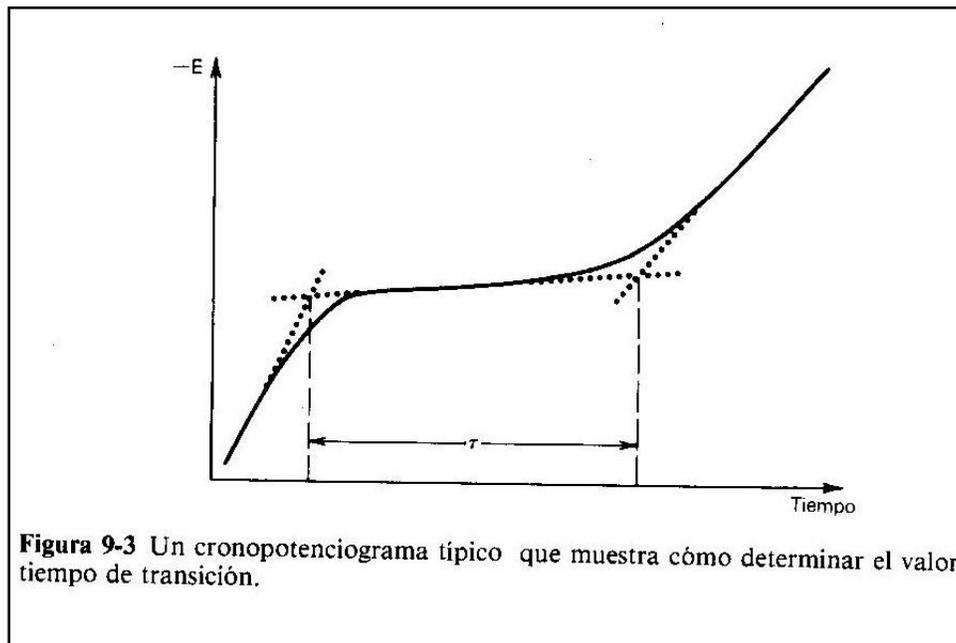
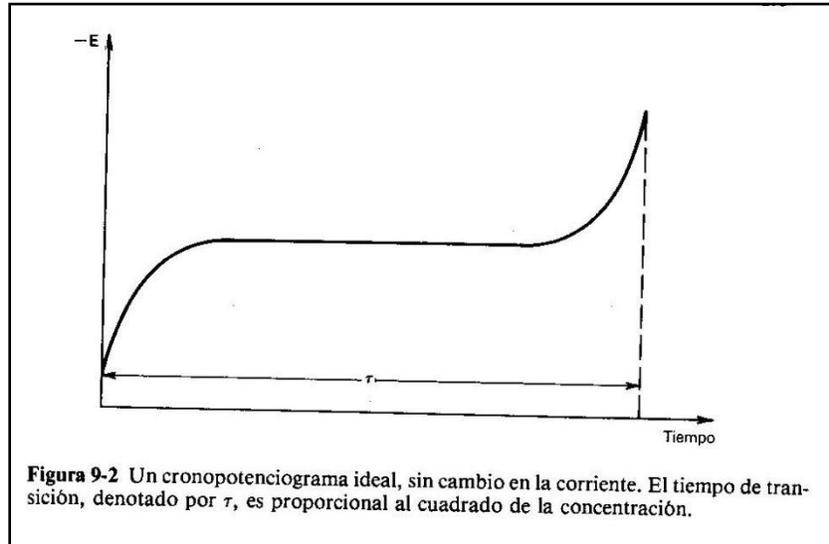
Operaciones analíticas a realizar

- 1.0** Cronopotenciometría con barrido de corriente.
 - 1.1 En una microcelda colocar una disolución de KI 0.01 mol/L disuelto en medio sulfúrico 0.1 mol/L.
 - 1.2 Imponer un programa de perturbación lineal $(dI/dt) = 10 \mu\text{A/s}$ en sentido anódico.
 - 2.0** Cronopotenciometría de pulso directo.
 - 2.1 Imponer varios programas de perturbación lineal de un pulso de corriente anódica por ejemplo de: 10., 20., 40, 60, 100 μA y registrar los cronopotenciogramas correspondientes.
 - 3.0 Repetir los experimentos 1 y 2 pero en medio NaOH 0.1 mol/L.
-

Procesamiento datos y conclusiones.

- 1.0 Explicar la forma de los patrones de respuesta $E = f(t)$ en ambos medios.
- 2.0 Encontrar las gráficas de función potenciométrica, $I\tau^{1/2} = f(I_{\text{imp}})$ en ambos medios y explicarlas en función del pH de éstos.
- 3.0 Asignar sendas reacciones electroquímicas en ambos medios en las gráficas $E = f(I)$.
- 4.0 Determinar los valores de $\tau_{1/4}$ y compararlos con E° de las reacciones electroquímicas asignadas con respecto al ENH. Deducir el valor de E_{microref} usada.

ANEXO I: Gráficos y ecuaciones básicas



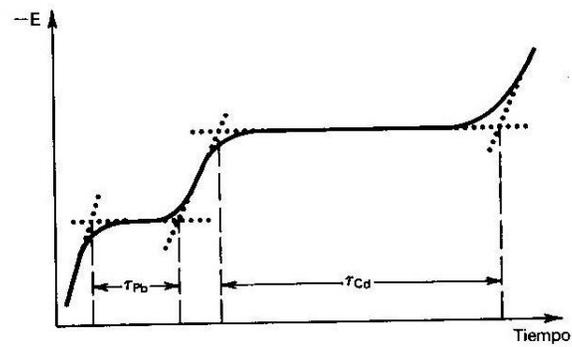
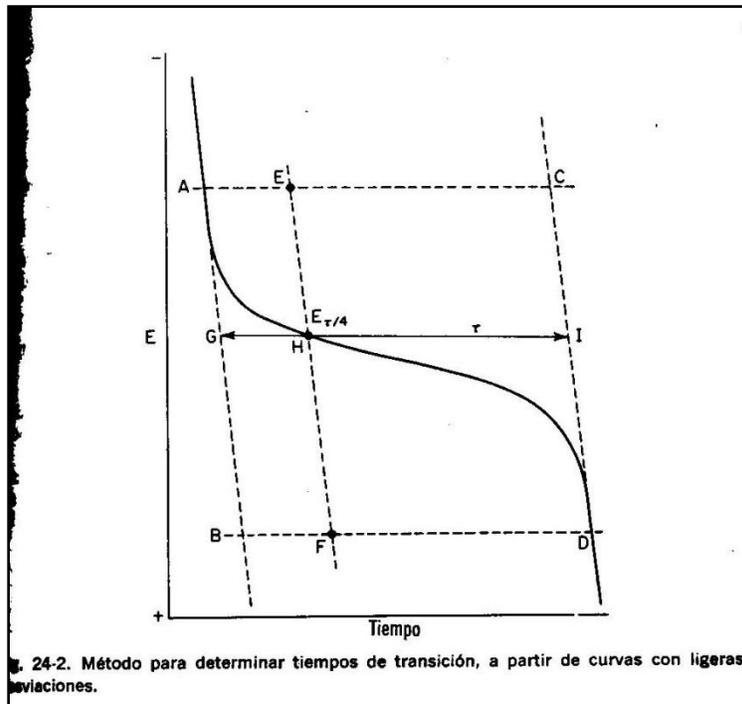


Figura 9-4 Un cronopotenciograma correspondiente a una mezcla de iguales concentraciones de plomo y cadmio.

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (9-7)$$

Esta relación se conoce como la ecuación de *Karaoglanoff* ‡ y corresponde a la curva de la figura 9-2.

El término logarítmico en la ecuación (9-7), se anula cuando el argumento es la unidad, lo cual ocurre si:

$$t = \tau/4 \quad (9-8)$$

Por lo tanto, cuando el tiempo es igual a un cuarto del tiempo de transición $E = E_{1/2} = E_{\tau/4}$.

Puede obtenerse una expresión que relacione el tiempo de transición con la concentración de OX. Se puede obtener al combinar las ecuaciones (9-4) y (9-7):

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_{OX}^{1/2}}{2I} \cdot C_{OX}^* \quad (9-9)$$

Esta es la *ecuación de Sand*.

INTRUMENTACIÓN

Química cuantitativa - Google Libros - Internet Explorer provided by Dell

http://books.google.com.mx/books?id=MSts88PUKXUC&pg=PA426&img=PA426&dq=Cronopote

Archivo Edición Ver Favoritos Herramientas Ayuda

Favoritos Facebook (4) Isla Urbana CiudadVirtualRadio - Win...

Química cuantitativa - Google Libros

La Web Imágenes Videos Noticias Libros Traductor Gmail Más

Mi biblioteca | Acceder

Google libros Cronopotenciometría Buscar libros Búsqueda avanzada de libros

Química cuantitativa Escrito por Glenn Brown

3 Reseñas
Escribir reseña
Acerca de este libro

Cronopotenciometría Ir

Añadir a Mi biblioteca

Conseguir este libro
Editorial Reverte
Casa del Libro
Gandhi
Librería Norma.com
Buscar en una biblioteca
Todos los vendedores

Libros relacionados

Introducción a la química analítica
Química analítica
Química analítica

Todos los libros relacionados

Enlaces patrocinados

Resultado 4 de 5 de Cronopotenciometría en este libro - Anterior Siguiente - Ver todo Borrar búsqueda

nC

donde las dimensiones son amp seg^{1/2}/mol/l.

FIGURA XII-34. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE UN CIRCUITO CRONOPOTENCIOMÉTRICO

Internet | Modo protegido: activado

12:04 p.m.

PROBLEMA ADICIONAL:

CURVA DE CALIBRACIÓN CRONOPOTENCIOMÉTRICA.

Química cuantitativa - Google Libros - Internet Explorer provided by Dell

http://books.google.com.mx/books?id=MSts88PUKXUC&pg=PA426&lpg=PA426&dq=Cronopote... cronopote

Archivo Edición Ver Favoritos Herramientas Ayuda

Favoritos Facebook (4) Isla Urbana CiudadVirtualRadio - Win...

Química cuantitativa - Google Libros

La Web Imágenes Vídeos Noticias Libros Traductor Gmail Más

Mi biblioteca | Acceder

Google libros Cronopotenciometría Buscar libros Búsqueda avanzada de libros

Química cuantitativa Escrito por Glenn Brown

★★★★★ 3 Reseñas Escribir reseña Acerca de este libro

Cronopotenciometría Ir

Añadir a Mi biblioteca

Conseguir este libro

Editorial Reverte Casa del Libro Gandhi LibreríaNorma.com Buscar en una biblioteca Todos los vendedores »

Libros relacionados

Todos los libros relacionados »

Enlaces patrocinados

Resul Ampliar 5 de Cronopotenciometría en este libro - Anterior Siguiente - Ver todo Borrar búsqueda

de platino, empleando una intensidad de corriente constante de 9,81 miliamp. durante 342.1 seg ¿Cuál era la normalidad de la base?

7. En la cronopotenciometría de la sulfanilamida se obtuvieron los siguientes resultados [Voorhees y Furman, *Anal. Chem.* 31, 381 (1959)].

conc., <i>m</i>	$\tau^{1/2}$, <i>seg</i> ^{1/2}
$2,03 \times 10^{-3}$	0.369
$2,30 \times 10^{-3}$	0.412
$3,29 \times 10^{-3}$	0.592
$3,30 \times 10^{-3}$	0.582
$4,07 \times 10^{-3}$	0.732

Por medio de la ecuación 57, calcular κ . En las mismas condiciones se determinó una disolución problema de sulfanilamida y se obtuvieron los datos siguientes: intensidad de corriente = 3,14 miliamp., $\tau^{1/2} = 0,597$. Calcular la concentración de sulfanilamida en el problema.

Listo

Internet | Modo protegido: activado

Química cuantitativ...

12:02 p.m.

ANEXO II. Artículo corto complementario:

**ESTUDIO CRONOPOTENCIOMETRICO DE LA REDUCCIÓN DEL
orto, meta y para NITROFENOLES
A pH CONTROLADO EN EL ACETONITRILO**

Alejandro Baeza⁽¹⁾, Jose Luis Ortiz⁽¹⁾, Ignacio González⁽²⁾

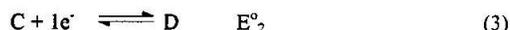
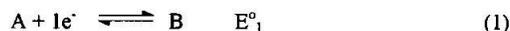
**(1) Universidad Nacional Autónoma de México. Departamento de Química Analítica.
C. Universitaria, México DF, CP 04510 FAX(5) 6223723;**

**(2) Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química AP 55-534
México DF, MEXICO, FAX (5)7244666 e-mail igm@xanum.uam.mx**

Introducción

La reducción electroquímica de los nitroarenos ha sido estudiada ampliamente por su importancia en química sintética, analítica, farmacéutica e industrial [1-3]. El comportamiento redox de los sustratos y de los productos electrogenerados presenta propiedades ácido-base que a su vez dependen de su estructura y del nivel de acidez del medio de reacción. [4].

El comportamiento electroquímico de los nitrofenoles es compatible con un esquema compuesto de reacciones consecutivas que involucran reacciones redox y ácido-base para producir sus correspondientes derivados reducidos. Se han establecido las condiciones cinéticas que determinan la ruta mecanística de la electroreducción en medio aprótico de una serie de compuestos orgánicos. En general, el proceso es multielectrónico del tipo ECE:



Si $E^{\circ}_2 > E^{\circ}_1$ entonces la segunda etapa de reducción, puede llevarse de manera heterogénea (ECE) o bien de manera homogénea, a través de una reacción de dismutación redox: $B + C \rightarrow A + D$ K_{dis} .

Generalmente la reacción química $B \rightleftharpoons C$ es de naturaleza ácido-base, ya que la especie B electrogenerada se comporta como una base capaz de reaccionar con un donador de protones presente en el medio o con algún protón ácido de su propia molécula (autoprotonación). El mecanismo puede ser ECE si la reacción de dismutación redox y la reacción acoplada de protonación son lentas; de DISP 1 si la reacción de protonación es la reacción limitante del mecanismo, o de DISP 2 si la reacción de dismutación redox: $B + C \rightarrow A + D$, es la reacción limitante y la reacción de protonación no predomina. Los mecanismos ECE y DISP1 presentan una cinética de primer orden, mientras que el mecanismo de DISP2 presenta una cinética de segundo orden con respecto a la concentración de A. Dependiendo del medio y de la naturaleza del nitroderivado, el mecanismo de reducción puede ser del tipo ECE o un mecanismo que involucra reacciones de dismutación redox del tipo DISP1 o DISP2 [5,6].

En trabajos previos hemos reportado el cambio del tipo de mecanismo, por la imposición del pH en el acetonitrilo con amortiguadores convenientes, de una quinona natural, la horminona [7], y para el *o*-nitrofenol [8] por medio de voltamperometría, coulombimetría, cronoamperometría y polarografía. Para éste último compuesto, hemos demostrado que para valores de $\text{pH} > \text{pK}_{a_{\text{proH}}}$, la reducción del grupo nitro es reversible y monoelectrónica. La disminución del pH de manera dosificada, estabiliza los productos de reducción en etapas bi, tri y tetra electrónicas. En el intervalo de pH ensayado, $8.0 < \text{pH} < 26$, la reacción ácido-base (2) posterior a la primera electroreducción (1), provoca el predominio de los mecanismos de DISP sobre el mecanismo ECE, ya que $E_{A/B} < E_{C/D}$.

La demostración de los hechos anteriores no es inmediata si se efectúa por voltamperometría cíclica y cronoamperometría, ya que el diagnóstico requiere el cálculo de las funciones voltamperométricas y el número de electrones aparente, n_{ap} , datos que no son fáciles de interpretar si no se controlan los fenómenos capacitivos y adsorptivos aceptablemente.

En este trabajo se presentan los resultados cualitativos del estudio cronopotenciométrico de la electroreducción del nitrobenzono, y de los derivados *orto*, *meta* y *para*-nitrofenoles, en amortiguadores de $\text{pH}=20$ y de $\text{pH}=18$ en el acetonitrilo, como una alternativa de estudio de estos mecanismos. Para ello se presentan las funciones cronopotenciométricas $i\tau^{1/2}=f(i_{\text{imp}})$, la voltamperometría de barrido lineal de corriente y la cronopotenciometría con inversión de corriente impuesta.

Parte experimental.

Se usan nitroderivados (r.a.); el acetonitrilo, AN, grado analítico se toma directamente del recipiente sellado por el fabricante (contenido de agua $< 0.005\%$) con un sistema de jeringas. Se emplea perclorato de terbutilamonio RA (TBAP) como electrolito soporte. Se emplean un electrodo de capa de Hg sobre Au, TLME, como electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar es un alambre de Au. Como referencia se usa $\text{Ag}^0/\text{AgNO}_3$ 10 mM en AN//.

Los potenciales se reportan con respecto al par ferroceno/ferricinio de acuerdo a la recomendación de la IUPAC [10]. En nuestro caso $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.040 \text{ V}$ vs $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$. Se emplea un Potenciostato-Galvanostato Radiometer-Tacussel PGP201 y el programa *Voltmaster 1*.

El control y la preparación de los amortiguadores se realiza de acuerdo a lo reportado previamente [7,8].

Resultados y discusión

La figura 1 muestra, a modo de ejemplo, la variación de las funciones $i\tau^{1/2}=f(i_{\text{imp}})$, ($\tau^{1/2}$ =tiempo medio de transición), del *para* y *meta*-nitrofenol a $\text{pH}=20$ y $\text{pH}=18$. A $\text{pH}=20$, la función cronopotenciométrica

es constante para el nitrobenzono y los tres derivados del nitrofenol, lo cual corrobora la naturaleza monoeléctrica. Al disminuir el pH la función varía con la corriente impuesta. Este tipo de comportamiento pone de manifiesto la reacción de protonación del grupo fenol previa a la reducción del grupo nitro en un mecanismo CE [9,10]. Para el nitrobenzono las funciones cronoamperométricas correspondientes son independientes de la corriente impuesta a ambos valores de pH ensayados.

La figura 2 muestra, a modo de ejemplo, la variación del potencial con la corriente impuesta para una velocidad de *barrido de corriente* de 10 $\mu\text{A/s}$ en sentido catódico, para el nitrobenzono y para el *o*-nitrofenol a pH=20 y pH=18. Se observa el mismo efecto de cambio de mecanismo monoeléctrico a bielectrónico encontrado por voltamperometría de barrido de potencial [7,8]. La interpretación de los voltamperogramas con barrido de corriente es similar [11]. Los voltamperogramas correspondientes para los derivados *meta* y *para* muestran el mismo efecto, sin embargo aún a pH=20 las ondas de reducción no están bien definidas. Este efecto se encuentra también por voltamperometría con barrido de potencial cíclico y por polarografía. Por tal razón se recurre a la cronopotenciometría de inversión de corriente impuesta.

La figura 3 muestra los cronopotenciogramas típicos con inversión de corriente, para el nitrobenzono y el *o*-nitrofenol a pH=20 y pH=18 con un pulso de corriente $I=-20\mu\text{A}$ directo y de $I=20\mu\text{A}$ de inversión. Los cronopotenciogramas presentan el mismo perfil para los derivados *meta*. En el pulso directo se observa una sola meseta de potencial (I). Al invertir la corriente se observa a pH=20 una meseta a potenciales más positivos (II) con respecto a la señal obtenida en el pulso directo. A pH=18 se observa una nueva meseta intermedia (III) a las señales obtenidas a pH=20. La relación entre los tiempos de transición inverso y directo, τ_i/τ_d , es aproximadamente 0.33 para el nitrobenzono a pH=20. A pH=18 dicha relación es menor a 0.33 para todos los compuestos ensayados.

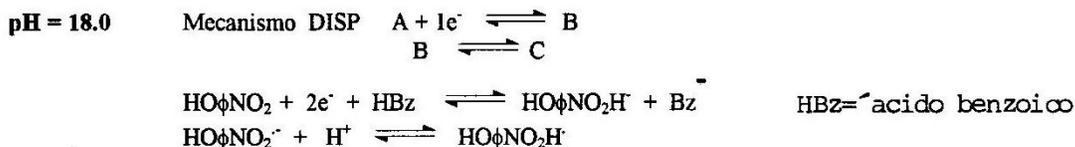
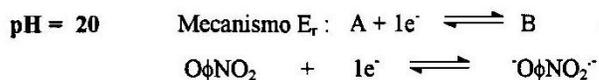
Conclusiones

De acuerdo a la literatura [12], Pueden asociarse las señales I, II y III a los siguientes pares redox y corroborar que para los mecanismos de desproporción, DISP, se cumple la condición $E_{A/B}$

$< E_{C/D}$:

		<i>o</i> -nitrofenol	<i>m</i> -nitrofenol	<i>p</i> -nitrofenol
I	$E_{A/B}$	-1.22V	-1.30	-1.47
II	$E_{A/C}$	-0.20	-0.10	0.33
III	$E_{C/D}$	-0.67	-0.57	-0.43

De la información obtenida es posible proponer las siguientes reacciones globales en los diferentes medios de pH controlado. Se menciona el posible mecanismo por medio de los cuales ocurren dichas reacciones:



Bibliografía

- 1) P.L. Sharma and J.N. Gaur *Electrochim. Acta* **25**(1980)683
- 2) P. Siva Sankar and S.J. Reddy *Contemporary Electroanalytical Chemistry* Edited by A. Ivaska *et al* Plenum Press, New York, Page 339, 1990
- 3) J. A. Squella, S. Bollo, J. de la Fuente and L.J. Núñez-Vergara *Bioelectrochem. and Bioenergetics.* **34**(1994)13
- 4) C. Amatore, G. Capobianco, G. Farnia, G. Sandoná, J.M. Savéant, M.G. Severin and E. Vianello, *J. Amer. Chem. Soc.* **107**(1985)1815
- 5) M. Mastragostino, L. Nadjo and J.M. Savéant *Electrochim. Acta* **13**(1968)721
- 6) F.J. González, J.M. Aceves, R. Miranda and I. González *J. Electroanal. Chem.* **310**(1991)293
- 7) J.L. Ortiz, J. Delgado, A. Baeza, I. Gonzalez, R. Sanabria and R. Miranda, *J. Electroanal. Chem.* **411**(1996)103
- 8) J. L. Ortiz, A. Baeza and I. González, *J. Electroanal. Chem.* **In press**, 1997.
- 9) A.C. Testa and W.H. Reinmuth, *J. Phys. Chem.* **83**(1961)784-790
- 10) P. T. Kissinger, W.R. Heineman, "Laboratory techniques in Electroanalytical Chemistry" Marcel Dekker Inc, 1984. Pag. 135
- 11) M. Senda, T. Kambara and Y. Takemori, *J. Phys. Chem.* **61**(1957)965-969
- 12) D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, 1977, Pag. 167.

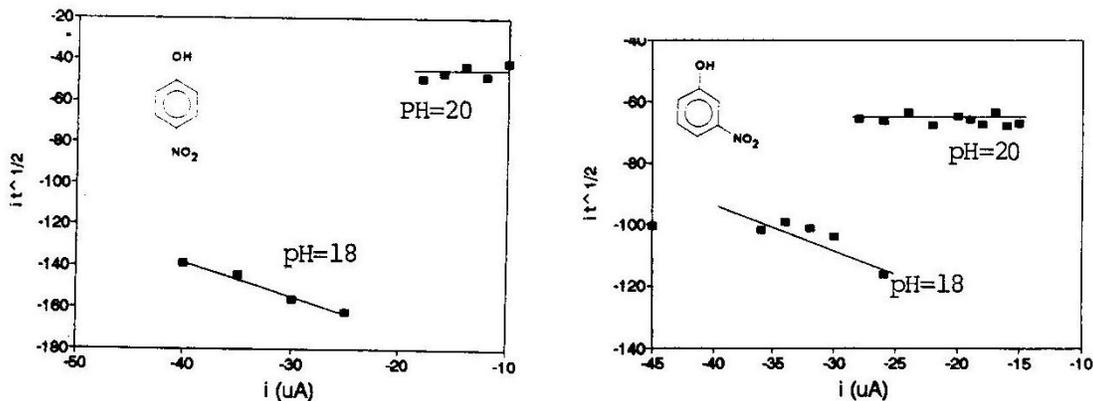


Figura 1 La variación de las funciones $i\tau^{1/2}=f(i_{imp})$, del para y meta- nitrofenol, en acetonitrilo y TBAP 0.1M en medio amortiguado a pH=20 y pH=18,

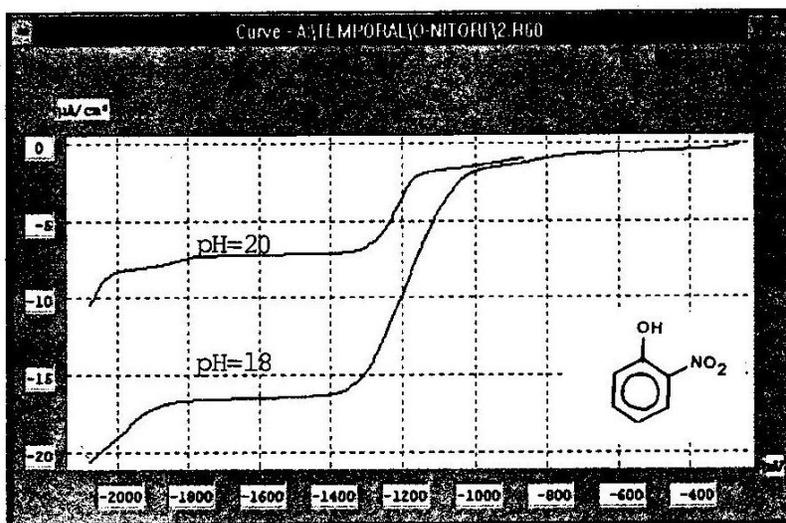
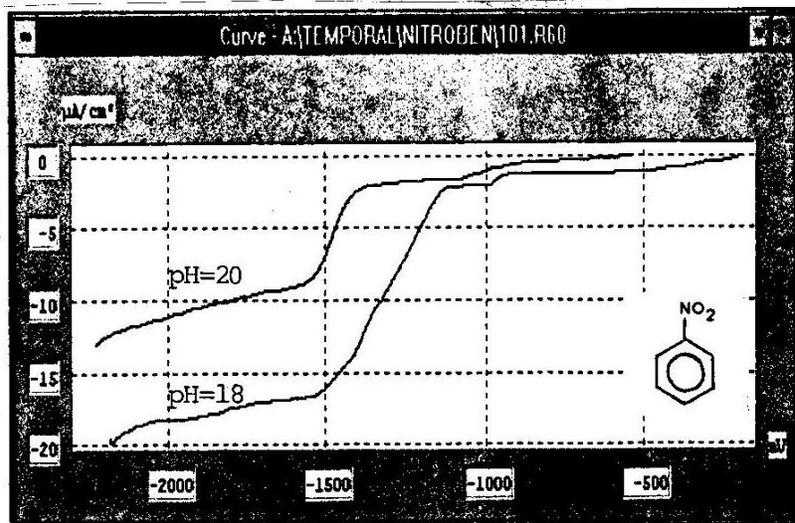


Figura 2 Variación del potencial con la corriente impuesta para una velocidad de *barrido de corriente* de 10 $\mu\text{A/s}$ en sentido catódico, para el nitrobeneno y para el *o*-nitrofenol a $\text{pH}=20$ y $\text{pH}=18$. Electrodo de capa de mercurio, TLME.

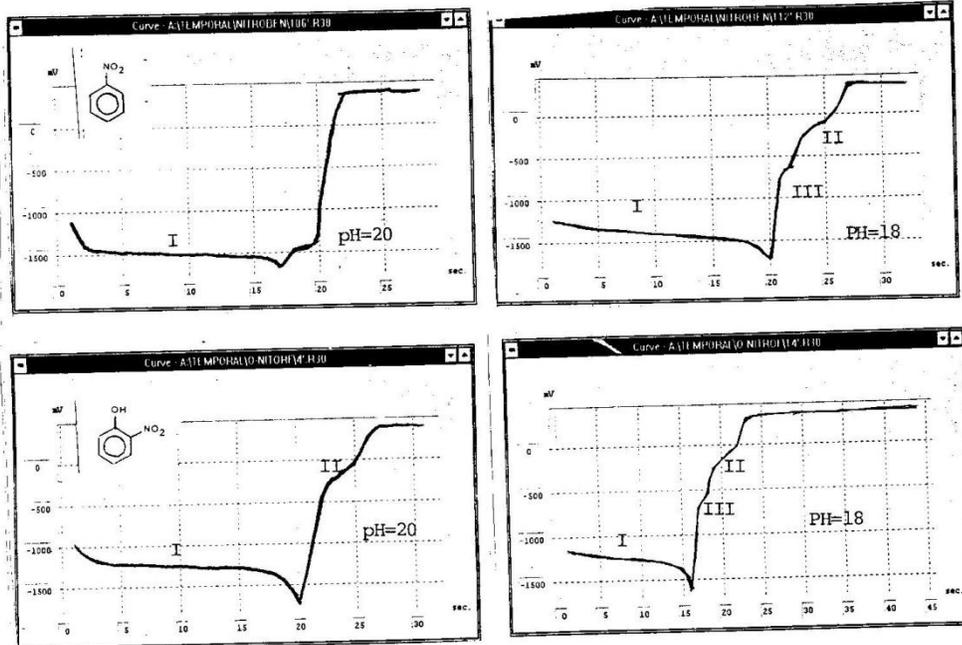


Figura 3 Cronopotenciogramas típicos con inversión de corriente, para A) nitrobenzeno y B) *o*-nitrofenol a pH=20 y pH=18 con un pulso de corriente $I=20\mu\text{A}$ directo y de $I=-20\mu\text{A}$ de inversión. Señales I: E_{AB} , II: E_{AC} y III: E_{CD} ver texto.