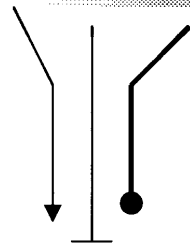
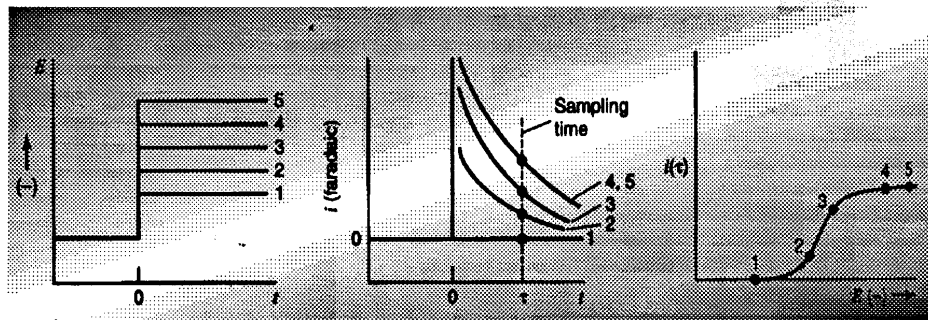


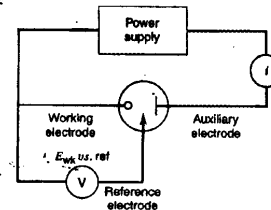


FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM

QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL
I
Serie de problemas integrales



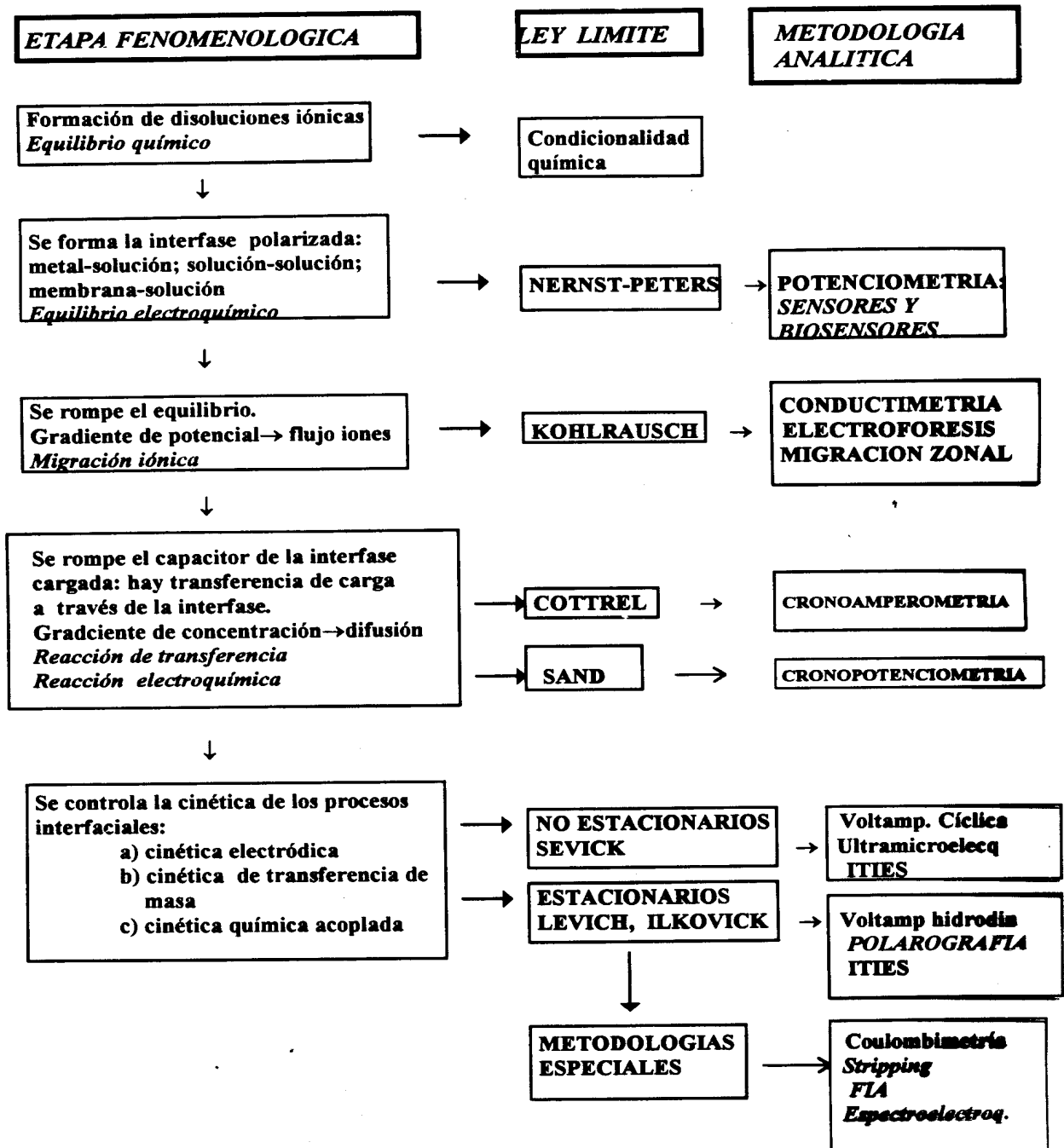
Curvas I/E:
Cronoamperetría
Voltamperetría
Polarografía



Dr. Alejandro Baeza
2004

<http://mx.geocities.com/electroquimika>

ESQUEMA FENOMENOLOGICO PARA LA ENSEÑANZA DE LA ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA
 Candidato a Doctor Alejandro Baeza



PROBLEMA. 1

Estudio electroanalítico en estado estacionario de la reducción de la p-benzoquinona en medio aprótico a pH controlado.

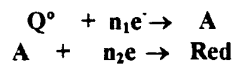
Alejandro Baeza, Jose Luis Ortiz.

Química Analítica Instrumental I. Electroquímica Analítica. Semestre 2-96

Ejercicio de clase.

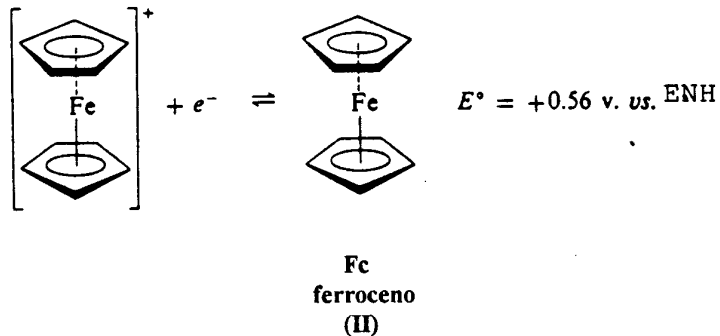
Planteamiento del sistema en estudio

La p-benzoquinona -(I) presenta dos ondas de reducción en el acetonitrilo (AN) como disolvente:



p-benzoquinona = Q°
(I)

Además de manera similar a lo que ocurre en agua, las reacciones de reducción en el acetonitrilo también dependen fuertemente del nivel de acidez del medio⁽¹⁾. Para facilitar el estudio se utiliza al ferroceno (II) cuyo comportamiento redox es independiente del medio de reacción y de comportamiento electroquímico bien conocido⁽²⁾:



Condiciones operatorias

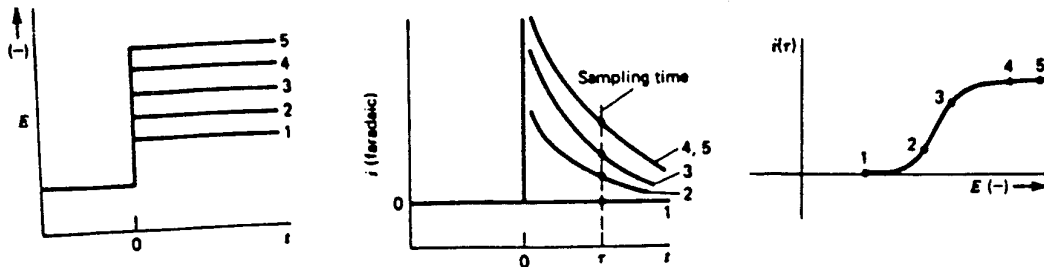
Para determinar las reacciones electroquímicas involucradas se estudian de disoluciones de Q° 5 mM en presencia de TBAP 0.1F (perclorato de terbutilamonio, electrolito soporte), en disoluciones de pH=20 y pH=16 con amortiguadores adecuados⁽³⁾. Se emplea un electrodo trabajo de disco de platino de 0.2 cm de diametro, un electrodo auxiliar de Au. El potencial del electrodo de trabajo se mide con respecto a un electrodo de referencia: Ag°/AgNO₃(AN) 10 mF//. Se utiliza una disolución 2.5 mM de Ferroceno en

TBAP 0.1F. En todo momento se burbujea nitrógeno saturado en AN para eliminar al oxígeno contaminante.

Metodología electroquímica

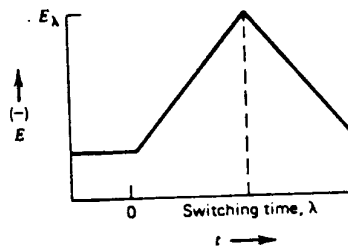
Cronoamperometría en régimen de difusión pura.

Tanto para estudiar las reacciones de reducción de Q^o como para la reacción de oxidación de Fe(II) se aplica un programa de perturbación de pulso de potencial, $E_{impuestp} = f(t)$, y se registran los cronoamperogramas obtenidos a cada pulso de potencial, $I_{dif} = f(t)_E$. De tales registros se muestrea el valor de la corriente a un tiempo τ y se obtienen las graficas $I_{dif} = E(\tau)$. La figura siguiente muestra la secuencia de metodología ensayada⁽⁴⁾:



Voltamperometría de barrido triangular de potencial en régimen de difusión pura.

A las disoluciones de Q^o de pH=20 y pH=16 se les aplica un programa de perturbación de un ciclo como se muestra en la figura⁽⁴⁾:



Resultados

Cronoamperometría del Ferroceno

La siguiente tabla muestra los valores de intensidad de corriente y pulso de potencial impuesto para la disolución 2.5 mM de Ferroceno sobre electrodo de disco de Pt en régimen difusivo puro:

*

$I_{dif}(\mu A)$	t(s)	$I_{dif}(\mu A)$	t(s)
	1	2.24	11
3.50	2	2.21	12
3.01	3	2.18	13
2.90	4	2.16	14
2.72	5	2.14	15
2.59	6	2.11	16
2.53	7	2.09	17
2.45	8		
2.37	9		
2.29	10		

*multiplicar x10 los valores de I_{dif}

La siguiente tabla muestra los valores de corriente muestreada a $\tau=10$ s a los diferentes pulsos de potencial impuesto a la disolución de Fc:

E(mV)	$I_{dif}(10s)$ *	E(mV)	$I_{dif}(10s)$ *
-150	-0.225	380	3.937
-100	-0.09	400	3.925
-50	0.016	450	3.869
0	0.6465	500	3.874
50	2.133	600	3.871
100	3.311	650	4.056
120	3.584	700	3.98
140	3.545	750	3.983
160	3.687	800	4.041
180	3.907	900	3.945
200	3.902	1000	3.931
220	3.872	1100	4.058
240	3.893	1200	4.335
260		1300	4.444
280	3.887	1400	4.741
300	3.842	1500	5.865
320		1600	19.62
340	3.883		
360	3.966		

*multiplicar x10
los valores de
 I_{dif}

Cronoamperometría de la *p*-benzoquinona, Q°

La siguiente tabla muestra los valores de intensidad de corriente y pulso de potencial impuesto para la disolución 5 mM de Q° sobre electrodo de disco de Pt en régimen difusivo puro a pH=20 y pH=16:

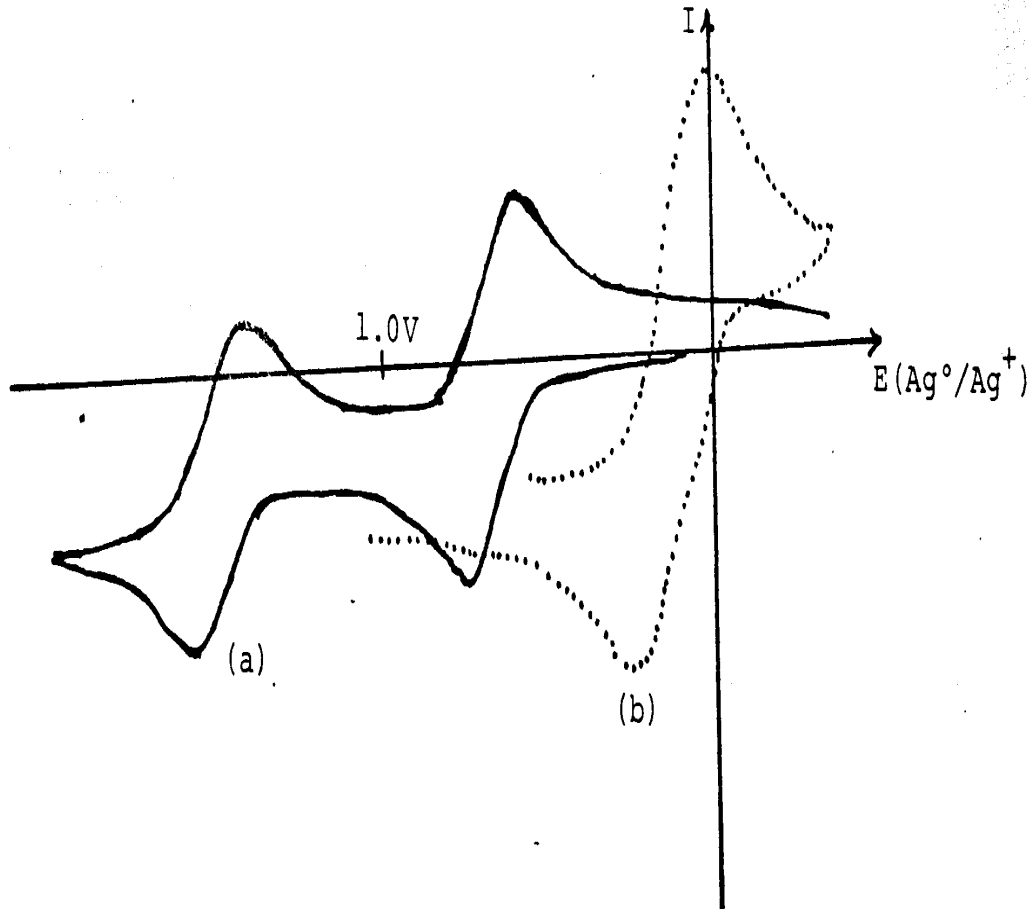
t(s)	$I_{dif}(\mu A)$ (pH=20)	$I_{dif}(\mu A)$ (pH=16)
5	-51.98	-117.2
6	-49.71	-98.8
7	-46.19	-76.2
8	-43.59	-71.5
9	-41.6	-67.89
10	-40.77	-66.38
11	-39.36	-63.84
12	-38.22	-61.79
13	-37.28	-60.10
14	-36.88	-59.37
15	-36.16	-58.09
16	-35.56	-57.00
17	-35.31	-56.08
18	-34.84	-55.67
19	-34.45	-54.94
20	-34.11	-54.31
21	-33.96	-54.02
22	-33.69	-53.49
23	-33.46	-52.62
24	-33.26	-52.44

La siguiente tabla muestra los valores de corriente muestreada a $\tau=10$ s a los diferentes pulsos de potencial impuesto a la disolución de Q° :

E(mV)	I(pH=20) (μ A)	I(pH=16) (μ A)
-1950	-16.65	
-1900	-16.14	
-1850	-16.02	
-1800	-16.24	
-1750	-15.64	
-1700	-15.1	
-1650	-14.81	
-1600	-14.27	
-1550	-13.11	
-1500	-10.58	
-1450	-9.58	
-1400	-9.035	
-1350	-895	
-1300	-8.94	
-1250	-9.09	
-1200	-8.67	-29.77
-1150	-9.9	
-1100	-9.8	-21.98
-1050	-9.86	
-1000	-9.11	-19.6
-950	-8.99	-17.79
-900	-8.735	-17.8
-850	-7.785	-18.12
-800	-4.267	-17.62
-750	-1.343	-18.27
-700	-0.693	-17.37
-650	-0.425	-17.4
-600	-0.244	-17.17
-550	-0.18	-16.85
-500	-0.143	-16.11
-450		-14.24
-400		-12.19
-350		-8.238
-300		-4.014
-250		-1.468
-200		-0.582
-150		-0.211
-100		-0.073
-50		0.0935

Voltamperometría de barrido triangular de potencial en régimen de difusión pura.

La siguiente figura muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las disoluciones de Q^o a pH=20 y pH=16 sobre el electrodo de disco de Pt.



Voltamperometría cíclica de p-benzoquinona, Q^o , 5 mM en AN a dos diferentes valores de pH: a) pH=20, y b) pH=16; en presencia de TBAP 0.1F (perclorato de terbutilamonio, electrolito soporte). Electrodo de trabajo: electrodo de disco de Pt; Electrodo de referencia: $Ag^o/AgNO_3(AN)10\text{ mF}$ // Velocidad de barrido de potencial: 400 mV/s.

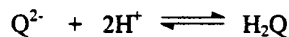
Preguntas

- 1.0 Elaborar la gráfica $I_{\text{dif}} = f(t)$ para el Ferroceno.
 2.0 Elaborar la gráfica de $I_{\text{dif}} = f(t^{-1/2})$ para el Ferroceno. De la ecuación de Cottrell:

$$i_d = \frac{nFAD_0^{1/2}Co^*}{\pi^{1/2}} t^{-1/2}$$

y de la pendiente de la gráfica solicitada determinar el coeficiente de difusión del ferroceno en el acetonitrilo a fuerza iónica 0.1. Compararlo con el valor reportado en la literatura⁽⁵⁾.

- 3.0 Elaborar las gráficas $I_{\text{dif}} = f(t^{-1/2})$ para la Q^0 y determinar sendas pendientes. Comparar con el valor de la pendiente de la recta de Cottrell para el Fc^+/Fc y de deducir el número de electrones intercambiados para las reacciones de reducción de la quinona a los dos valores de pH ensayados.
 4.0 Elaborar los voltamperogramas a tiempo de muestreo $\tau = 10$ s para el ferroceno y la quinona a los dos valores de pH, sobre la misma hoja de papel milimetrado. Indicar sobre los polarogramas las reacciones electroquímicas correspondientes.
 5.0 De los voltamperogramas de la Q^0 calcular los valores de $E_{1/2}$ de las tres ondas de reducción a los dos valores de pH y deducir de ellos el valor de la constante global de protonación del equilibrio:



- 6.0 Indicar sobre los voltamperogramas cíclicos a qué reacciones electroquímicas corresponden los picos detectados para la Q^0 a los dos valores de pH ensayados.
 7.0 Del voltamperograma a tiempo de muestreo $\tau = 10$ s del ferroceno determinar el valor de $E_{1/2}$ con respecto a la referencia en AN. Correlacionar las escalas del AN con el valor del E^0 del Fc^+/Fc en agua y determinar los valores de E^0 de los pares redox de la quinona con respecto al agua. Se sabe que en voltamperometría cíclica para un sistema rápido que:

$$\frac{E_p^a + E_p^c}{2} \cong E^0$$

Bibliografía

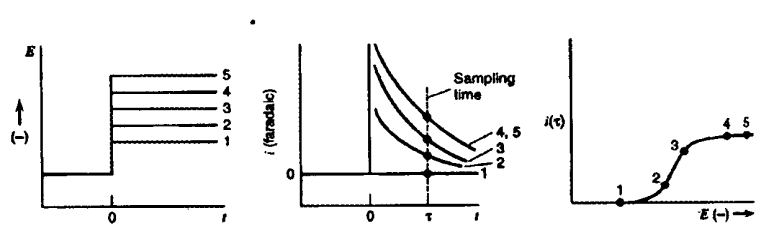
- (1) "Estudio del mecanismo por cronoamperometría de pulso directo de la quinona en medio amortiguado en acetonitrilo"
 J. L. Ortiz, A. Baeza
 Memorias del X Congreso de Química Analítica. Mexico. 1995.
- (2) "An introduction to Inorganic Chemistry"
 K. F. Purcell, J. C. Kotz
 Saunders College Pub. 1980
- (3) "Control of the electrochemical reduction of hormone by pH imposition in acetonitrile"
 J. L. Ortiz, J. D. Delgado, A. Baeza, I. González, R. Sanabria, R. Miranda.
Journal of Electroanalytical Chemistry. In press. 1996 411 (1996) 103-107.
- (4) "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications"
 A. J. Bard, L.R. Faulkner
 John and Wiley. 1980
- (5) "Estudio electroquímico de ferroceno en acetonitrilo con técnicas estacionarias"
 I. González, H. Sánchez
 Rev. Soc. Quím. Méx- 36(1992)81

PROBLEMA. 2

Planteamiento del sistema en estudio.

Se imponen pulsos de potencial con un Micropolarografo de Mínima Instrumentación, (MIMP)⁽¹⁾, en 1 mL de disolución de ferrocianuro de potasio 0.01 F en biftalato de potasio 100 mF en una microcelda para ensayar microelectrodos de referencia⁽²⁾: de Cu⁰|H₂O|| y de estado sólido comparándolos con un electrodo de calomel saturado comercial.

El programa de perturbación, el patrón de respuesta y el procesamiento de datos I/E son los siguientes:



Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

	Cobre	E. solido	Calomel
E(mV)	<i>i</i> _(50seg)	<i>i</i> _(50seg)	<i>i</i> _(50seg)
500	1.565	2.720	4.820
450	1.074	1.982	2.718
400	0.917	1.816	2.211
350	0.773	1.686	1.880
300	0.779	1.472	1.088
250	-0.019	1.325	-3.225
200	-3.661	0.068	-25.120
150	-23.300	-3.662	-99.000
100	-92.000	-23.780	-197.900
50	-186.100	-92.200	-251.700
0	-236.000	-189.100	-281.100
-50	-267.100	-245.200	-301.700
-100	-286.800	-277.700	-317.800
-150	-297.100	-297.700	-330.700
-200	-313.900	-310.700	-341.200
-250	-321.400	-319.800	-349.500
-300	-326.300	-330.200	-347.200
-350	-336.300	-336.700	-352.800
-400	-340.600	-340.000	-355.800
-450	-342.200	-345.100	-359.400
-500	-347.600	-348.800	-360.300

Preguntas

- 1.0 Elaborar las gráficas $[I]_r=f(E)$ sobre la misma hoja.
- 2.0 Elaborar las gráficas $E = f(\log[i_{ox}-i/i])$ y determinar $E_{1/2}$ con un análisis de regresión lineal por cuadrados mínimos.
- 3.0 Referir sendos potenciales de media onda con respecto al ENH y a la escala absoluta de potencial

Bibliografía

- (1) A. Baeza. "Análisis Instrumental para la Docencia": *Memorias de la II Conferencia Internacional de Química. Universidad Central de las Villas. Santa Clara. Cuba. 2003*
<http://mx.geocities.com/electroquimika>.
- (2) A. Baeza. "Titulaciones ácido-base Potenciométricas a Microescala Total con Microsensores de pH y de Referencia de Bajo Costo"
Revista Chilena de Educación Científica I-2(2003)16-19
<http://mx.geocities.com/electroquimika>.

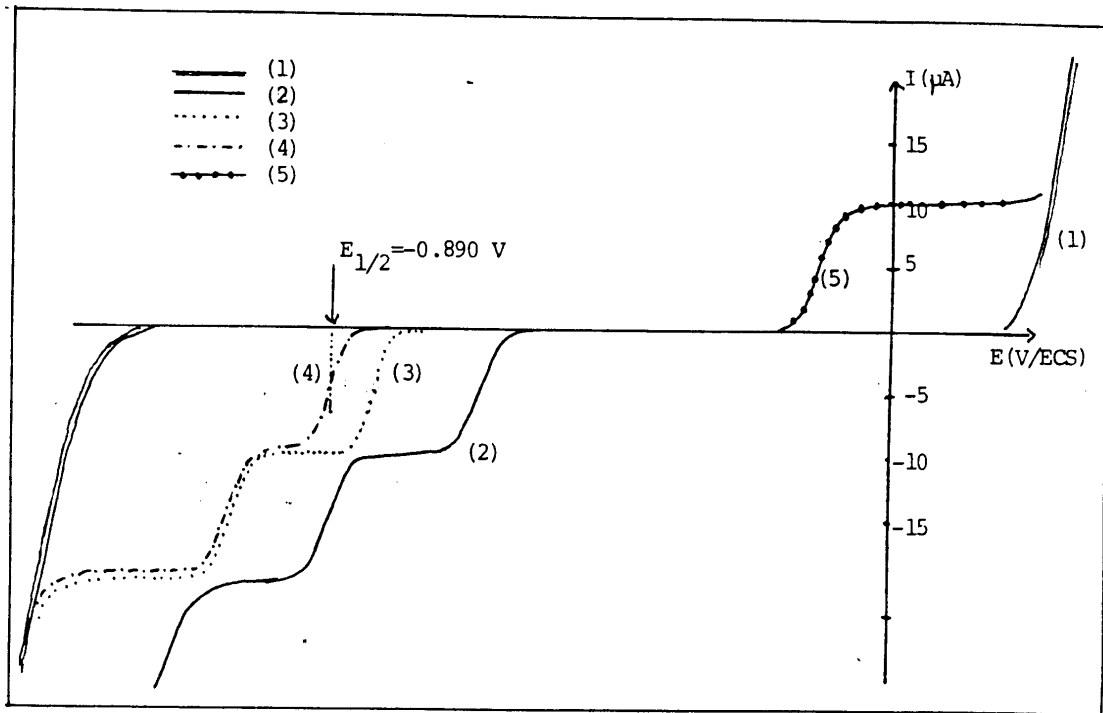
PROBLEMA. 3

1.0 La purina es un componente clave en la información genética y requiere de magnesio y un medio controlado en el pH para su adecuada función.

Se ha estudiado por la noble técnica de la polarografía clásica la dependencia de la purina con el pH y el pMg. Para ello se trazaron los polarogramas de las disoluciones siguientes:

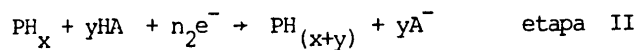
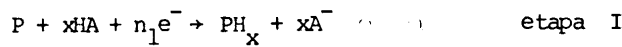
- 1) NaNO₃ 0.5 M pH=3.0 ; 2) purina (P)=1 mM a pH=0.0; 3) (P)= 1 mM a pH=3.0
- 4) (P) = 1 mM, pMg = 2.0 y pH = 3.0; 5) hidroquinona, (H₂Q) = 1 mM pH=3.0.

Los polarogramas obtenidos fueron:

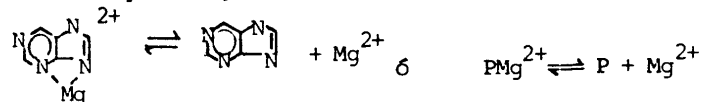


El pH se mantuvo en condiciones amortiguadas por el uso de un par del tipo HA/A⁻ suficientemente concentrado y de pKa cercano a 3.0. El pH=0.0 se fijó con un ácido nivelado inerte.

Se observa que la purina se reduce en dos etapas, si el pH es amortiguado por HA/A⁻:



Por otro lado se sabe que el Mg²⁺ forma un complejo con la purina según:



la especie PH⁺ se nivela en agua.

2.0 Considerando los valores de las constantes de transferencia de masa iguales para todos los sistemas incluyendo a $H_2Q + Q^\ominus$ y con la información siguiente:

TABLA A : $E = f \left(\log \frac{i_d - i}{i} \right)$ para los sistemas de P :

	b	pH	m (mv)	r
reducción I	-697	0.0	29.6	0.9990
	-876	3.0	30.0	0.9999
reducción II	-902	0.0	29.65	0.9998
	-1082	3.0	29.70	0.9990

b: ordenada al origen; m: pendiente en mV/ECS; r: índice de corr. lineal.

Calcular los valores de x y y , para las reducciones I y II en ausencia de $Mg(II)$, considerando $pK_{HA/A} = 3.0$; de igual manera calcular $n_1 e^-$ y $n_2 e^-$ para estas reducciones.

Con los datos deducidos indicar en los polarogramas a qué corresponde cada onda de reducción y cada i_{lim} de los polarogramas 2, 3 y 5 y a qué corresponden las barras que delimitan el intervalo de electroactividad.

Deducir el valor de $\log \beta$ del complejo PMg^{2+} al pH de trabajo.

3.0 Trazar la evolución de las curvas I/E en el transcurso de la valoración de una disolución 1 mM de $PH_{(x+y)}$ a pH = 3.0 por adiciones de Q^\ominus xCo.

De la evolución de las curvas deducir los métodos potenciométricos y amperométricos para detectar o el o los puntos finales de la valoración.

NOTA: ¡NO A LA SUBCULTURA DEL FRAUDE! NO COPIES EL EXAMEN ES TU RESPONSABILIDAD PROFESIONAL.

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.

TIEMPO LIMITE 2.5 h.

PROBLEMA. 4

1.0 Se desea cuantificar y estudiar polarográficamente un compuesto M sintetizado en el laboratorio cuyo reductor conjugado forma complejos del tipo NL_x .

Para ello se trazan los polarogramas de las disoluciones siguientes:

sol. A: $NaNO_3$ 0.4 M + HNO_3 0.5 M (electrolito soporte).

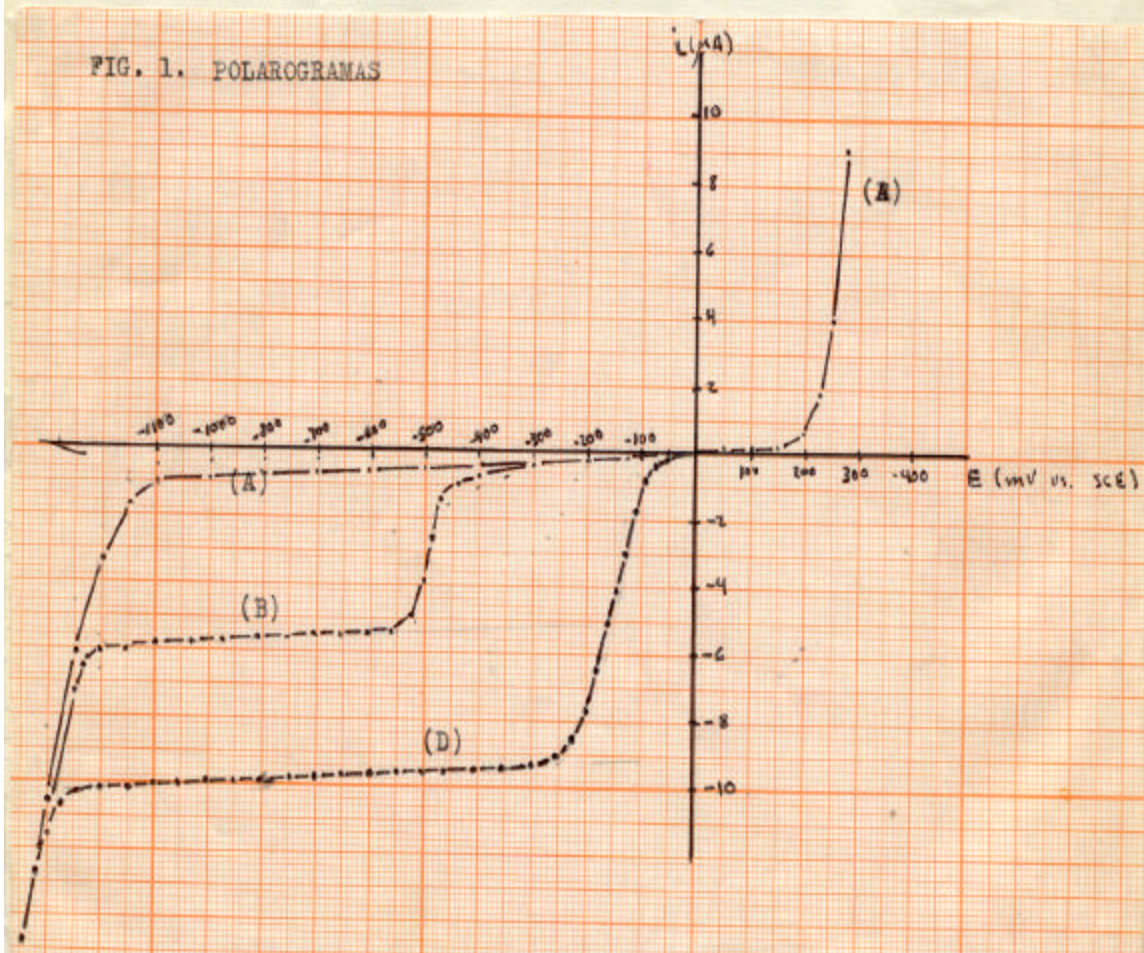
sol. B: $[M]=1.0 \times 10^{-4} M$

sol. C: $[M]=1.0 \times 10^{-4} M$ + $[L]=1.0 \times 10^{-2} M$

sol. D: $[M]=2.0 \times 10^{-4} M$ + $[L]=1.0 \times 10^{-1} M$

a todas las disoluciones se les burbujó nitrógeno y se les añadió gelatina al 0.05%. Todas las disoluciones fueron preparadas con la disolución A.

1.1 La figura 1 muestra los polarogramas de las disoluciones A, B y D.



1.2 Se ajustan los valores de E contra $\log(i/i_M - i)$ de los polarogramas y se encuentran los resultados siguientes:

solución	L mol/l	m	r^2	b (mV vs. ECS)
B	0.00	28.4	0.9993	-500
C	0.01	28.5	0.9995	-170
D	0.10	28.7	0.9993	-110

donde M : pendiente; r^2 : índice de correlación lineal y
 b: ordenada al origen.

1.3 Indica sobre una gráfica de manera cualitativa las reacciones electroquímicas que ocurren en cada polarograma (ondas de reducción, barreras del dominio y corrientes límites de difusión).

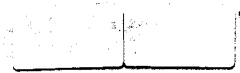
1.4 Determina el valor de pK_c y la estequiometría del complejo NL_x .

2.0 Para cuantificar M en el último paso de síntesis se pesan 30 mg de muestra y se diluyen a 100 ml. Se toman 5 ml de la disolución anterior y se aforan a 25 ml con disolución A. Se agregan alícuotas de 5 ml de la muestra así diluida a 4 matraces aforados de 25 ml que contienen alícuotas crecientes de una disolución de M puro. Se aforan a 25 ml con disolución A y se mide la corriente a -750 mV. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

M $\times 10^4$ mol/l	1	2	3	4
i (uA)	-4.8	-5.5	-8.2	-11.0

A los valores de corriente se les ha restado el valor de la corriente residual a ese potencial.

2.1 Calcula el porcentaje de pureza de M en la muestra.

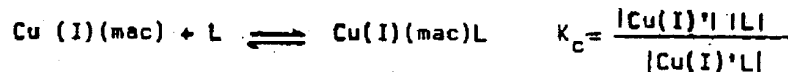
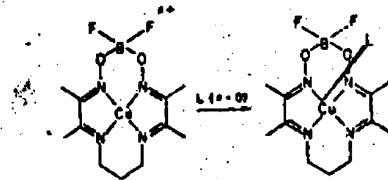


NOTA: $MM_M = 380$

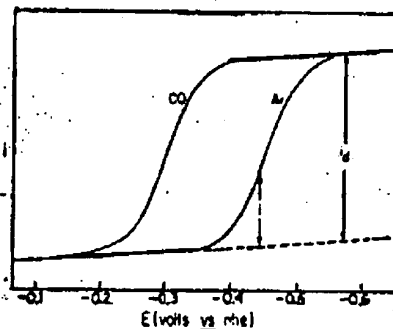
PROBLEMA. 5

Planteamiento del sistema en estudio

Gagné, Allison y M. Ingle han determinado polarográficamente las constantes de complejación de compuestos de coordinación cíclicos con Cu y diferentes ligantes L de importancia en bioinorgánica. *Inorganic Chemistry* 18(1979)2767-2774. Se tiene la siguiente información.



Experimentalmente para L = CO, se encontraron los polarogramas y los datos siguientes:



Nota: considerese i_{cat} positiva.

Figure 1. Sampled de polarograms with curves smoothed of complex 4 (0.5 mM) in DMF with carbon monoxide. $E_{1/2} = -0.296$ V, and argon, $E_{1/2} = -0.456$ V.

Ligando (L)	L 10 ³ M	m	r ²	b
sin L	0	-56.8	0.9993	-0.456
CO	4.64	-57.3	0.9997	-0.296

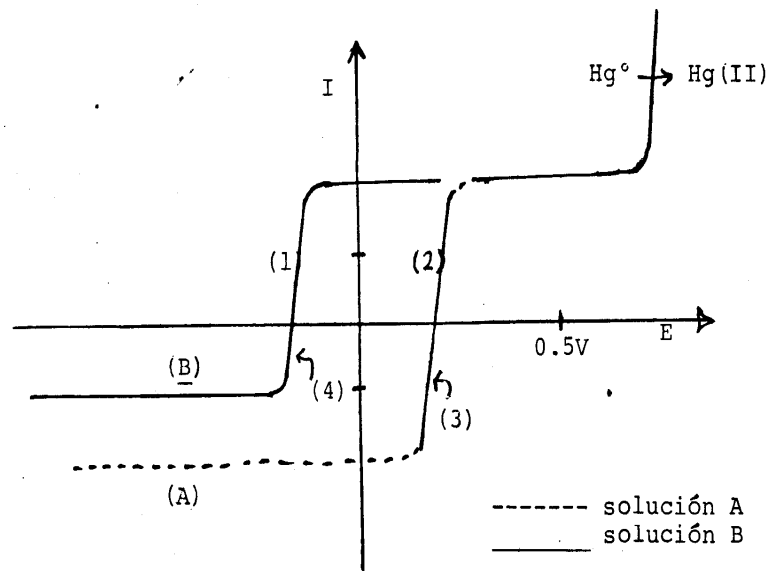
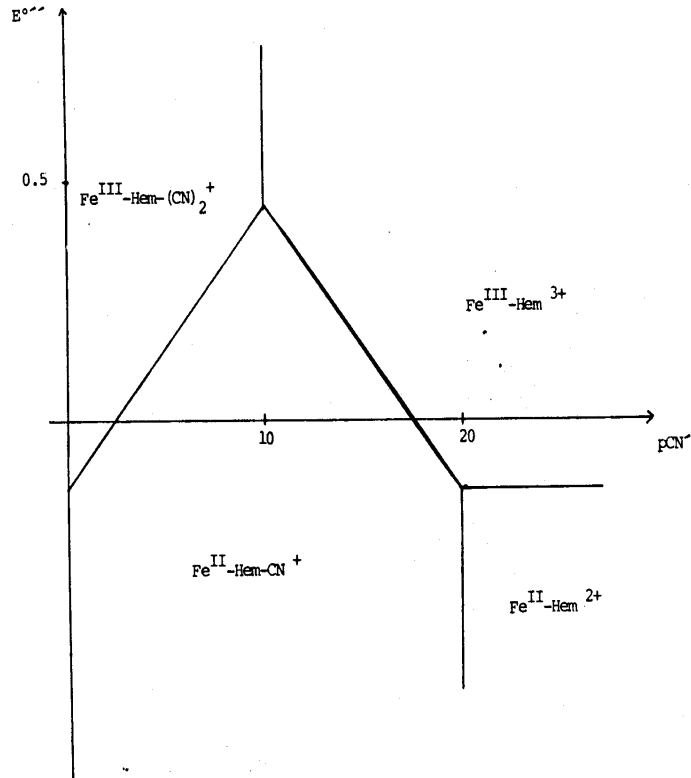
donde m, r² y b son la pendiente, el coef. de correlación lineal y la ordenada al origen de la gráfica E(mV vs. enr) en función de $\log(i/i_d - i)$. $[\text{Cu(II)(mac)}] = 5 \times 10^{-4}$ M.

Preguntas

- 1.0 Indicar la función del argón en el experimento. (1 p)
- 2.0 Indicar a qué corresponde el valor de b, m y r² (1 p)
- 3.0 Escribir las reacciones que ocurren en presencia y ausencia de CO. (2 p)
- 4.0 Determinar el valor del pKc del complejo Cu(I)(mac)CO si el complejo Cu(II)(ma) no forma complejos con el CO. (3 p)

PROBLEMA. 6

El Fe(III)/Fe(II) forma complejos con hemoglobina y cianuros. A continuación se presentan las propiedades redox a pCN^- impuesto a $pH=7.0$ así como los voltamperogramas en régimen convectivo sobre microelectrodo de Hg.



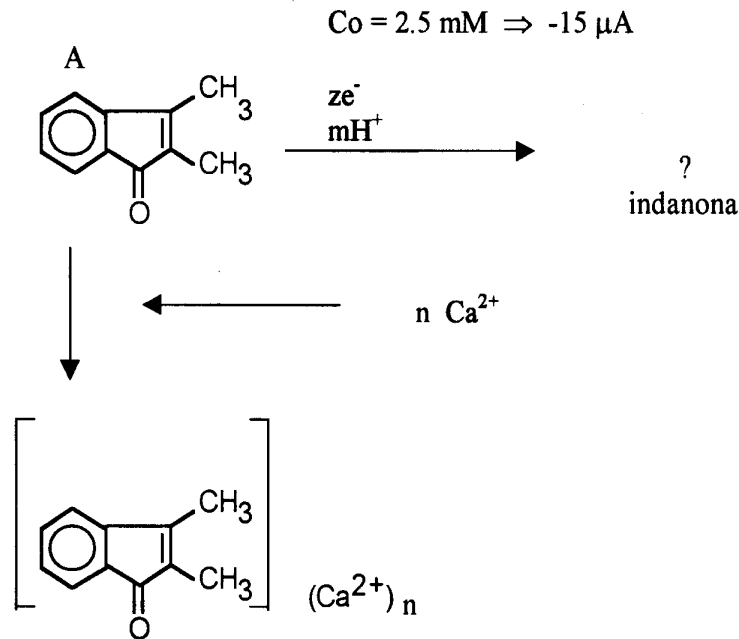
PREGUNTAS

- 1.0 La solución B fué preparada a $\text{pH}=7.0$ y a $\text{pCN} = 25$.
La reacción electroquímica (1) es:
-
- 2.0 La reacción electroquímica (4) corresponde a:
-
- 3.0 El voltamperograma de la solución (A) fué obtenido a pCN igual a:
-
- 4.0 La reacción electroquímica (3) corresponde a:
-
- 5.0 La relación de concentraciones de $(\text{Fe}^{\text{III}})/(\text{Fe}^{\text{II}})$ para la disolución (B) es:
-
- 6.0 La reacción electroquímica (2) corresponde a:
-
- 7.0 La ecuación $E + f(i)$ para la onda de la disolución (A) es:
-
- 8.0 El potencial de media onda para la disolución (B) es:
-
- 9.0 La ecuación $E = f(i)$ para la reacción de oxidación de Hg es:
-
- 10.0 Si se mezclaran la solución A y B la reacción de reducción que se detectaría al electrodo sería:
-

PROBLEMA. 7

VOLTAMPEROMETRIA EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA.

1.0 Se ha estudiado polarográficamente, en medio controlado en el pH, el siguiente proceso de reacción del compuesto A:



El estudio polarográfico comprende diferentes experimentos cuyos resultados son los siguientes:

a) $E_{1/2} = f(\text{pH})$: Lineal en el intervalo $0 < \text{pH} < 14$

Análisis de regresión lineal:

$$m = -0.059 \text{ V} \quad b = -0.82 \text{ V}; r = 0.9986$$

b) $E = f \left[\log \frac{i_{ox} - i}{i} \right]_{\text{pH} = 3}$

Análisis de regresión lineal:

$$m = -0.03 \quad b = -1.0; r = 0.9997$$

c) $\Delta E_{1/2} = f[\text{pCa}]_{\text{pH} = 3}$

Análisis de regresión lineal:

$$m = -0.0298 \text{ V} \quad b = -0.59; r = 0.9985$$

d) A $\text{pH} = 3.0$ la electrólisis exhaustiva de 100 ml de compuesto (A) de concentración 2.5 mM consume a la equivalencia 48.25 culombios de electricidad.

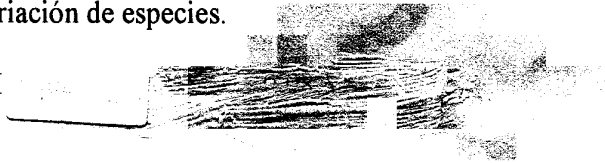
Preguntas:

- 1) Analizando toda la información determinar el número de electrones intercambiados por (A), el número de protones involucrados en la reacción electroquímica, el número de iones Ca (II) que se une a la molécula de (A) y el valor de $\log \beta'$ del complejo A-Ca.
- 2) Dar la posible estructura de la indanona obtenida en la reacción electroquímica.

METODOS ELECTROQUIMICOS DE MONITOREO DEL PUNTO FINAL.

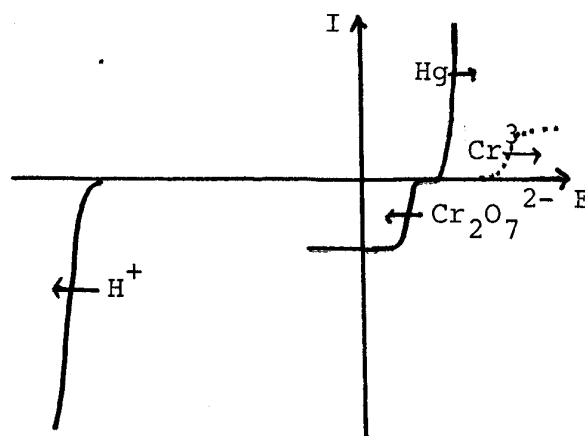
- 1.0 Trazar la evolución de los polarogramas que se obtienen de valorar el producto de la reducción exhaustiva de (A) por adiciones de $K_2Cr_2O_7$ fCo a pH = 3.0 para ello :
 - a) predecir la reacción química.
 - b) escribir la tabla de variación de especies.

Considerar $Co = 2.5 \text{ mM}$



Los polarogramas del sistema del cromo se muestran abajo.

- 2.0 De la evolución de los polarogramas en el transcurso de la valoración deducir los métodos amperométricos y potenciométricos que permitan detectar el punto final de la valoración redox propuesta. Considerar que todas la especies tienen el mismo valor de coeficiente de transferencia de masa y que son sistemas rápidos.



PROBLEMA. 8

- 1.0 De acuerdo a la información proporcionada por la literatura*, trazar las curvas intensidad potencial de una disolución nitrogenada de LiClO_4 , $0.1\text{M} + \text{LiCl}$ 0.1M en el acetonitrilo como disolvente (CH_3CN) considerando que se sabe que ambas sales son electrolitos verdaderos en el acetonitrilo. Especifica a que corresponden los límites de electroactividad. Considerar también que la oxidación del Cl^- presenta una sobretensión de 1.0 v sobre electrodo de Pt° en este disolvente.
- 2.0 De acuerdo a la misma información traza las curvas intensidad potencial que se obtienen durante la coulombimetría con una malla de Pt° de una disolución de fenotiazina 1 mM si se impone un potencial constante de 0.5 v . Escribe la reacción electroquímica que se verifica durante la coulombimetría.
- Con base a la evolución de las curvas I/E de la fenotiazina en el electrolito soporte estudiado, determina la forma de las curvas potenciometricas y amperometricas que permitan detectar el punto final de la coulombimetría al potencial impuesto.
- 3.0 Repetir las mismas peticiones del inciso dos pero ahora si se efectúa la coulombimetría a un potencial impuesto de 0.9v .

En todo momento se considera un RDC.

NOTA: El inciso 1.0 tiene un valor de 20%, el inciso 2.0 de 60% y el inciso 3.0 de 20%.

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.
TIEMPO PERMITIDO 2 h.

* G. Charlot
"Chimie Analytique Quantitative" I
Methodes chimiques et physico-chimiques.
T. Masson.
Paris, 1984.

¡fué un placer!

"Si sobrevives, si persistes, canta,
sueña, emborrachate.
Es el tiempo del frío: ama,
apresúrate. El viento de las horas
barre las calles, los caminos.
Los árboles esperan: tú no esperes,
éste es el tiempo de vivir, el único"

Jaime Sabines.

POTENTIELS NORMAUX D'OXYDO-RÉDUCTION.

Origine : électrode normale à hydrogène dans l'eau, en supposant $\Gamma_{H^+} = 1$.

	Eau	HCO ₂ H	NH ₃ -NH ₄	NH ₃ -30°	CH ₃ OH	HCONH ₂	CH ₃ CN
Rb ⁺ /Rb ↓	-2,93	-2,93	-2,93	-2,93	-2,93	-2,93	-2,93
Cs ⁺ /Cs ↓	—	-2,92	—	-2,95	—	—	-2,92
K ⁺ /K ↓	-2,92	-2,84	-2,94	-2,98	-2,93	-2,95	-2,92
Na ⁺ /Na ↓	-2,71	-2,90	-2,75	-2,85	-2,74	—	-2,63
Li ⁺ /Li ↓	-3,03	—	—	-3,12	-3,30	—	-2,99
Ca ²⁺ /Ca ↓	—	-2,68	-2,83	-2,64	—	—	-2,51
Zn ²⁺ /Zn ↓	-0,76	-0,53	-1,33	-1,53	-0,75	-0,84	-0,50
Cd ²⁺ /Cd ↓	-0,40	-0,23	-1,02	-1,20	-0,27	-0,49	-0,23
Pb ²⁺ /Pb ↓	-0,13	-0,20	-0,57	-0,68	-0,21	-0,27	+0,12
Cu ²⁺ /Cu ↓	0,34	0,38	—	-0,59	-0,48	0,20	-0,04
2 H ⁺ /H ₂	0,00	+0,52	-0,92	-1,00	-0,01	-0,08	+0,24
Tl ⁺ /Tl ↓	—	—	—	—	-0,39	-0,42	—
Ag ⁺ /Ag ↓	0,80	0,69	—	-0,17	0,75	—	+0,47
Hg ₂ ²⁺ /Hg ↓	0,79	0,70	—	—	0,73	—	—
AgI ↓ / I ⁻ / Ag ↓	-0,15	—	—	—	-0,32	—	—
AgBr ↓ / Br ⁻ / Ag ↓	0,07	—	—	—	-0,19	—	—
AgCl ↓ / Cl ⁻ / Ag ↓	0,22	—	—	—	-0,02	—	—
Hg ₂ SO ₄ ↓ / SO ₄ ²⁻ / Hg ↓	0,61	—	—	—	0,52	—	—
I ₂ /I ⁻	0,60	0,49	—	—	0,35	—	0,31
Br ₂ /Br ⁻	1,10	1,04	—	—	0,83	—	0,71
Cl ₂ /Cl ⁻	1,40	1,29	—	—	1,11	—	0,82
Ferricinium-Ferrocène	+0,40	—	—	—	0,40	0,46	0,43

4. Oxydation de la phénothiazine. — Dans l'acétonitrile, la phénothiazine HP peut être oxydée à une électrode de platine pour donner d'abord un radical libre HP[•] :

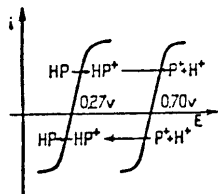
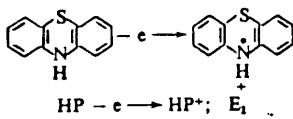
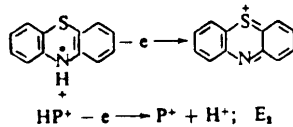


FIG. 324. — Systèmes oxydo-réducteurs de la phénothiazine

Le radical libre peut ensuite être oxydé par perte d'un électron et d'un proton en donnant le cation phénazothionium P⁺ :



Les deux systèmes oxydo-réducteurs, rapides en milieu acide, sont représentés sur la figure 324.

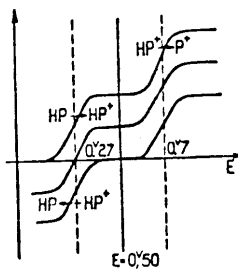


FIG. 325. — Oxydation électrochimique de la phénothiazine à 0,50.

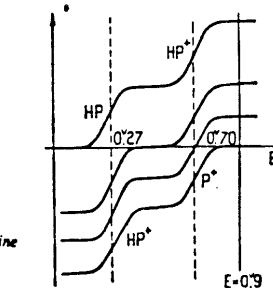


FIG. 326. — Oxydation électrochimique de la phénothiazine à 0,90.

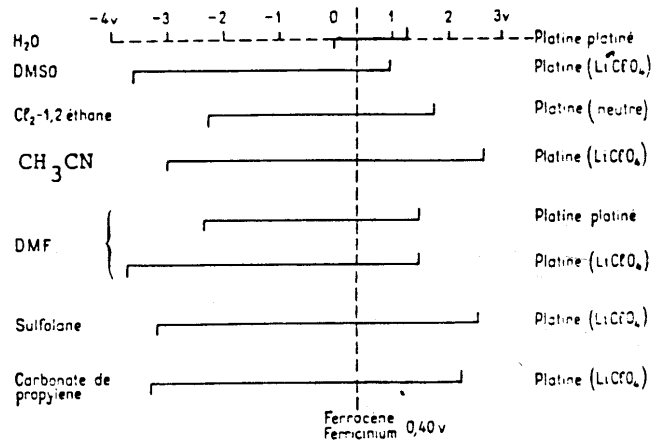
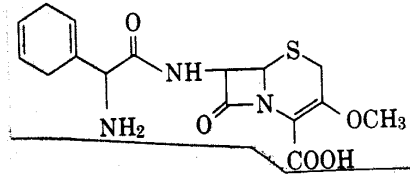
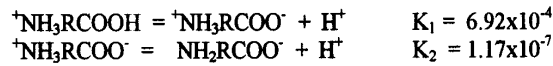


FIG. 33. — Domaines d'électroactivité comparés de divers solvants (DMSO = Diméthylsulfoxyde; DMF = diméthylformamide).

PROBLEMA. 9

Planteamiento del sistema en estudio

La cefoxadrina [I] es un antibiótico β-lactámico y tiene dos grupos ionizables, un carboxilo y un amino⁽¹⁾. Se sabe que la sal sódica forma un complejo estable con Ca(II). Los equilibrios químicos involucrados pueden representarse de la siguiente manera:



[I]

-(1) M.J. Nieto, J.L. Gonzalez, A. Dominguez-Gil and J.M. Lanao
J. Pharm. Sci. 76(1987)228

Preguntas

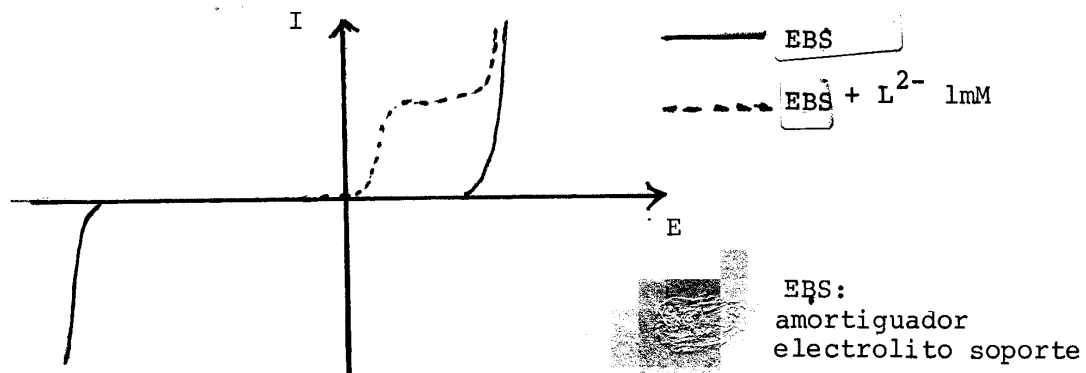
1.0 Trazar la curva de valoración conductimétrica de una disolución 1 mM de cefoxadrinato de sodio, L²⁻, por el ácido clorhídrico. Considerar los valores de λ^o molares siguientes:

ión	L ²⁻	H ₂ L ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	H ⁺
λ ^o	40	70	50	80	200

Para ello usar los parámetros adimensionales siguientes:

$$[\kappa/\kappa_0] \text{ y } f = [n_{agr}/n_0]$$

2.0 Una disolución 1 mM de cefoxadrinato de sodio en un amortiguador sódico conveniente presenta el siguiente polarograma:



Trazar la evolución de los polarogramas de una valoración de cefoxadrinato sódico por adiciones fCo de Hg(II). De ellos determinar la gráfica I_{lim} = f(f) que permita determinar el punto de equivalencia.

PROBLEMA. 10**CURVAS I/E EN EL TRANCURSO DE LAS REACCIONES QUIMICAS.**

- 1.0 Para las reacciones de valoración que se indican en los incisos 2.0, 3.0 y 4.0 indicar:
- 1.1 El tipo de reacción química de valoración y su K_{eq} .
 - 1.2 La tabla de variación de especies en función de x .
 - 1.3 La concentración de las especies en disolución para 0, 50, etc. por ciento. de la valoración.
 - 1.4 Las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción de las especies electroactivas indicando la cinética de éstas.
 - 1.5 Las especies electroactivas que fijan el dominio de electroactividad así como las que dan origen a corrientes límites de difusión.
 - 1.6 Graficar las curvas I/E para cada valor de x indicando en cada caso a que corresponden los potenciales de media onda y las corrientes límites de dif
- 2.0 Valoración de Ba (II) de conc. Co en presencia de HgY^{2-} 1M por el sulfato de sodio. Al pH de trabajo se sabe que:
- $pK_s BaSO_4 = 9.0$; $pK_c BaY = 6.4$; $pK_c HgY = 8.8$; $E_{Hg^{2+}/Hg^0}^0 = 0.86$ v
 El Ba(II) no es electroactivo. Se emplea un electrodo indicador de Hg^0 .
- 3.0 Valoración de una mezcla de Fe (II) y Be (II) a concentración Co y 0.25Co respectivamente por fluoruro de sodio con un electrodo indicador de Fe^0 . Al pH de trabajo se sabe:
- $pK_c BeF = 5.1$; $pK_c FeF = 2.0$; $E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = -0.5$; $E_{Be^{2+}/Be^0}^0 = -1.8$
 $E_{cat. H^+/H} = -0.7$.
 El pH de trabajo lo fija el H^+ 1 M .
- 4.0 Valoración de Uranio (VI) 2Co en presencia de Fe (III) Co . El uranio (VI) se reduce químicamente hasta U (3+) y U(4+) antes de la valoración. El reactivo titulante es el permanganato de potasio en medio ácido molar. Al pH de trabajo:
- $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0.78$ v; U(VI)/U(IV) $E_{1/2}^{anod} = 0.51$ v; $E_{1/2}^{cat.} = 0.11$ v
 $E_{U(IV)/U(III)}^0 = -0.63$ v; MnO_4^-/Mn^{2+} $E_{1/2}^{cat} = 1.0$ v; $E_{1/2}^{anod} = 2.0$ v
 H_2O/O_2 $E_{an} = 1.7$ v; H^+/H $E_{cat} = -0.7$ v
- NOTA: Consultar: "Química Analítica General" Tomo IV Ejercicios.
 Gaston Charlot. Edit. Toray Mason.
- Considerar en todos los casos Co = 10 mM .

PROBLEMA. 11

- 1.0 Trazar los voltamperogramas de las disoluciones siguientes:
- a) $[Fe^{3+}] = Co$; b) $[Fe^{2+}] = Co$; c) $[Fe^{3+}] = Co + [L^{2-}] = 2Co$.
- b) $[Fe^{2+}] = Co + [L^{2-}] = Co$; c) $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = Co + [L^{2-}] = 5Co$.
- 2.0 Trazar las curvas I/E que se obtendrían al valorar una mezcla de $[Fe^{3+}]$ y $[Fe^{2+}]$ ambos de concentración Co , por adiciones xCo de L^{2-} .
- 3.0 Obtener las gráficas amperométricas y potenciométricas que permitan detectar el o los puntos finales de la valoración anterior.

DATOS: $E^{\circ} = 0.77v$; $FeL_2^- \log \beta_2 = 31.2$
 $FeL \log \beta_1 = 11.0$

L^{2-} = cisteína, $pK_a = 10.4; 8.7; 1.9$

barrera anódica a $pH = 6.0$ $E = 1.5 v$
 barrera catódica a $pH = 6.0$ $E = -0.5v$



Considerar $Co = 10^{-9} M$; $(1)k_{Co} = 10 \mu A$.

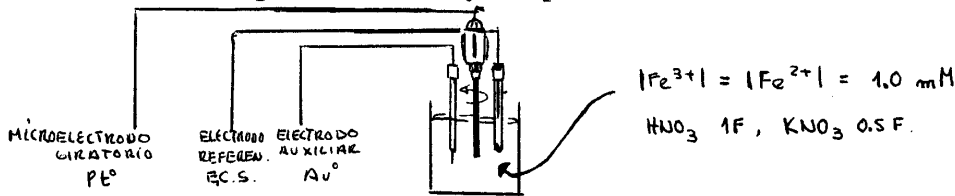
Se trabaja con un microelectrodo de platino.

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO. TIEMPO 2h.

PROBLEMA. 12

Predicción cualitativa de las curvas I/E.

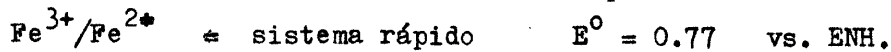
Se tiene el siguiente montaje experimental:



Con base al diagrama anterior indicar:

- ¿de qué tipo son los electrodos que constituyen la celda?
- ¿cuál es la función del HNO₃ y del KNO₃?
- ¿cuál es la función del electrodo de Au⁰ en la celda?
- ¿cuál es la función del motor acoplado al electrodo de Pt⁰?
- ¿cuál es la finalidad de operar con un microelectrodo de Pt y no de un gran electrodo?
- Los electrodos de la celda, ¿son polarizables o no polarizables?

Se sabe que para un microelectrodo de platino:



Trazar el voltamperograma que se obtendría si se varía el potencial (vs. ECS) sobre el microelectrodo giratorio de platino para la celda descrita.

Trazar las curvas I/E para relaciones de $|Fe^{3+}|/|Fe^{2+}|$ siguientes: 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 10. para una c.a. 1.0 mM de Fe.

Ahora se tiene en la celda: Fe^{2+} de concentración 5 mM y Fe^{3+} a la misma concentración y además EDTA 2.5 mM en el mismo electrolito soporte.

Si se sabe que $pK' = 5.1$ para el FeY^- a pH=0.0 y que el Fe(II) no se compleja a ese pH, trazar la curva I/E que se obtendría para esta disolución. El EDTA no es electroactivo.

Se sabe que la cinética de los sistemas de la celda descrita en el inciso 3.0, no cambia al pasar de un electrodo de Pt a uno de Hg.

¿Cuáles serían las curvas I/E trazadas en un electrodo de Hg como microelectrodo de trabajo?

PROBELMA. 13

Planteamiento del sistema en estudio y preguntas.

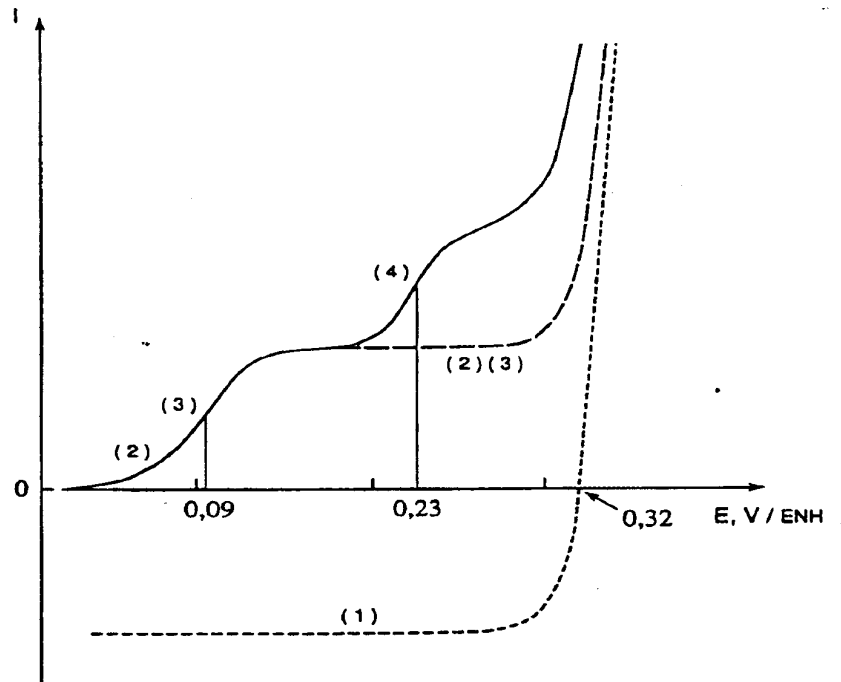
B- Tremillón propone el siguiente interesante problema y sus correspondientes preguntas ("Electrochimie analytique et réactions en solution" Tome 2. Masson. 1993):

Courbes I(E) stationnaires : mise en jeu de la formation de complexes et de précipités

527

5 9 La figure ci-après représente des courbes intensité-potential à une électrode de mercure en présence d'une solution tampon ammoniacal ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) 0,1 M, contenant :

- (1) $\text{Hg(II)} 10^{-3} \text{ M}$;
- (2) EDTA (symbolisé par Y) 10^{-3} M ;
- (3) Y total $2 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{Pb(II)} 10^{-3} \text{ M}$;
- (4) Y total $2 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{Al(III)} 10^{-3} \text{ M}$.



- a) Calculer le potentiel normal conditionnel E° du système (rapide) $\text{Hg} / \text{Hg(II)}$ dans le milieu considéré. Pour quelle raison E° est-il inférieur au potentiel normal E° du système $\text{Hg} / \text{Hg}^{2+}$, $E^\circ = 0,85 \text{ V/ENH}$?
- b) Etablir l'équation de la courbe $I = f(E)$ pour la vague (2). En déduire une valeur de la constante conditionnelle de complexation β'_{HgY} dans le milieu considéré.
- c) Pourquoi la vague (3) est-elle identique à la vague (2) ?
On donne : $\log \beta'_{\text{PbY}} = 15,2$.
- d) A quelle réaction électrochimique la vague (4), pour laquelle $E_{1/2} = 0,23 \text{ V/ENH}$, est-elle due ?
Peut-on estimer la valeur de β'_{AlY} ?

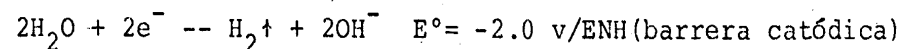
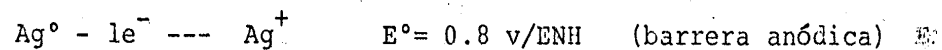
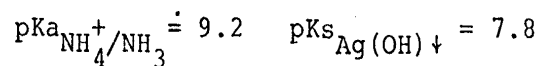
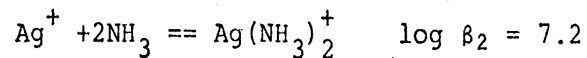
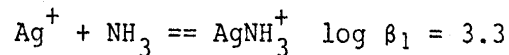
PROBLEMA. 14

1.0 La Ag(I) forma complejos con el amoníaco a pH tamponado, además los sistemas redox de la plata Ag(I)/Ag(0) són rápidos por lo que es posible seguir electroquímicamente la valoración de una disolución de NH_3 $C_0=0.001 \text{ M}$ a $\text{pH}=8.0$ por adiciones $x C_0$ de Ag(I), si se trazan las curvas I/E en régimen de difusión convectiva con un microelectrodo giratorio de Ag^0 .

Para mostrar lo anterior se proponen los siguientes puntos:

- Calcular e valor de $\log \beta_1$ y $\log \beta_2$ para los complejos de mono y diamin plata a $\text{pH}=8.0$.
- Sobre una escala de pNH_3' mostrar la reacción de valoración que se efectúa. Calcula su K_{eq} .
- Efectúa la tabla de variación de especies.
- Traza las curvas I/E que se obtendrían sobre un microelectrodo giratorio de Ag^0 durante la valoración (para el 0, 25, 50, 75 100, 150 y 100% valorado).
- De las curvas I/E obtenidas en el transcurso de la valoración, deduce los métodos amperométricos y potenciométricos y concluye a partir de ellos si es posible o no poner en evidencia el punto final de la valoración.

DATOS:



TODAS LAS GRAFICAS DEBERAN SER TRAZADAS SOBRE PAPEL MILIMETRADO

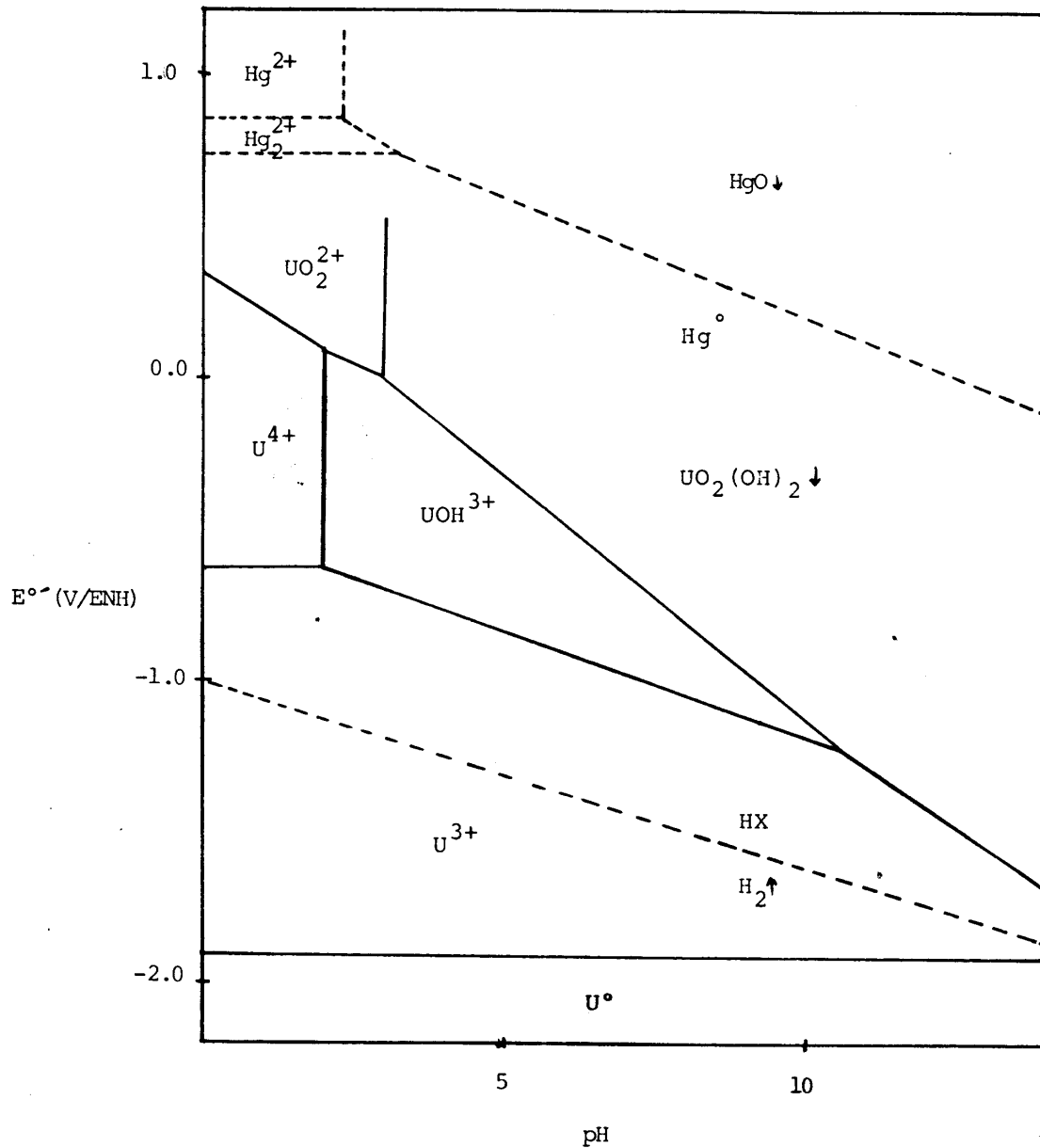
TIEMPO DE REALIZACION 2.5 h.

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO.

PROBLEMA. 15

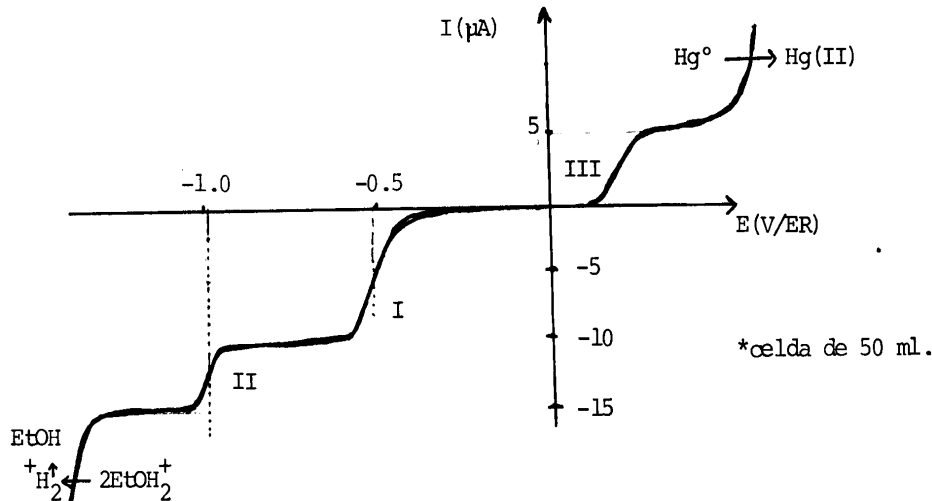
1.0 En el diagrama anexo se muestran las propiedades redox del sistema rápido U(VI)/U(IV)/U(III)/U(0) en el intervalo de pH de 0 a 14. Se muestran también en líneas punteadas los valores de potencial que corresponden a las barreras anódicas (Hg^0) y catódica (reducción del H^+ del amortiguador).

- a) Trazar la evolución de los polarogramas durante la valoración de $UO_2(NO_3)_2$ por el NaOH. ($pK_s_{UO_2(OH)_2} = 2.2$, $UO_2OH^+ \log B_1 = 8.2$, $C_0 = 1 \text{ mM}$). Tomar un valor arbitrario de $k_0 C_0$ de corriente límite de difusión. Indicar las reacciones electroquímicas que ocurren.
- b) Obtener las gráficas de los métodos potenciométricos y amperométricos que permiten poner en evidencia el punto final.

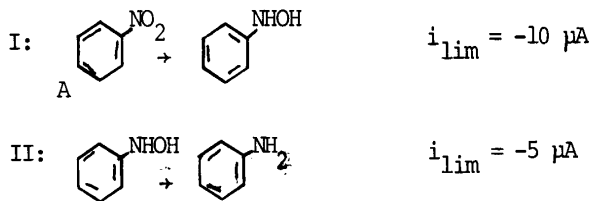


PROBLEMA. 16

1.0 Se coloca 1 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ en una celda* de electrólisis cuyo medio reaccional es una disolución etanólica de ácido sulfúrico 1N . Después de burbujear nitrógeno se traza un polarograma y se obtiene el siguiente registro:



Electrólisis exhaustiva lleva a tener suficiente cantidad de productos para que por análisis cualitativo orgánico y posterior espectroscopia en IR se verifique que las reacciones que ocurren en reducción son:



El estudio de la forma de los polarogramas permite aseverar que los sistemas de reducción del nitrobenzenceno son lentos y que las constantes de transferencia de masa son equivalentes en valor.

PREGUNTAS:

- Deducir la reacción electroquímica que ocurre en III. Deducir el número de electrones involucrados en las reacciones I, II y III y balancea tales reacciones en medio ácido. (al pH de trabajo las especies están protonadas excepto el $\phi\text{-NO}_2$).
- Calcula la cantidad de electricidad que habría que pasar con una poza de Hg^0 para que al imponer un potencial de aprox. -0.7 V la altura de la onda I disminuya un 10%.
- Traza el polarograma que se obtendría después de electrólizar con el gran electrodo un 10, 25, 50, 75, 90 y 100% del compuesto de la onda I.
- Si se deseara seguir la macroelectrólisis del compuesto de la onda I por algún método de monitoreo electroquímico, de la evolución de las curvas I/E durante la coulombimetría deducir los métodos potenciométricos y amperométricos que permitan evidenciar el fin de la coulombimetría propuesta.

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.
TIEMPO LIMITE 1.5 h.

PROBLEMA. 17

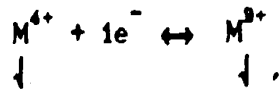
1.0 Trazar los diagramas $E^{\circ} = f(\text{pH})$ para los siguientes sistemas:



↓



$$\log \beta_{\text{BH}_2} = 12$$

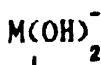
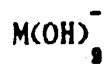


↓

↓

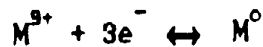
$$E^{\circ} = -0.1\text{v (pH=8.0)}$$

$$\log \beta_{\text{M(OH)}} = 10.0$$



$$\log \beta_{\text{M(OH)}_2} = 20.0$$

↓



$$E^{\circ} = -0.5\text{v (pH=0.0)}$$

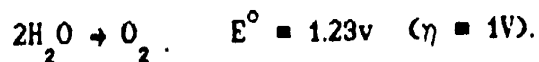
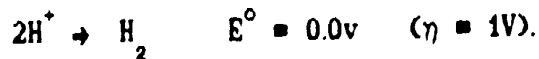
$$[\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14}$$

2.0 Trazar las curvas intensidad-potencial de una disolución constituida por la mezcla de $[\text{B}] = 1 \text{ mM}$ y $[\text{M(III)}] = 3 \text{ mM}$ en las siguientes condiciones operatorias:

electrodo giratorio de Pt^0 .

- a) a pH = 0.0
- b) a pH = 7.0
- c) a pH = 14.0

Considerar los sistemas rápidos y que:



TODOS DOCUMENTOS DE CONSULTA AUTORIZADOS.

TIEMPO DE EJECUCIÓN 3h.

PROBLEMA. 18

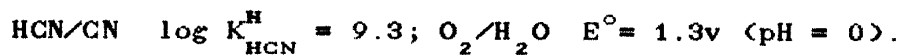
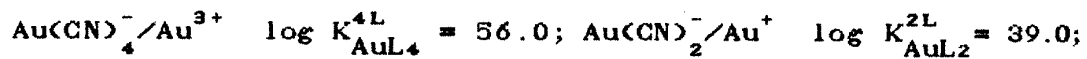
Planteamiento sistema en estudio.

El Au^0 es atacable en condiciones suaves, $\text{pH}=4.0$, si se oxida en medio cianurado. Para demostrar el ataque del oxígeno al oro metálico se efectúan dos estudios: un termodinámico y otro cinético.

Información termodinámica y cinética:

Se conocen los siguientes datos redox de los sistemas de $\text{Au(III)}/\text{Au(I)}/\text{Au(0)}$ en medio cianurado a pH controlado:

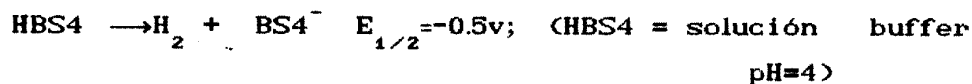
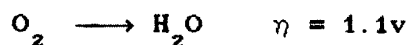
termodinámica:



cinética:

Voltamperometría en régimen de difusión convectiva.

El comportamiento electroquímico del medio de reacción (amortiguador a $\text{pH} = 4.0$) sobre un electrodo giratorio de disco de Au^0 es el siguiente:



$$i_{\text{lim}} = \pm 10 \mu\text{A} = nK_0 C_0 \quad \text{si } C_0 = 1 \text{ mM.}$$

PREGUNTAS:

- 1.0 Trazar el diagrama termodinámico $E^\circ = f(\text{pCN})_{\text{pH}=4}$.
- 2.0 Predecir la forma de los voltamperogramas de los siguientes sistemas trazados a velocidad de giro $w = 2500 \text{ rpm}$ en un EGD de Au^0 .
 - a) HBS4; sin nitrógeno
 - b) HBS4; con nitrógeno
 - c) HBS4; con nitrógeno y $\text{pCN}' = 0.0$
 - d) HBS4; sin nitrógeno y $\text{pCN}' = 0.0$
 - e) repetir (a) pero con $w = 5000 \text{ rpm}$.
- 3.0 Concluir si es posible proponer un pila a base de aire y Au^0 en medio cianurado a $\text{pH} = 4.0$

PROBLEMA. 19

1.0 Predicción de los fenómenos:

1.1 En una disolución que contiene una mezcla de un amortiguador a pH=5.0 se sumergen dos electrodos, uno de Pb° y otro de Pt° recubierto de PbO₂. Los dos electrodos se ponen en contacto a través de un miliamperímetro. Escribir las reacciones electroquímicas en cada electrodo indicando el sentido de la corriente y trazar las curvas I/E de cada electrodo así como su evolución en el tiempo. Calcular el ΔE de la pila galvánica. Se sabe que a pH=5.0:

$$E^{\circ}_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 0.9 \text{ v/ENH} \quad \text{y} \quad E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{\circ}} = -0.13 \text{ v/ENH}$$

Se considera a los sistemas rápidos y bajo RDC.

1.2 En medio neutro el cobre no se ataca por el oxígeno disuelto. Si se añade amoníaco - concentrado aparece la coloración azul de los compuestos cuproaminados. Explicar los fenómenos de corrosión si:

$$E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = -0.4 \text{ v}; \quad E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}} = 0.3 \text{ v}; \quad \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \quad \log \beta_4 = 12.03; \quad C_{\text{NH}_3} = 17\text{M}$$

1.3 Trazar las curvas I/E de un electrodo de Ag° sumergido en un electrolito soporte a - pH=0.0 y a pH=11, sabiendo que:

$$E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} = 0.80 \text{ v}; \quad \text{pKs}_{\text{AgOH}^+} = 9.0$$

Trazar las curvas pero ahora para pH=12 y pH= 14 .

1.4 Trazar las curvas intensidad-potencial de un electrodo de Hg° sumergido en las soluciones siguientes:

- a) Y⁴⁻ 1 mM
- b) Y⁴⁻ 1 mM y Ca²⁺ 10 mM

Considerar que:

$$E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^{\circ}} = 0.85 \text{ v}; \quad \text{pKd}_{\text{HgY}} = 20.4; \quad \text{pKd}_{\text{CaY}} = 10.6 \quad (\text{Ca(II) no es electroactivo}).$$

1.5 Trazar las curvas intensidad-potencial de un electrodo de Hg° sumergido en las siguientes disoluciones:

- a) CdY²⁻ 10 mM en medio tamponado pH=4.0
- b) CdY²⁻ 10 mM + Th(IV) 1 mM en el mismo medio reaccional anterior.

Los compuestos de Th no son electroactivos sobre Hg°. Se sabe que:

$$E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^{\circ}} = 0.85 \text{ v}; \quad \text{pKd}_{\text{CdY}^{2-}} = 7.9; \quad \text{pKd}_{\text{ThY}} = 12.8; \quad \text{pKd}_{\text{HgY}^{2-}} = 11.8$$

En todos los casos los sistemas se consideran rápidos y bajo RDC.

Problemas seleccionados de: "QUIMICA ANALITICA GENERAL" Tomo IV. G. Charlot. ED T.M.

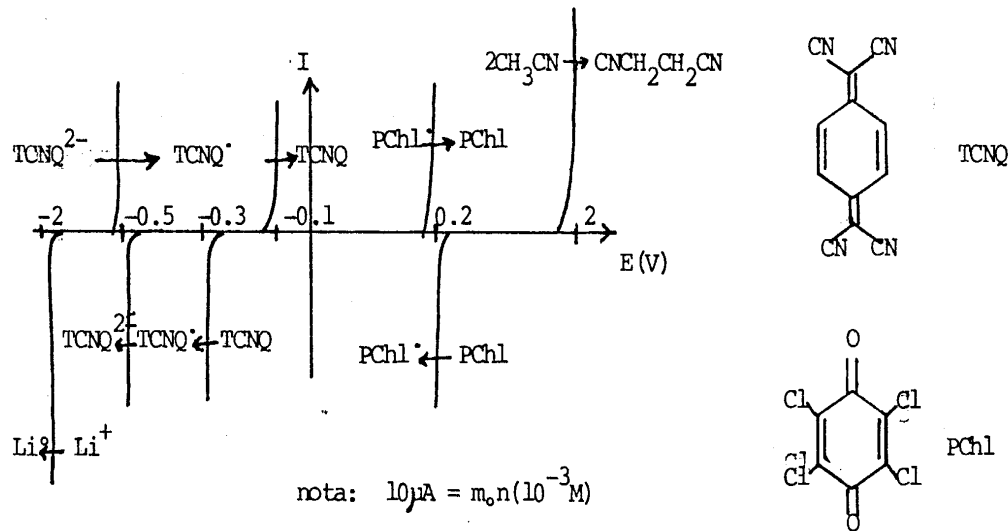
PROBLEMA.20

El TCNQ se valora coulombimétricamente cuando se electrogenera el radical pChl en acetonitrilo como disolvente y perclorato de litio como electrolito soporte. Se sabe la siguiente información termodinámica y cinética sobre electrodos de platino y con respecto al mismo sistema de referencia:

Información termodinámica en solución:



Información cinética al electrodo en régimen de difusión convectiva :



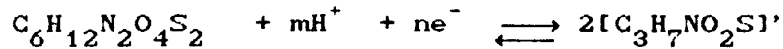
Preguntas:

- 1.0 Explicar porqué es posible valorar TCNQ por electrogeneración de pChl'.
- 2.0 Escribir la reacción de valoración de TCNQ 1 mM por pChl' electrogenerado por reducción de [pChl] = 5mM.
- 3.0 Escribir la tabla de variación de especies en función de Co y de la fracción x electrogenerada.
- 4.0 Trazar las curvas I/E que se obtendrían con un microelectrodo giratorio de platino en el transcurso de la valoración.
- 5.0 Trazar las curvas de valoración amperométricas y potenciométricas que permitan detectar el punto final de la valoración.

PROBLEMA.21

Planteamiento del sistema en estudio.

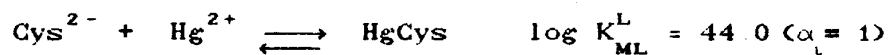
La cisteína es un aminoácido cuyas propiedades redox y ácido-base son interesantes en el estudio de ciertas reacciones biocatalizadas. Se conoce la siguiente información:



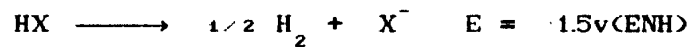
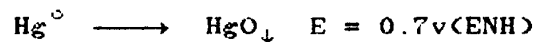
$$E^{\circ'} = -0.33\text{V}(\text{ENH}) \text{ a pH} = 7.0$$

los valores de pKa de la cisteína son:

$$\alpha\text{-COOH} \quad 1.71; \quad \alpha\text{-NH}_3^+ \quad 8.33; \quad \text{-SH}_2^+ \quad 10.78.$$



A pH = 5 los valores de $E_{1/2}$ de los sistemas responsables de las barreras anódica y catódica son:



$$10 \mu\text{A} = nK_0\text{Co} \quad \text{para} \quad \text{Co} = 1 \text{ mM.}$$

Los sistemas de la cisteína pueden considerarse electródicamente rápidos.

Preguntas:

- 1.0 Trazar el diagrama $E' = f[\text{pH}]_{\text{pci}}$ del sistema de la cisteína. Considerar la concentración de la i -ésima especie como 1 mM.
- 2.0 Trazar la evolución de las curvas I/E en régimen convectivo pseudoestacionario con el EGM a pH=5.0 durante la valoración de la cisteína 1 mM por adiciones $x\text{Co}$ de Hg(II).

Las curvas deben trazarse sobre papel milimetrado (en tinta) indicando claramente la posición de los potenciales de media onda, la altura en unidades proporcionales a $K_0\text{Co}$ como la reacción electroquímica que le da origen.

- 3.0 De la evolución de los polarogramas deducir las gráficas amperométricas y potenciométricas que permitan definir el punto final de la valoración propuesta.

**NO SERA REVISADO NINGUN EXAMEN NO REDACTADO
Y A LAPIZ.**

PROBLEMA. 22

I.0 Estudio de la formación del complejo Cu(II)-glicina.

Se trazan los polarogramas de la reducción del Cu(II) → Cu(0) en presencia de cantidades variables de glicina (G⁻) fijando el pH en un valor adecuado. Se mide el E_{1/2} de las ondas de reducción obtenidas y se encuentra que:

E _{1/2} (mv/ECS):	10	-313	-338	-355	-376	-395	-437
(G ⁻) (mol/l) x 10 ²	0	1	2	5	10	20	50

Con la información anterior, determina la estequiometría de la reacción global de complejación, CuG_m^{2-m}, así como el valor de log β_m.

Para el estudio anterior trazar la gráfica ΔE_{1/2} = f (log (G⁻)) y deducir de ella el valor de m y de log β.

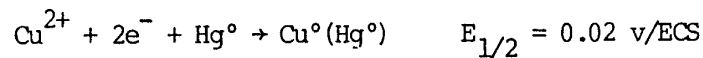
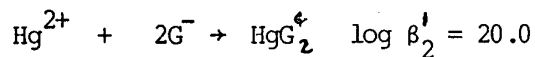
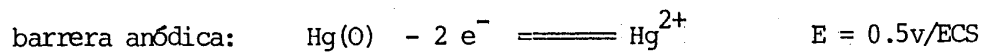
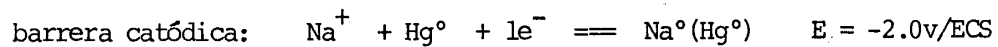
II.0 Estudio de la valoración electroquímica de (G⁻) por polarografía.

Trazar las curvas I/E que se obtendrían con el electrodo goteante de Hg⁰ de la siguiente disolución:

$$a) \quad (G^-) = 2 \times 10^{-3} M; \quad (Cu^{2+}) = 1 \times 10^{-3} M$$

si se valora con el Hg²⁺ en el mismo medio reaccional del inciso I.0.

Considerar que:



De las curvas I/E obtenidas deducir los métodos amperométricos y potenciométricos que permitan detectar el punto final de la valoración propuesta.

NOTA: TODAS LAS GRAFICAS DEBERAN SER TRAZADAS EN PAPEL MILIMETRADO.

TODOS DOCUMENTOS AUTORIZADOS.

TIEMPO 2.5 h.

PROBLEMA. 23

1.0 El Ni(II) forma un complejo muy insoluble con la dimetilglioxima. Por otro lado el Ni(II) se reduce sobre mercurio con un potencial de media onda igual a -0.30v/ER en un amortiguador de acetatos a $\text{pH} = 5.0$. La dimetil glioxima no es electroactiva.

a) Trazar los polarogramas que se obtendrían con un electrodo goteante de Hg de una valoración de Ni(II) 1 mM por adiciones de dimetilglioxima.

b) De los polarogramas obtenidos deducir los métodos potenciométricos y amperométricos que pongan en evidencia el punto final de la valoración.

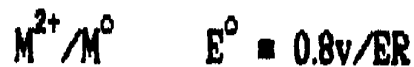
2.0 Calcular la cantidad de electricidad necesaria para electrolizar el 99.9% del Ni(II) de la disolución anterior si se somete a macroelectrólisis 25 ml de dicha disolución y se impone un potencial en condiciones límites de difusión.

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.

TIEMPO DE REALIZACION 1.5 h.

PROBLEMA. 24

- 1.0 Trazar la evolución de las curvas intensidad-potencial de la valoración de L^- $Co \approx 1$ mM por adiciones del catión M^{2+} . Considerar que en las condiciones de trabajo:



Los sistemas son rápidos al electrodo. La barrera catódica se presenta en $-1.0v$. Considera que $Co \approx 1$ mM genera una intensidad de corriente de $10 \mu A$.

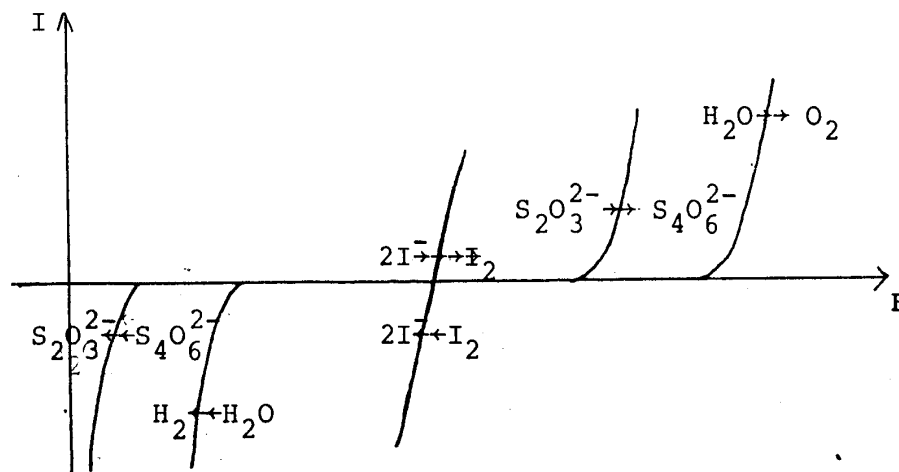
- 2.0 Deducir las curvas amperométricas y potenciométricas que permitan detectar el punto final de la valoración.

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
TIEMPO DE REALIZACION 1.5 h.

PROBLEMA.25

- 1.0 De acuerdo a los voltamperogramas presentados abajo, predecir la evolución de las curvas I/E que se obtendrían en el transcurso de la valoración del I_2 por el tiosulfato en presencia de un exceso de yoduros (0.1M). Para ello:
- escribir la reacción química de valoración.
 - escribir la tabla de variación de especies en función de "x" y de Co.
 - Predecir las curvas I/E para un 0, 25, 50, 75, 100, 150 y 200% valorado. Considerar un RDC.
- 2.0 De acuerdo a la evolución de los voltamperogramas predecir la forma de las curvas potenciométricas y amperométricas que permitan poner en evidencia el punto final de la valoración.

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO. TIEMPO DE REALIZACION 2.5 h.
 No será revizado ningún exámen a lápiz.



La valoración se efectúa en medio neutro.

PROBLEMA.26

- 1.0 Se requiere valorar un catión metálico A^{2+} por el ligante L^{2-} . Para ello se emplea un electrodo metálico M^0 y una valoración por retroceso:

A una disolución de A^{2+} de concentración $C_0=1mM$ se le agrega un exceso de L^{2-} tal que queda de este ligante un exceso igual a $0.5C_0$. El exceso de L^{2-} se valora con M^{2+} .

- 2.0 Datos.

Al pH de trabajo se conoce la siguiente información:

$$E^{\circ}_{M^{2+}/M^0} = 2.0 \text{ v/ENH}; \quad E^{\circ}_{L^{2-}/L^{4-}} = -0.5 \text{ v/ENH.}$$

$$\log \beta_{AL} = 9.7; \quad \log \beta_{ML} = 25. \quad A^{2+} \text{ no es electroactivo.}$$

La barrera anódica esta dada por la reducción del protón del amortiguador en un valor de -2.0 v/ENH .

PREGUNTAS:

- 1) Escribir las reacciones que se verifican por adición de $M(II)$ una vez que se haya establecido el equilibrio entre $A(II)$ y $L(-II)$ inicialmente.
- 2) Establecer la tabla de variación de especies.
- 3) Trazar las curvas I/E que se obtendrían en RDC con un microelectrodo de M^0 - giratorio. Considerar que las constantes de transferencia de masa son iguales.

Anotar la reacción electroquímica que ocurra en cada caso anotando el $E_{1/2}$ al que ocurren y la expresión de i_{lim} correspondiente.

- 4) Con base a las curvas obtenidas explicar respetando las escalas de las curvas I/E los métodos amperométricos y potenciométricas que evidencien o no el punto o puntos finales durante la operación química de valoración propuesta.

NOTA: TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.
TIEMPO DE REALIZACION 2.5 h.

"Para vivir es demasiado el tiempo;
para saber no es nada.

¿A qué vinimos, noche, corazón de la noche?

No es posible sino soñar, morir
soñar que no morimos
y, a veces, un instante, despertar" *

RC.

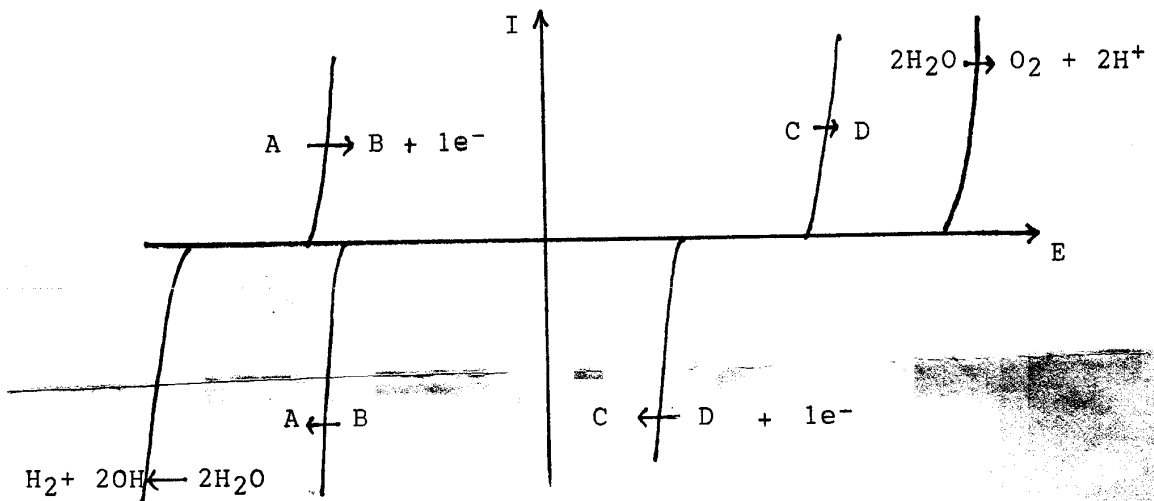
*thanks for all dear students.

PROBLEMA. 27



**ELECTROQUIMICA ANALITICA
EXAMEN FINAL
MC ALEJANDRO BAEZA**

Las curvas intensidad-potencial en régimen estacionario, de los pares redox A/B y C/D sobre microelectrodo giratorio de platino, en medio ácido, se muestran a continuación:



i) Trazar la evolución de los voltamperogramas durante una valoración de (D) de concentración C_0 por adiciones $x C_0$ de A.

Considerar que $(I)_{C_0} = 10 \mu A$

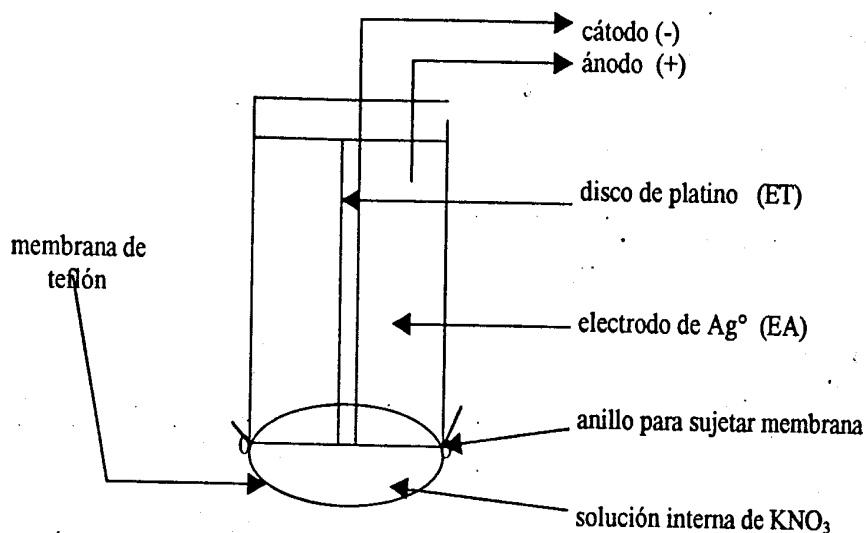
2) Trazar las gráficas amperométricas (EI/ER y EI/EI) y potenciométricas (EI/ER y EI/EI) en indicar cuales de ellas son útiles en la detección del punto final.

**TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
TIEMPO DE REALIZACIÓN 2.5 H.**

PROBLEMA. 28*Planteamiento del sistema en estudio*

La determinación de oxígeno disuelto en Análisis de aguas naturales se ha realizado por el método Winkler⁽¹⁾, el cual se basa en una valoración yodométrica del compuesto formado entre el oxígeno y el hidróxido de manganeso (II). Sin embargo dicha valoración es imprecisa y no selectiva. I. C. Clark propuso en 1953^(2,3) el uso de una imposición de potencial entre un electrodo auxiliar de Ag° y un microdisco de platino ya que el oxígeno presenta dos ondas de reducción. La selectividad del método esta determinada por la utilización de una membrana de teflón que permite la difusión selectiva del oxígeno hacia los electrodos. Dicho electrodo ha sido muy útil en biotecnología de fermentaciones (efecto Pasteur) y en Química Clínica.

El electrodo de Clark se muestra en la siguiente figura:

*Preguntas*

- 1.0 Trazar la evolución de las curvas I/E en régimen de difusión convectiva para obtener una curva de calibración de oxígeno.
- 2.0 Demostrar con base a las curvas anteriores que los métodos a potencial y corriente impuesta pueden cuantificar la oxígeno disuelto.

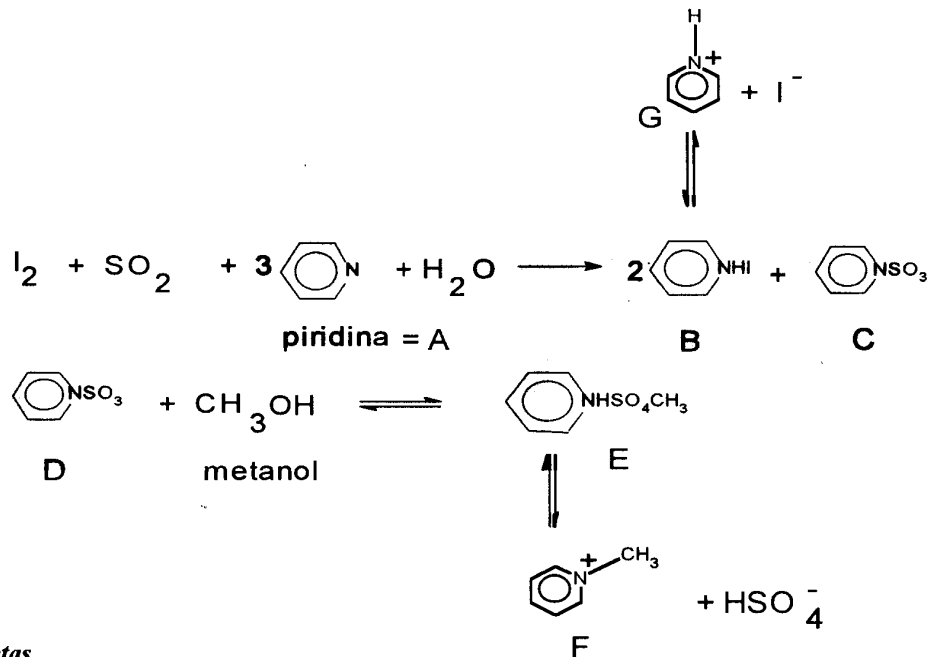
Bibliografía

- 1.0 C. Oudot, R. Gerard, O. Morin
Limnol. Oceanogr. 33-1(1988)146-150
- 2.0 Clark, I., C., Jr., Wold, Richard, Granger, Donald, Taylor, Zena.
J. Appl. Physiol. 6(1953)189.
- 3.0 J. E. Brunet, J.I. Gardizábal and R. Schrebler
J. Chem. Ed. 60(1983)677

PROBLEMA. 29

La disolución de Karl-Fisher ⁽¹⁻²⁾ es usada en todo el mundo para determinar la cantidad de agua en productos farmacéuticos, alimenticios y materia prima para síntesis. La disolución está constituida por la mezcla de yodo molecular, dióxido de azufre y piridina y como disolvente el metanol puro el cual además aumenta la cuantitatividad de la reacción principal.

Si bien el color del yodo puede usarse como indicador visual, la detección es imprecisa por lo que se utilizan dos electrodos indicadores como monitores del punto final ya sea por imposición de un ΔE ("biamperometría de punto nulo") o por imposición de un $\pm \varepsilon$ de corriente con un potenciometro comercial⁽³⁾. Los procesos químicos que ocurren son:

**Preguntas**

- 1.0 Trazar la evolución de las curvas I/E en régimen de difusión convectiva durante una valoración Karl-Fisher.
- 2.0 Demostrar con base a las curvas anteriores que los métodos a potencial y corriente impuesta detectan el punto final de la valoración de agua.

Bibliografía

- (1) Clifton E. Meloan, Robert W. Kiser
"Problemas y experimentos en Análisis Instrumental"
Editorial Reverté Mexicana, S.A. (1973)333.
- (2) Kenneth A. Connors
"A textbook of Pharmaceutical Analysis"
John Wiley & Sons. (1982)499
- (3) Daniel C. Harris
Grupo Editorial Iberoamerica (1992)483

PROBLEMA. 30

- 1.0 Escribir tres diferencias entre las reacciones químicas redox y las electroquímicas.
- 2.0 Escribir al menos cuatro funciones del electrolito soporte
- 3.0 Explicar la diferencia entre una celda galvánica y una celda electrolítica
- 4.0 Explicar como se minimiza la caída ohmica
- 5.0 Explicar cómo se evita el potencial de unión líquida
- 6.0 Explicar dos razones para el uso de microelectrodos
- 7.0 Explicar qué términos son constantes en la ecuación de Nernst -Planck en un régimen estacionario y porqué
- 8.0 Explicar qué términos son constantes en la ecuación de Nernst-Planck en un régimen no-estacionario y porqué.
- 9.0 Explicar la hipótesis de Nerst
- 10.0 Explicar a qué corresponde el valor de coeficiente de transferencia de masa en la ecuación de Ilkovic.
- 11.0 Mencionar las cinco características de las reacciones electroquímicas según Faulkner.
- 12.0 Mencionar cinco factores que determinan el dominio de electroactividad
- 13.0 Explicar porqué el electrodo de trabajo debe tender a la polarizabilidad ideal
- 14.0 Explicar la diferencia entre una reacción electroquímica rápida y una lenta.
- 15.0 Explicar qué estudia la Química Analítica

**TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
EL EXAMEN DEBE ENTREGARSE REDACTADO Y A TINTA
LA RESPUESTA DEBE SER PRECISA Y SUCINTA.**

PROBLEMA. 31

Contestar FALSO (F) o VERDADERO (V):

- 1.0 La *caída ohmica* tiene su origen en la presencia de un electrolito soporte ()
- 2.0 La ecuación de Nernst-Planck solo es válida en régimen de difusión pura ()
- 3.0 La ecuación de Butler-Volmer es válida cuando $\eta \rightarrow 0$ ()
- 4.0 Una perturbación lineal genera un patrón de respuesta de acuerdo a Cottrell ()
- 5.0 La ley de Ohm no es válida con un programa de perturbación alterno ()
- 6.0 Las reacciones químicas acopladas determinan la cinética de transferencia de masa ()
- 7.0 La corriente de intercambio se establece al equilibrio ()
- 8.0 La ecuación de Nernst esta función de las concentraciones de ox y red en solución ()
- 9.0 La polarografía con barrido de corriente obedece a un programa de pulso de E_{imp} ()
- 10.0 La polarografía clásica es un cronómetro en régimen pseudoestacionario ()
- 11.0 La ventana de tiempo electroquímico depende del patrón de respuesta ()
- 12.0 Una celda galvánica genera espontáneamente corriente eléctrica ()
- 13.0 Un electrodo de referencia es una interfase idealmente polarizable ()
- 14.0 La utilización de un electrodo auxiliar garantiza la validez de la hipótesis de Nernst ()
- 15.0 El dominio de electroactividad depende del programa de perturbación Electroquímico empleado ()
- 16.0 El modelo de Gouy y Chapman justificó la hipótesis de Nernst ()
- 17.0 El gradiente lineal de difusión electroquímica se debe a microareas electrónicas ()
- 18.0 Los ultramicroelectrodos permite trabajar en ausencia de electrolito soporte ()
- 19.0 La corriente capacitiva solo ocurre los métodos potencioestáticos ()
- 20.0 El electrodo giratorio de disco garantiza una caída óhmica nula ()

