

QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL I.
Experiencia de cátedra. ISE a Microescala Total.
Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

Los primeros electrodos sensores selectivos, conocidos por sus siglas en ingles, *ion selective electrodes, ISE*, estaban constituidos de un elemento cristalino sólido⁽¹⁾. En esta experiencia se propone “sembrar” un cristal de AgCl sobre Ag⁰ por electrocristalización anódica en medio HCl. El cristal se vuelve un sensor a la actividad de los iones cloruros de manera selectiva lo que se demuestra con la curva de calibración $E = f(\log C_{Cl})$ de disoluciones estándar con respecto a una microreferencia sin puente salino⁽²⁾. A modo de ejemplo se aplica a la determinación de cloruros en una formulación de solución salina isotónica, SSI.

- | | |
|---|--|
| <p>(1) Alejandro Baeza
 “Sensores y biosensores electroquímicos”
 La Ciencia más allá del Aula. Antología 1.
 Facultad de Química. UNAM. (2006)229-241.</p> | <p>(2) Alejandro Baeza, Adrián de Santiago, Eduardo Galicia
 Titulaciones de Halogenuros a Microescala Total con Microsensores de Ag⁰ y de microreferencia de Bajo Costo sin Puente Salino”
 <i>Rev. Chil. Educ. Cient.</i> 3[I](2004)25-29.</p> |
|---|--|

Operaciones químicas a realizar

Preparación del microISE:

- 1.0 En un celda de 5 mL introducir un microelectrodo de Ag⁰ y un conductor de acero inoxidable, M⁰, en presencia de HCl 0.1 mol/L. Conectar la celda de la siguiente manera: (+) Ag⁰ | HCl | M⁰ (-), cerrar el circuito hasta aparición de AgCl_s alrededor del alambre de plata. Enjuagar con agua destilada.

Preparación de la curva de calibración.

- 2.0 Preparar en sendos tubos *eppendorf* 2 mL de disoluciones 10^{-x} mo/L, para 1 < x < 6 en medio acuoso.

Determinación de la curva de calibración:

- 3.0 Medir la diferencia de potencial entre el microsensro de plata-cloruro de plata y un electrodo de microreferencia de cobre-agua: Ag⁰|AgCl(s)| *estándares* || H₂O | Cu(II) | Cu⁰.

Análisis de la muestra:

- 4.0 Efectuar una dilución 1/10 de una muestra de SSI. Medir la diferencia de potencial.

Preguntas

- 1.0 Clasificar adecuadamente al electrodo indicador.
- 2.0 El microelectrodo de referencia de cobre presenta un $\Delta E = 70$ mV con respecto a un E.C. S. Determinar el valor del E_{µref} con respecto al E.N.H.
- 3.0 Trazar la curva de calibración $\Delta E = f(\log C_{Cl})$. Determinar el intervalo de comportamiento lineal.
- 4.0 Calcular el contenido de NaCl en la muestra de SSI.
- 5.0 Escribir la ecuación de Nikolsky del microISE empleado

QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL I.
Experiencia de cátedra. Titulaciones conductimétricas a Microescala Total.
Dr. Alejandro Baeza

(A) Titulaciones con reacción ácido base:

Operaciones químicas a realizar

- 1.0 Colocar 0.5 mL de ácido acético 0.1 mol/L en la celda conductimétrica y H₂O cbp hasta cubrir los electrodos.
- 2.0 Medir el potencial proporcional a la conductividad de la disolución con el sistema *interfase-voltímetro* durante las adiciones de 0.01 mL de NaOH de formalidad 0.1 mol/L bajo agitación constante.
- 3.0 Repetir la titulación en presencia de 0.1 mL de NH₃ concentrado.

(B) Titulaciones con reacción de precipitación:

Operaciones químicas a realizar

- 1.0 Colocar 0.5 mL de SSI (nominal 0.9%) en la celda conductimétrica y H₂O cbp hasta cubrir los electrodos.
 - 2.0 Medir el potencial proporcional a la conductividad de la disolución con el sistema *interfase-voltímetro* durante las adiciones de 0.01 mL de AgNO₃ de formalidad 0.1 mol/L bajo agitación constante.
-

Preguntas

- 1.0 Predecir las curvas de titulación teóricas $\kappa = f(\text{volumen agregado de titulante})$ y con los parámetros adimensionales $\Psi = f(f)$.
 - 2.0 Predecir las curvas de titulación teóricas con los parámetros adimensionales $\Psi = f(f)$.
 - 3.0 Elaborar las gráficas $\kappa = f(\text{volumen agregado de titulante})$ y del parámetro adimensional $\Psi = f(\text{volumen corregido})$ de sendas titulaciones experimentales y mostrarlas sobre el mismo papel milimetrado*.
 - 4.0 Elaborar las gráficas del parámetro adimensional $\Psi = f(\text{volumen corregido})$ de sendas titulaciones experimentales y mostrarlas sobre el mismo papel milimetrado*.
 - 5.0 Determinar el volumen de equivalencia experimental para cuantificar sendos analitos.
 - 6.0 Comentar la utilidad de efectuar la titulación del ácido débil en presencia de amoniaco concentrado.
 - 7.0 Calcular el contenido de NaCl en la solución de SSI en la muestra.
-

*** ANEXO: Se incluyen los resultados experimentales obtenidos:**

vol (mL)	E (mV)		sol.salina
	AcOH	AcOH+NH3	SSI
0	29	222	151
0.1	34	222	151
0.2	58	221	150
0.3	81	222	151
0.4	105	225	151
0.5	130	230	153
0.6	153	243	164
0.7	199	263	185
0.8	255	295	205
0.9	310	341	225
1	353	386	261

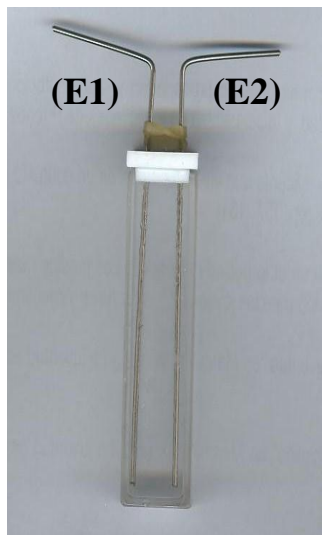
NOTA: Respuesta de KCl 0.01 N = 230 mV : 13.3 mS/cm.

Bibliografía de apoyo:

- (1) Alejandro Baeza
“Titulaciones ácido-base Potenciométricas a Microescala Total con Microsensores de pH y de Referencia de Bajo Costo”
Rev. Chil. Educ. Cient. **1**[2](2003)16-19
 - (2) Karen López, Arturo García, Alejandro Baeza, “Química Analítica a Microescala Total: Microconductimetría”
Rev.Cub. de Quím. **17**(2005)346.
 - (3) <http://depa.fquim.unam.mx/amyd>. A. Baeza. Química Analítica I. “Libro electrónico: Demostraciones Microescala Analítica”
-

QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL I.**2007-I***Experiencia de cátedra:***Reacciones electroquímicas a microescala total II: Ensayos cualitativos.****Dr. Alejandro Baeza*****Planteamiento del sistema experimental en estudio***

En una cubeta de 3 mL se introducen dos electrodos iguales de acero inoxidable:

**Experimento (A):**

-Se introduce una solución amortiguadora de pH =5 y unas gotas de indicador verde de bromocresol.

-Se conecta una pila de 3V (**no se indica la polaridad**) para que ocurran sendas reacciones electroquímicas.

Experimento (B):

-Se introduce una solución de KNO_3 , cristales de KI y unas gotas de indicador fenolftaleína.

-Se conecta una pila de 3V (**no se indica la polaridad**) para que ocurran sendas reacciones electroquímicas.

Experimento (C):

-Se introduce una solución de H_2SO_4 0.1M, cristales de sulfato de anilina.

-Se conecta una pila de 3V (**no se indica la polaridad**) para que ocurran sendas reacciones electroquímicas.

Experimento (D):

-Se introduce una solución de KNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10 mF.

-Se conecta una pila de 3V (**no se indica la polaridad**) para que ocurran sendas reacciones electroquímicas.

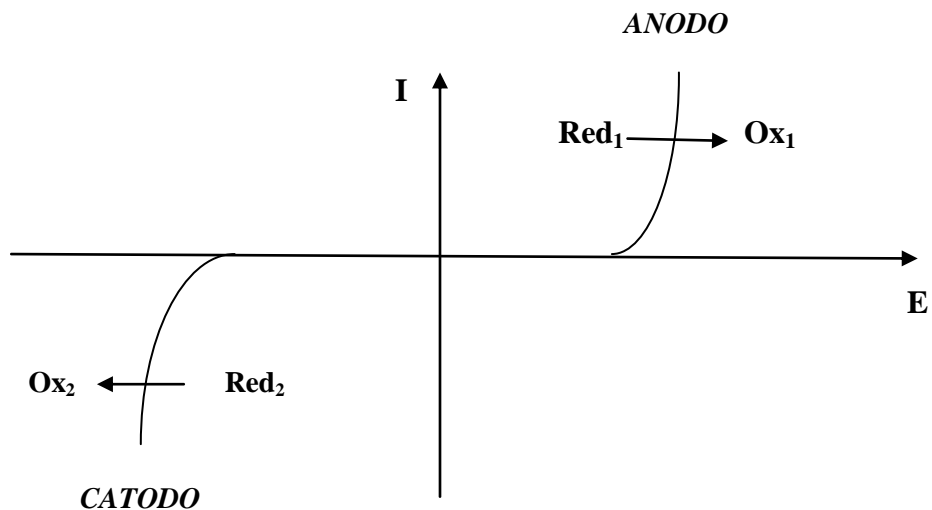
En todos los experimentos anotar los cambios de coloración en la interfase, la evolución de gases, la aparición de fases condensadas, etc. y anotarlas en una tabla.

Procesamiento de datos

- 1.0 Con base en la información encontrada en la literatura, deducir la función electroquímica de cada electrodo: **ANODO o CATODO** para cada experimento. Para ello anotar la reacción de transferencia de carga interfacial que ocurre:

<i>Experimento</i>		<i>Reacción electroquímica</i>
(A)	(E1)	
	(E2)	
(B)	(E1)	
	(E2)	
(C)	(E1)	
	(E2)	
(D)	(E1)	
	(E2)	

- 2.0 Escribir en sendos diagramas I/E las reacciones electroquímicas que ocurren en cada interfase para cada experimento:



Bibliografía de apoyo:

- 1.0 G. Charlot, Mme. J. Badoz-Lambling, B. Trémillon,
“Las Reacciones Electroquímicas”
Toray- Masson, S.A. Barcelona.
1969.
- 2.0 J. Alpízar, F. Albertus, A. Llerena,
“Fundamentos de los Métodos Electroquímicos de Análisis”
Universidad de La Habana. Facultad de Química Analítica.
Ediciones Enspes. Cuba.
1980
- 3.0 P. Sánchez Batanero.
“Química Electroanalítica. Fundamentos y Aplicaciones.
Editorial Alhambra. España.
1981.
- 4.0 C. Rochaix
“Électrochimie. Thermodynamique-Cinétique”
Éditions Nathan. France.
1996.
- 5.0 Basil H. Vassos, Galen W. Ewing.
Limusa, Noriega Editores. México.
1998.
- 6.0 B. Trémillon,
“Électrochimie Analytique et Réactions en Solution”
Tome 2.
Masson, Paris, Milan, Barcelone.
1993.
- 7.0 Herbert W. Roesky
“La Chimica in miniatura. Fare esperimenti con piccole quantità”
Zanichelli Editore S.P.A. Bologna, Italia.
2002.
- 7.0 A. Baeza
<http://depa.fquim.unam.mx/amycd>
Química Analítica Instrumental I.

Artículo_Polímeros Conductores (PDF)

QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL I.

2009-II

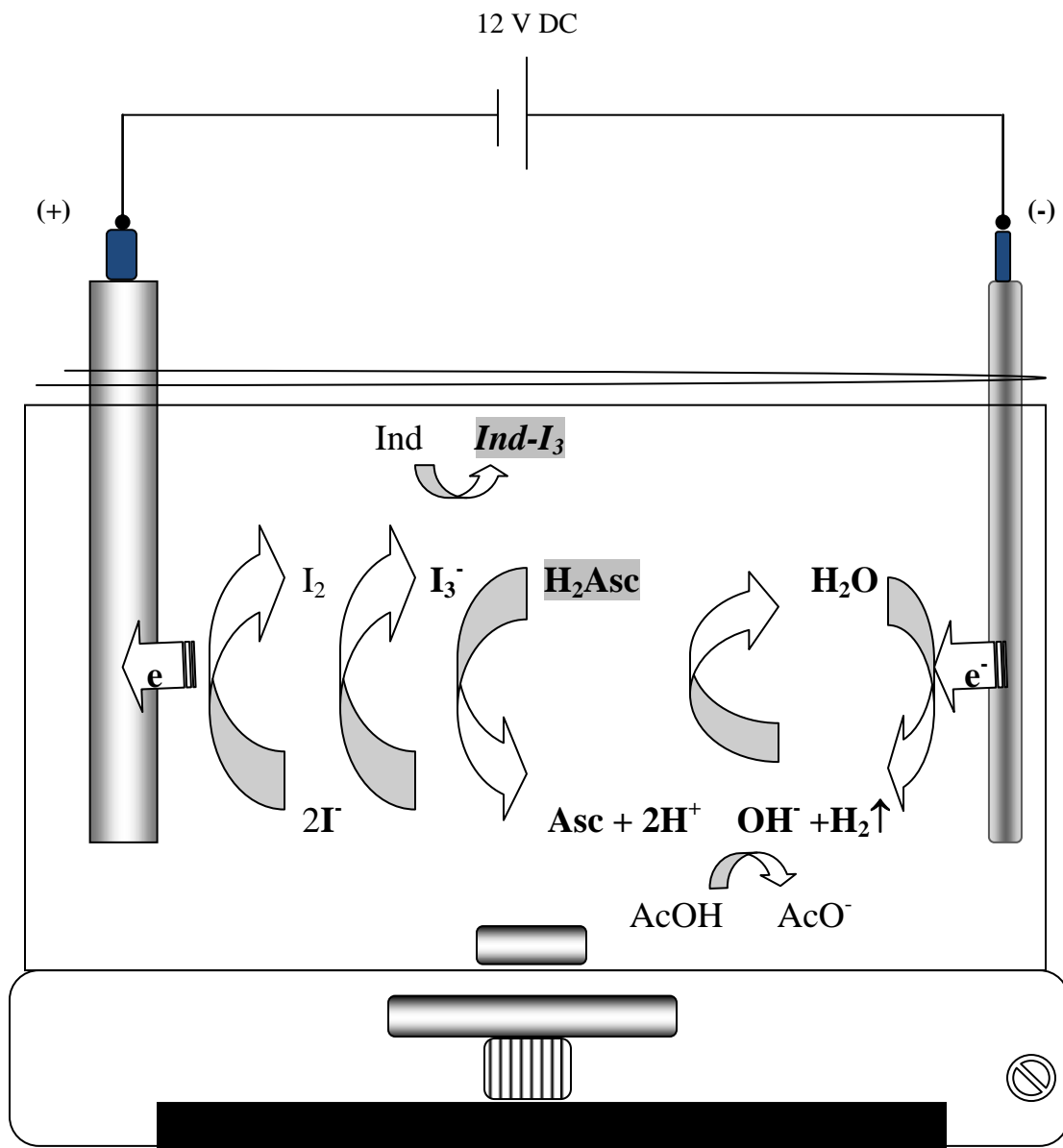
Experiencia de cátedra:

Reacciones electroquímicas a microescala total I: *Coulombimetría. Microtitulación redox con detección del t_{vir} .*

Dr. Alejandro Baeza

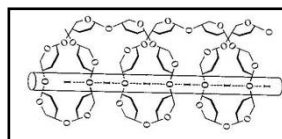
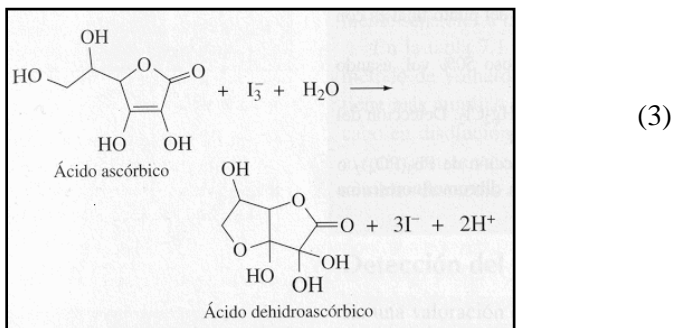
Planteamiento del sistema en estudio

Se electrogenera yodo, en condiciones convectivas y por imposición de potencial directo, en medio yodurado el cual se aprovecha para titular ácido ascórbico directamente en jugo de algún cítrico. La serie de reacciones que ocurren al imponer un pulso de potencial son las siguientes:



La reacción de electro-oxidación del yoduro en exceso (1) es la reacción que desencadena el mecanismo completo del electroanálisis hasta la reacción de monitoreo (4) visual del fin de reacción de titulación (3):

ANODO (mecanismo E_rC_rC_r):



El principio de la cuantificación está basado en el hecho de que la reacción (1) es *electroquímicamente rápida*, las reacciones químicas (2-3) acopladas a la reacción (1) son de *cinética química rápida* y la agitación vigorosa constante garantiza que la transferencia de masa se efectúe bajo condiciones difusivas convectivas rápidas. Al potencial constante aplicado y en presencia de electrolito soporte inerte (KNO₃ 0.1 mol/L) la corriente de electrólisis es prácticamente constante y faradaica.

En tales condiciones se cumplen las leyes de Faraday directamente:

$$Q = nFN = It$$

Donde:

Q = carga en coulombios [C]

n = mol de electrones

F = constante de Faraday *Escriba aquí la ecuación.* 96 485 C

N = mol electrolizada

I = intensidad de corriente de electrólisis en amperios [A]

t = tiempo de electrólisis [s]

La cuantificación se basa en determinar el tiempo de electrólisis al vire del indicador en soluciones estándar, t_s , y para una muestra, t_x , y comparar:

$$Q = nFN_x = It_x$$

$$Q = nFN_s = It_s$$

$$\frac{N_x}{t_x} = \frac{N_s}{t_s}$$

$$N_x = \left(\frac{N_s}{t_s} \right) t_x$$

Operaciones analíticas a realizar:

Análisis del estándar

- 1.0 En una celda de 10 mL de capacidad introducir 5 mL de H₂O y cristales en exceso de KNO₃ y KI. Agregar una gota (≈ 50 μL) de ácido acético concentrado (F = 17). Disolver.
- 2.0 Agregar 0.1 mL de ácido ascórbico 0.1 mol/L y una gota de indicador de almidón. Mezclar.
- 3.0 Introducir los electrodos de acero inoxidable.
- 4.0 Bajo microagitación magnética constante conectar los electrodos al eliminador de baterías de 12 V DC. En el momento de conectar los electrodos tomar el tiempo hasta el vire del indicador.

Análisis de la muestra

- 5.0 En una celda de 10 mL de capacidad introducir 5 mL de H₂O y cristales en exceso de KNO₃ y KI. Agregar una gota (≈ 50 μL) de ácido acético concentrado (F = 17). Disolver.
- 6.0 Agregar 1 mL de jugo de limón y una gota de indicador de almidón. Mezclar.
- 7.0 Introducir los electrodos de acero inoxidable.

- 8.0 Bajo microagitación magnética constante conectar los electrodos al eliminador de baterías de 12 V DC. En el momento de conectar los electrodos tomar el tiempo hasta el vire del indicador. Repetir con diferente volumen de muestra de ser necesario.

Procesamiento de datos e información adicional.

- 1.0 Escribir las reacciones electroquímicas y químicas acopladas que ocurren en el cátodo.
- 2.0 Explicar porqué es en este caso no es necesario separar al electrodo auxiliar por medio de una membrana porosa.
- 3.0 Adicionalmente se realizaron los siguientes experimentos con disoluciones estándar:

m [mg]	t [s]
Ác. Asc	de vire
0.190	73.6
0.380	149.3
0.570	245.6
0.759	325.4

Elaborar la curva de calibración $t = f(m)$ y efectuar un análisis de regresión lineal. Determinar la corriente de electrólisis utilizada.

- 4.0 En una tabla verter los datos de tiempo de vire de sendos experimentos realizados
- 5.0 Determinar el contenido de ácido ascórbico en mg/mL de la muestra.
-

QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL I.

2007-I

Experiencia de cátedra:

Reacciones electroquímicas a microescala total II: *Cronoamperometría de pulso de potencial con Micropolarógrafo de Mínima Instrumentación, MIMP.*

Dr. Alejandro Baeza

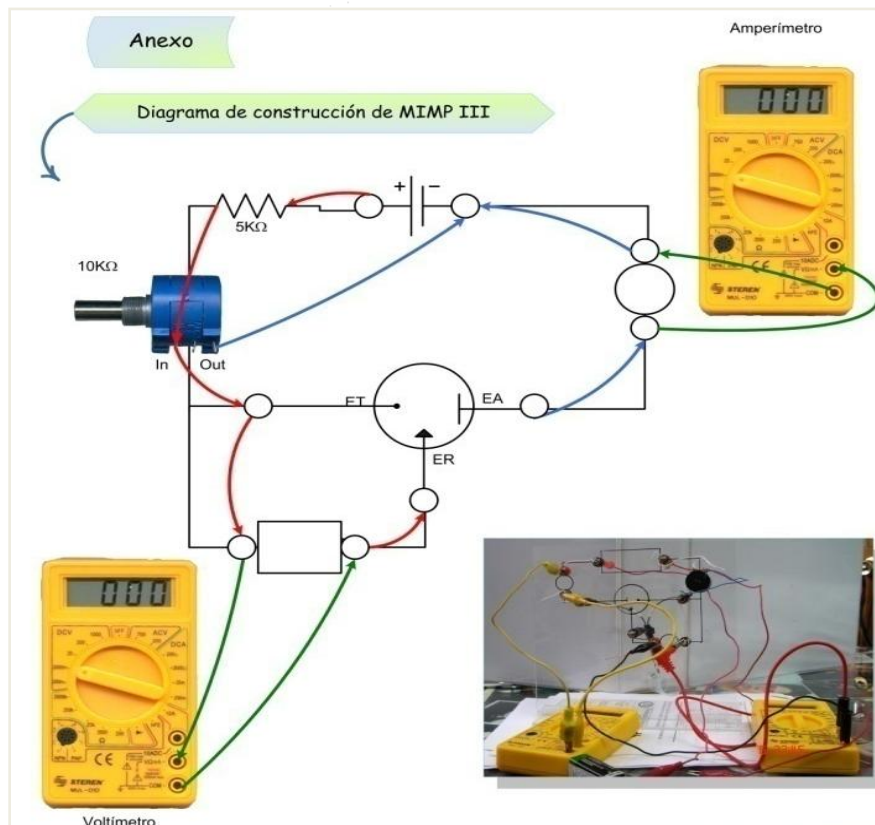
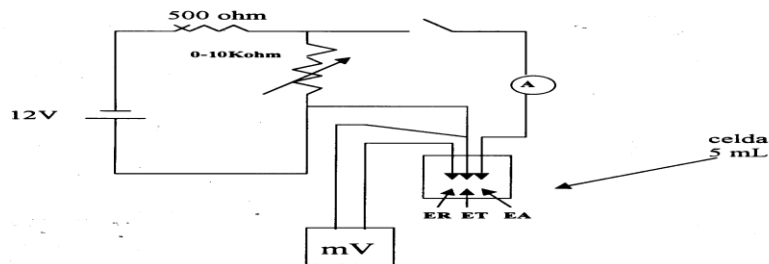
Planteamiento del sistema experimental.

Se forma un circuito eléctrico mínimo de acuerdo al siguiente diagrama:

F. Q. UNAM

Alejandro Baeza

**MINIMAL INSTRUMENTATION MICRO
POLAROGRAPH
"MIMP"**



Con este circuito se impone un **programa de perturbación** con pulsos de potencial impuesto, E_{imp} , durante un tiempo fijo, consecuentemente se obtiene un *cronoamperograma* como **patrón de respuesta** y de él se toma la lectura de corriente, I_{dif} a un tiempo de muestreo fijo (τ). El procesamiento de datos consiste en graficar el valor de $(I_{dif})_{\tau} = f(E_{imp})$ para obtener una curva *intensidad-potencial*, I/E , o *voltamperograma*⁽¹⁾:

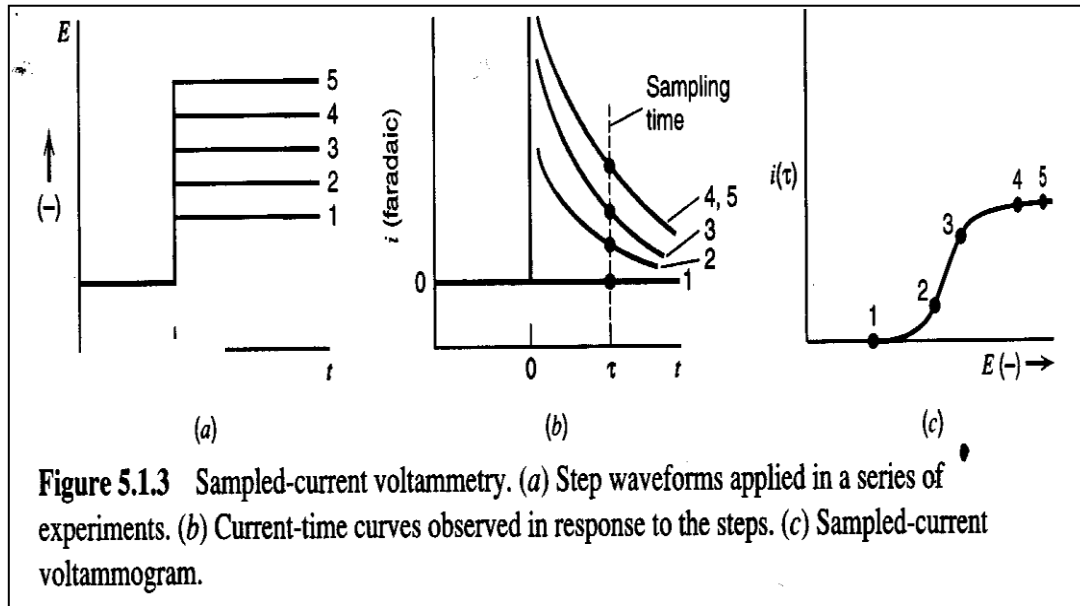
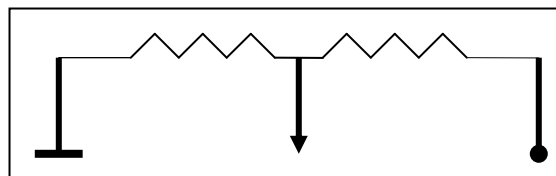


Figure 5.1.3 Sampled-current voltammetry. (a) Step waveforms applied in a series of experiments. (b) Current-time curves observed in response to the steps. (c) Sampled-current voltammogram.

Experiencias propuestas:

1.0 Aplicar el programa de perturbación a los siguientes sistemas:

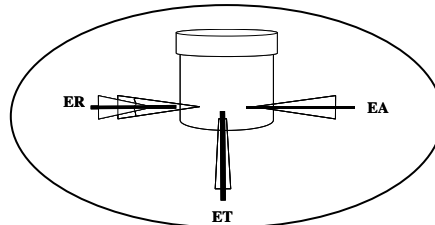
a) **Resistencia ideal de valor R_{Ohm} de una celda ficticia:**



en un intervalo de $-0.5V < V_{apl.} < 0.5 V$, medir la respuesta a un $\tau = 5 s$.

b) **H₂O con los siguientes electrodos:**

ET: Pt o C; ER: Cu|KNO₃ 0.1M|| o Ag^o|AgCl↓ KNO₃ 0.1M||;
EA: C o acero inoxidable.



en un intervalo de $-1.5V < V_{apl.} < 1.5 V$, medir la respuesta a un $\tau = 15 s$.
Repetir en presencia de KNO₃ 0.1M (ES).

c) **disolución de hexacianoferratos de Fe(III) y Fe(II) 0.01M c/u en ES** con la celda anterior en un intervalo de $-1.0 V < V_{apl.} < 1.0 V$, medir la pregunta a un $\tau = 15 s$.

PREGUNTAS:

- 1.0 Efectuar las gráficas de los voltamperogramas obtenidos.
- 2.0 Identificar la intensidad de corriente capacitiva y faradaica. Determinar R_{Ohm} .
- 3.0 Escribir las reacciones electroquímicas ocurridas.
- 4.0 Determinar el $E_{1/2}$ del par Fe(III)/Fe(II).
- 5.0 Determinar el valor de D_0 del Fe(II) y del Fe(III) con la ecuación de

Cottrell:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Considerar el diámetro del microelectrodo igual $d= 1mm$.

Bibliografía de apoyo:

- 1) **Rick. D. Lafleur, Jan. C. C. Myland and Keith B. Oldham**
Electroanalysis 2(1990)223-228.
- 2) **A. J Bard, and L. Faulkner.** “Electrochemical Methods”. 2nd Ed. Wiley. 2001.
- 3) **Adrián de Santiago.** “Miniaturización, diseño y caracterización de metodologías electroanalíticas y ópticas para el área de Química Farmacéutico Biológica.” Tesis de Lic. en QFB. Asesor A. Baeza. Facultad de Química. UNAM. 2002.
- 4) **Mariana Muñoz.** “Diseño y caracterización de una microcelda de detección enzimática de glucosa oxidasa para la determinación de glucosa”. Tesis de Lic. en QA. Asesor A. Baeza. Facultad de Química. UNAM. 2003.
- 5) **Carlos Reyna.** “Separación electrolítica de Ni y Cd en baterías de desecho con monitoreo electroanalítico utilizando micropolarógrafo de mínima instrumentación, MIMP.” Tesis de Lic. en Q. Asesor A. Baeza. Facultad de Química. UNAM. Junio de 2006.
- 6) **Jannu Casanova.** “Estudio Integral del cloro en desinfectantes hospitalarios”. Tesis de Lic. en Q. Asesor A. Baeza. Facultad de Química. UNAM. Julio de 2006.

Experiencia de cátedra. FQ. UNAM
Alejandro Baeza. 2006.

QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL I.

Experiencia de cátedra: Voltamperometría lineal. (Videograbación).

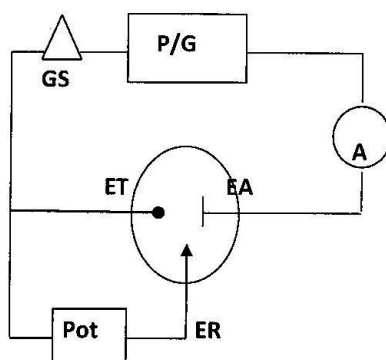
Dr. Alejandro Baeza, Q. Arturo García.

Planteamiento del experimento en estudio

Obtener las curvas I/E, voltamperogramas, al aplicar un programa de perturbación lineal sobre una disolución de KI y con un sistema de 3 electrodos para estudiar las reacciones de electrooxidación del yoduro en medio ácido. Mostrar la influencia del régimen convectivo y de la concentración.

Metodología experimental:

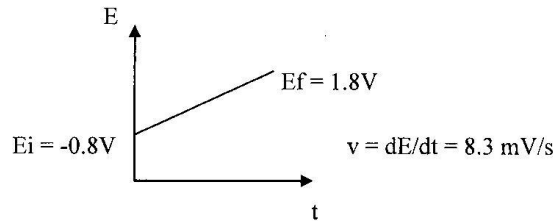
- a) Sistema de tres electrodos: Se utiliza en siguiente arreglo instrumental:



Donde:

- P/G: Potencionstato/Galvanostato: Impone de manera constante un potencial o una corriente constante entre el electrodo de trabajo **ET** y el electrodo auxiliar **EA**.
- GS: Generador de señales. Determina la forma en que llegara al electrodo de trabajo ET el potencial o la corriente impuesta (*en pulsos o en barrido, directo, inverso, etc.*).
- A: Amperímetro. Mide la corriente en el circuito electrolítico. Se mide con respecto al electrodo de ET.
- Pot: Potenciómetro. Mide el potencial del electrodo de trabajo ET con respecto a un electrodo de referencia **ER**.

- b) **Programa de Perturbación:** Se aplica una imposición lineal de potencial (barrido lineal de potencial (*voltamperometría lineal*), de acuerdo al siguiente programa:



- c) La captura y el procesamiento de datos (gráficas), es decir el *patrón de respuesta* se efectúa por medio de una interfase analógico/digital, A/D, RS232, y un programa comercial *Voltmaster 1*. El patrón de respuesta o voltamperograma puede también obtenerse por graficación directa en un graficador lineal o un XY.

Resultados

- a) Dominio de electroactividad. Se impone el programa de perturbación a 5 mL de ácido sulfúrico 0.1 mol/L después de 3 minutos de burbujeo de nitrógeno. Se obtiene el voltamperograma lineal de la gráfica 1:

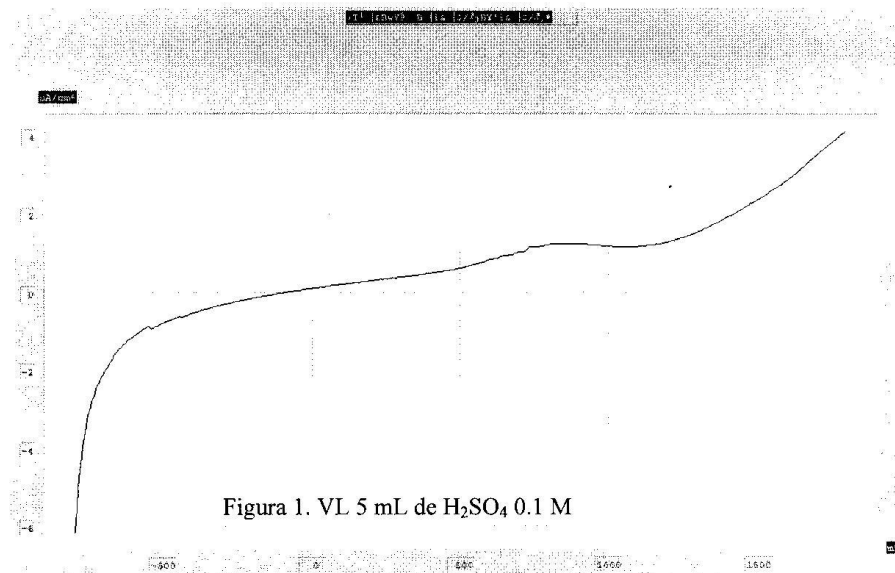
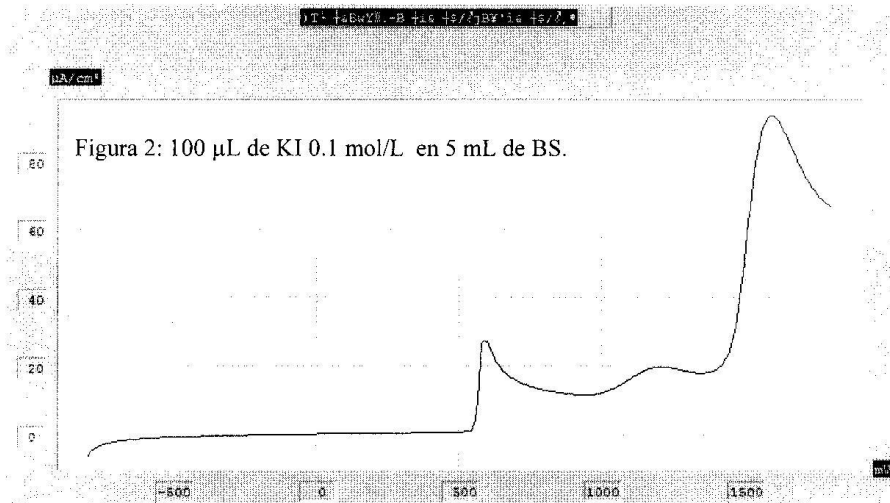
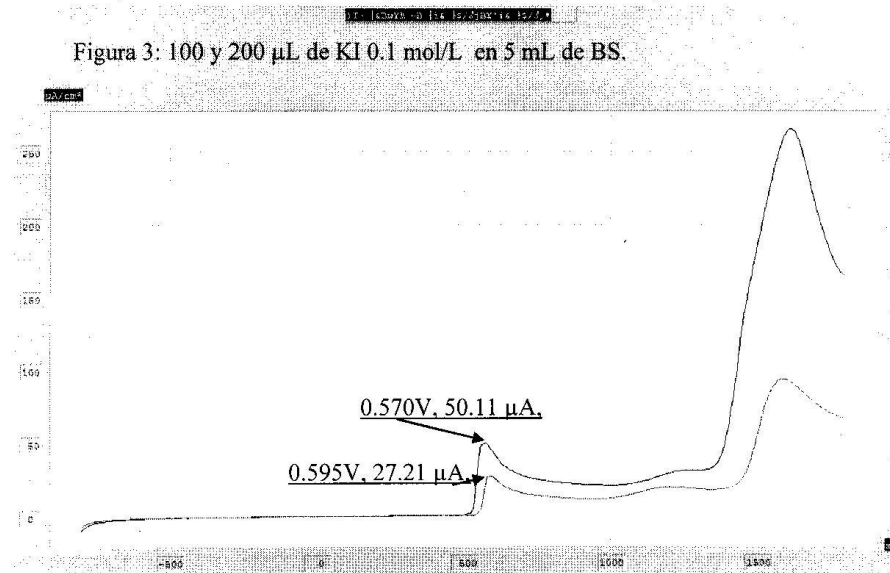


Figura 1. VL 5 mL de H_2SO_4 0.1 M

- b) Electrooxidación del yoduro. La figura 2 muestra el VL después de adicionar 100 μL de KI 0.1 mol/L y burbujeo de nitrógeno para homogeneizar:

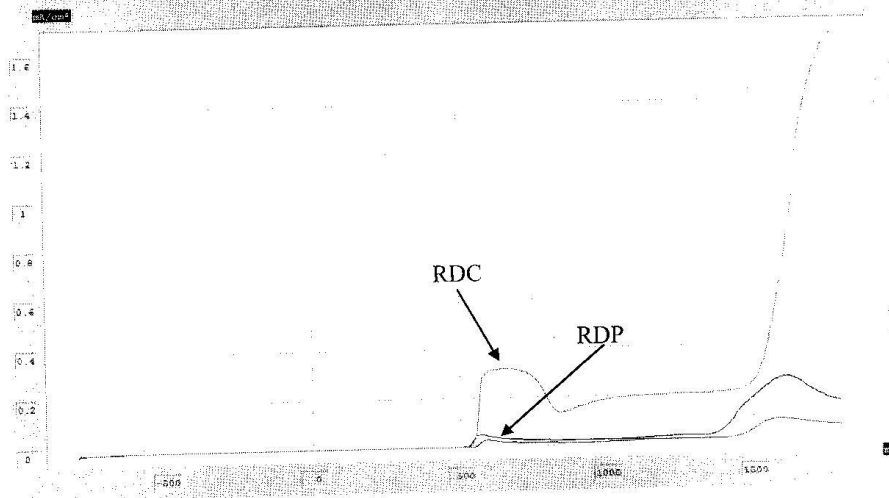


- c) Efecto de la concentración: La figura 3 muestra los VLs después de adicional 100 y 200 μL de KI 0.1 mol/L y burbujeo de nitrógeno para homogeneizar:

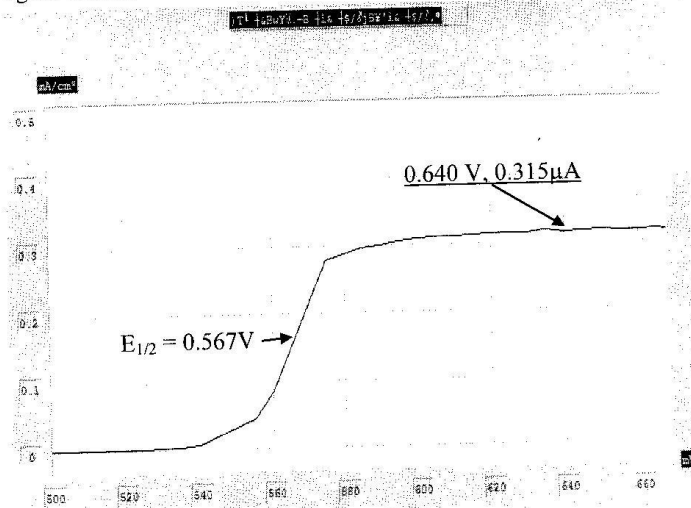


- d) Efecto del régimen difusivo: Se trazó para la adición de 200 μL el VL bajo el mismo programa de perturbación pero con el electrodo a una velocidad de giro de 1000 rpm. La figura 3 muestra los VLs en régimen de difusión pura (sin agitar) y en régimen de difusión convectiva:

Figura 3: efecto del régimen hidrodinámico en la electrooxidación del yoduro



La figura 4 muestra un acercamiento de la onda de oxidación del yoduro:



C

Respuestas breves:

1.0 Indicar a qué reacciones electroquímicas corresponden los límites de electroactividad.

La barrera catódica está dada por la electroreducción del H^+ y la anódica por la electrooxidación del agua en medio ácido ⁽¹⁾:

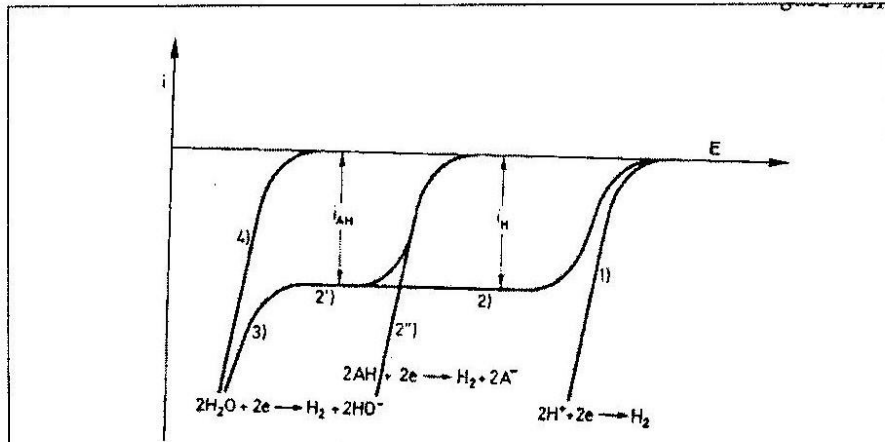


FIG. 3.21. Curvas intensidad-potencial de reducción de los iones hidrógeno: (1) reducción de una disolución de ácido fuerte concentrada; (2) reducción de una disolución de ácido fuerte diluida; (3) reducción del H_2O ; (4) reducción de H_2O en medio básico fuerte concentrada; (2)' reducción de una disolución de ácido débil AH diluida; (2)'' reducción de una disolución de ácido débil AH concentrado.

CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL IRREVERSIBLES DEL SISTEMA DEL OXIGENO

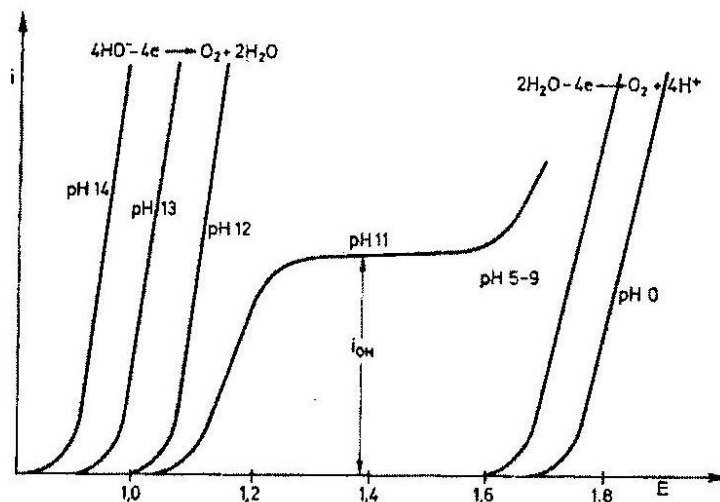
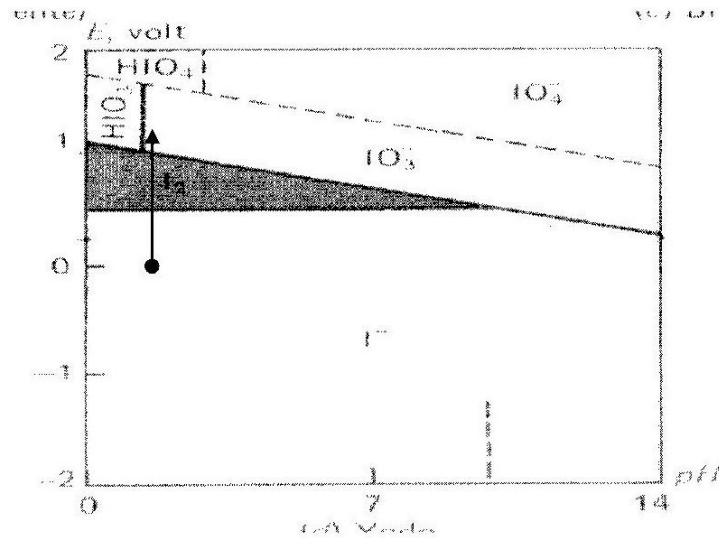


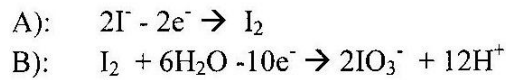
FIG. 4.12. Curvas intensidad-potencial irreversibles de oxidación de los iones OH^- y del H_2O .

2.0 Indicar a qué reacciones corresponden las señales de electrooxidación del yoduro en medio ácido.

De acuerdo a las propiedades termodinámicas de los pares redox del yodo⁽³⁾:



Se observa que en medio el yoduro se puede oxidar en dos etapas por lo que las señales de electrooxidación pueden asociarse a sendas reacciones:



3.0 Escribir la ecuación que relaciona la corriente de pico anódico en RDP con la concentración en solución y corroborar la linealidad con la concentración para la primera electrooxidación del I⁻.

De acuerdo a la literatura⁽³⁾ en RDP para un electrodo en forma de disco la resolución de las ecuaciones diferenciales de las Leyes de Fick llevan a la ecuación de Randles y Ševičík a 25°C:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_o$$

Para:

- i_p = intensidad de corriente de pico [A]
- n = número de electrones intercambiados
- A = área del electrodo [cm²]
- D = coeficiente de difusión [cm²/s]
- v = velocidad de barrido de potencial [V/s]
- C_o = concentración en solución de la especie electroactiva [mol/cm³]

Si se mantiene la velocidad de barrido constante, entonces se cumple una proporcionalidad lineal de la corriente de pico con la concentración del yoduro en solución:

Para la primera electrooxidación: $I_{p1} = 2KCo =$

Para la segunda electrooxidación: $I_{p2} = 10K(1/2)Co$

La relación entre ambas es $(I_{p2}/I_{p1}) = 5/2 = 2.5$. Experimentalmente se encuentra un valor de $(I_{p2}/I_{p1}) = 2.6$.

- 4.0 Si el diámetro del disco de C utilizado es 0.3 cm, determinar el coeficiente de difusión del I^- a la velocidad de barrido utilizada.

Para el experimento de la figura 2, la concentración del KI en la celda es 2 mM, es decir 2×10^{-3} mol/L 2×10^{-6} mol/cm³. Entonces:

$Co = 2 \times 10^{-6}$ mol/cm³

$A = \pi r^2 = 0.07$ cm².

$n = 2$

$v = 500$ mV/min = 0.0083 V/s

$I_p = 21.27 \times 10^{-6}$ A

Sustituyendo en la ecuación de Randles y Ševčík: para el ión yoduro, I^- , se obtiene un valor de $D_0 = 5.3 \times 10^{-6}$ cm²/s. Puede compararse el resultado obtenido con valores reportados en la literatura para otros iones

TABLA DE LAS CONSTANTES DE DIFUSIÓN DE DIFERENTES IONES (A DILUCIÓN INFINITA Y 25° C)

Iones	D_0 (cm ² /seg)
H+	9.34.10 ⁻⁴
Li+	1.04 »
K+	1.98 »
Na+	1.35 »
Cs+	2.11 »
Tl+	2.00 »
Pb ²⁺	0.98 »
Cd ²⁺	0.72 »
Zn ²⁺	0.72 »
Cu ²⁺	0.72 »
Ni ²⁺	0.69 »
HO ⁻	5.23 »
Cl ⁻	2.03 »
NO ₂ ⁻	1.92 »
CH ₃ CO ₂ ⁻	1.09 »
IO ₃ ⁻	1.09 »
BrO ₃ ⁻	1.44 »
SO ₄ ²⁻	1.08 »
CrO ₄ ²⁻	1.07 »
Fe(CN) ₆ ³⁻	0.89 »
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.74 »

(Según I. M. KOLTHOFF y J. J. LANGANE, Polarography, Interscience, Nueva York, 1952.)

- 5.0 Escribir la ecuación que relaciona la corriente de pico anódico en RDC con la concentración en solución para la primera electrooxidación del I^- .

De acuerdo a la literatura⁽³⁾ en RDC para un electrodo en forma de disco la resolución de las ecuaciones diferenciales de las Leyes de Fick llevan a la ecuación de LEVICH a 25°C:

$$i_{lim} = 0.62nFAD\omega^{2/3}\nu^{-1/6}C_0$$

- i_p = intensidad de corriente de pico [A]
- n = número de electrones intercambiados
- F = constante de Faraday 96500 C/mol
- A = área del electrodo [cm²]
- D = coeficiente de difusión [cm²/s]
- ω = velocidad de giro del electrodo [rpm]
- ν = viscosidad cinemática del agua cm²/s
- C_0 = concentración en solución de la especie electroactiva [mol/cm³]

Si la velocidad de giro es constante, $i_{lim} = nKCo$.

- 6.0 Escribir la ecuación de la curva I/E en RDC si se asume el sistema cinéticamente rápido.

De acuerdo a la literatura para una reacción de electrooxidación, $2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$, de cinética rápida, la ecuación I/E en RDC:

