

QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL I.

Experiencia de cátedra: Voltamperometría lineal. (Videograbación).

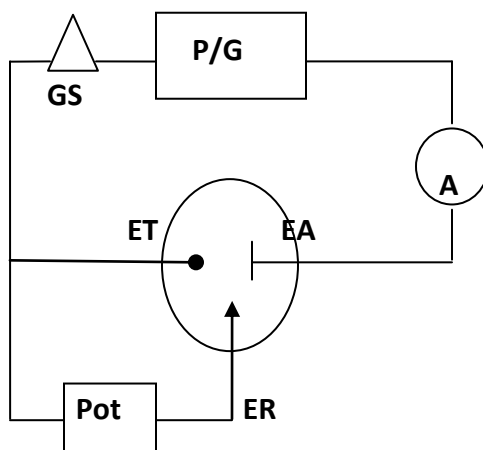
Dr. Alejandro Baeza, Q. Arturo García.

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:

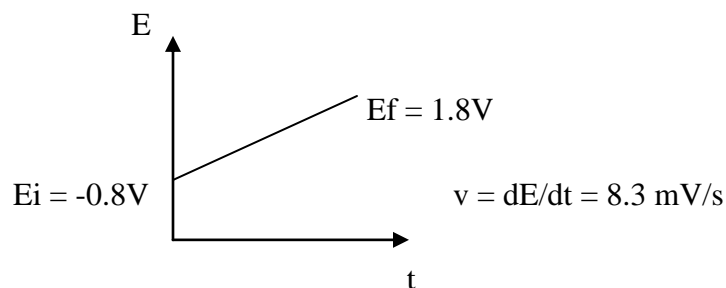
P/G: Potenciostato/Galvanostato: Impone de manera constante un potencial o una corriente constante entre el electrodo de trabajo **ET** y el electrodo auxiliar **EA**.

GS: Generador de señales. Determina la forma en que llegará 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**.

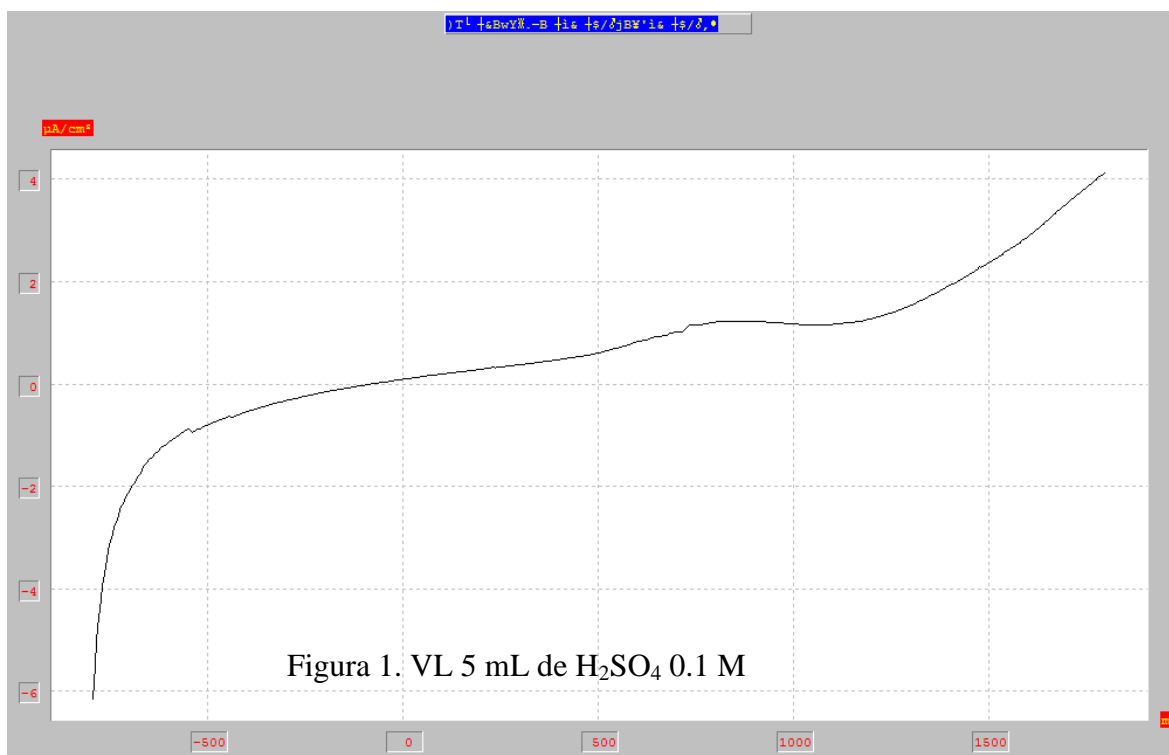
- b) **Programa de Perturbación:** Se aplica una imposición lineal de potencial (barrido lineal de potencial (*voltamperometría lineal*), de acuerdo al siguiente programa:



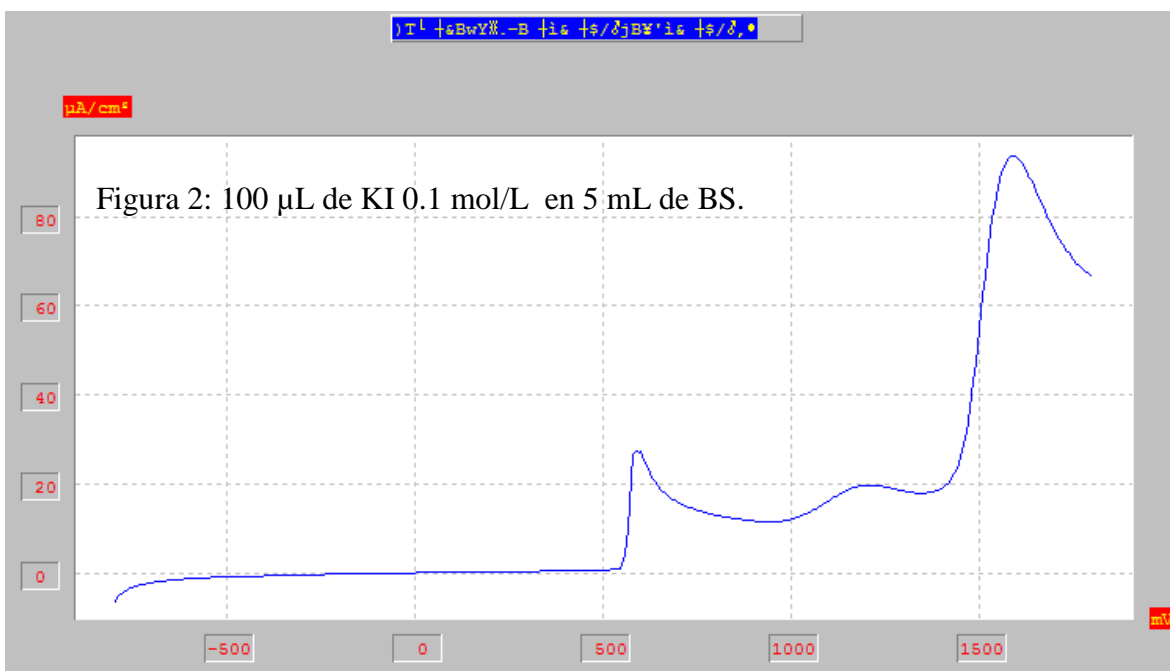
- c) La captura y el procesamiento de datos (gráficos), es decir el *patrón de respuesta* se efectúa por medio de una interfase analógico/digital, A/D, RS232, y un programa comercial *Voltmaster 1*. El patrón de respuesta o voltamperograma puede también obtenerse por graficación directa en un graficador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

Resultados

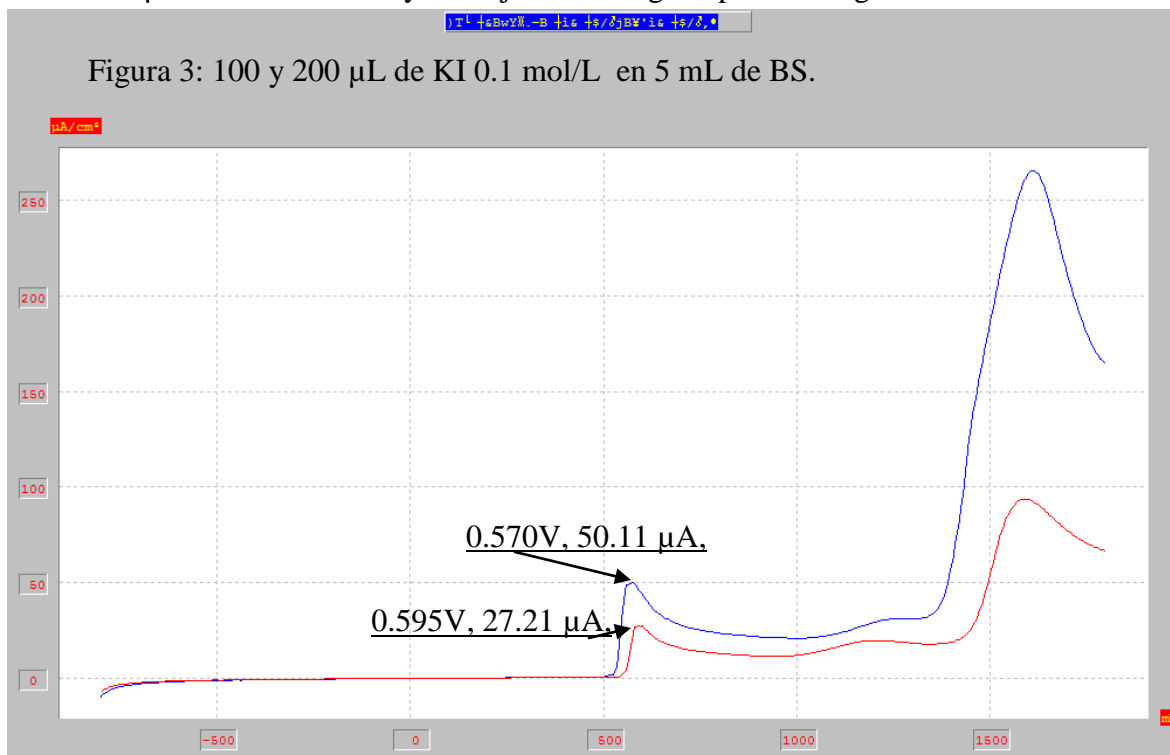
- a) Dominio de electroactividad. Se impone el programa de perturbación a 5 mL de ácido sulfúrico 0.1 mol/L después de 3 minutos de burbujeo de nitrógeno. Se obtiene el voltamperograma lineal de la gráfica 1:



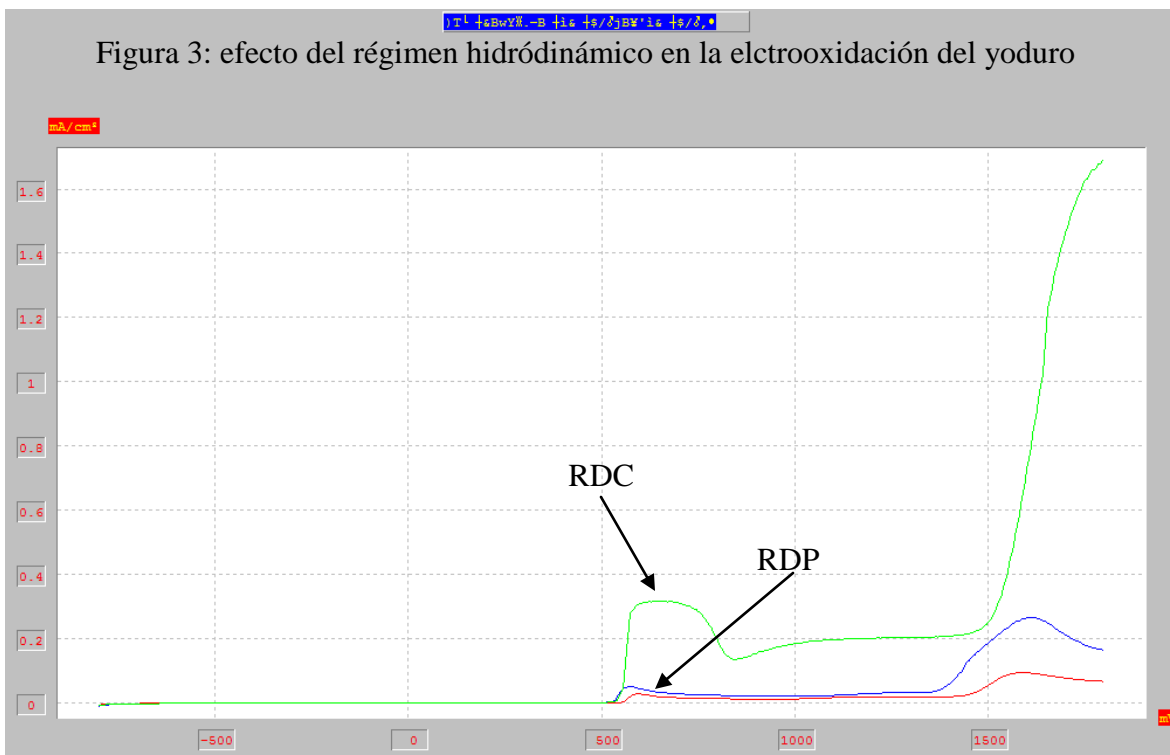
- b) Electrooxidación del yoduro. La figura 2 muestra el VL después de adicionar 100 μL de KI 0.1 mol/L y burbujeo de nitrógeno para homogeneizar:



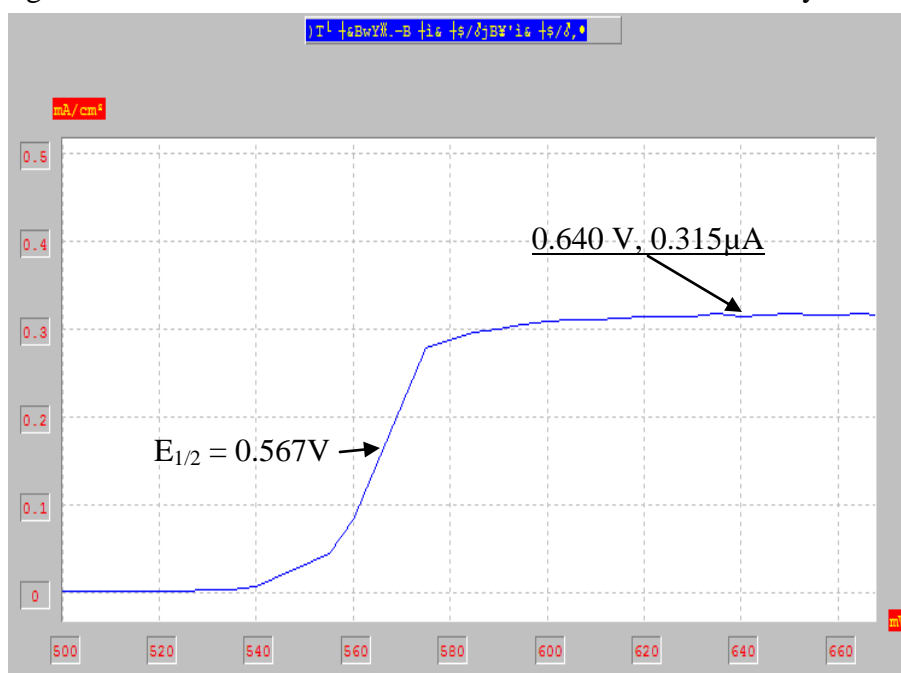
- c) Efecto de la concentración: La figura 3 muestra los VLs después de adicional 100 y 200 μL de KI 0.1 mol/L y burbujeo de nitrógeno para homogeneizar:



- 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:



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



Preguntas

- 1.0 Indicar a qué reacciones electroquímicas corresponden los límites de electroactividad.
- 2.0 Indicar a qué reacciones corresponden las señales de electrooxidación del yoduro en medio ácido.
- 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⁻.
- 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.
- 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⁻.
- 6.0 Escribir la ecuación de la curva I/E en RDC si se asume el sistema cinéticamente rápido.
- 7.0 Determinar el E° a partir del E_{1/2} del par I₂/I⁻ con respecto al ERAg y con respecto al ENH.

Bibliografía

- (1) P. Sanchez Batanero
"Química Electroanalítica. Fundamentos y Aplicaciones.
Alhambra Universidad. 1981.
- (2) Alejandro Baeza
<http://depa.fquim.unam.mx/amyd>
Química Analítica Instrumental I:
Presentación de Clase: Principios de electroquímica (1) (PDF)
Presentación de Clase: Principios de electroquímica (2) (PDF)
Presentación de Clase: Ecuación IE de Fe(III) (PDF)
Presentación de Clase: Cinética electródica (PDF)
- (3) Basil H. Vassos, Galen W. Ewing
"Electroquímica Analítica"
Limusa Norieda Editores. 1998.
- (4) G. Charlot, mme. J- Badoz-Lamblling, B. Trémillón
"Las reacciones electroquímicas"
Toray-Masson. S. A. Barcelona. 1969.

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⁾:

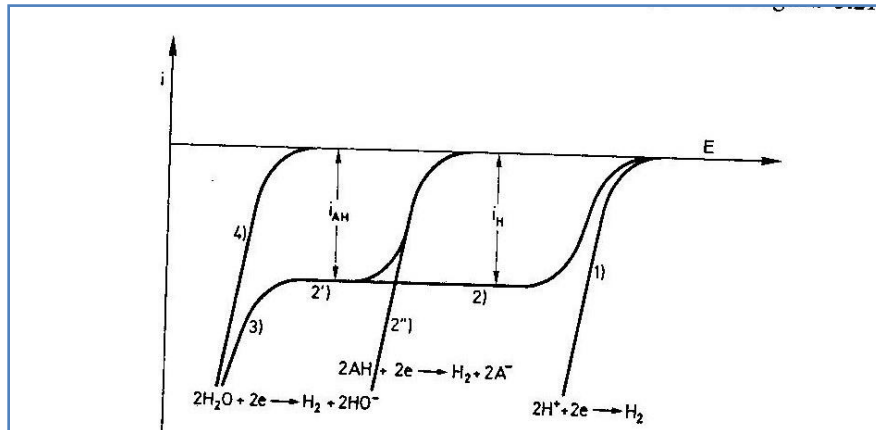


Fig. 3.21. Curvas intensidad-potencial de reducción de los iones hidrógeno: (1) reducción de una disolución de ácido fuerte concentrada; (2) reducción de una disolución de ácido fuerte diluida; (3) reducción del H_2O ; (4) reducción de H_2O en medio básico fuerte concentrada; (2') reducción de una disolución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

CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL IRREVERSIBLES DEL SISTEMA DEL OXIGENO

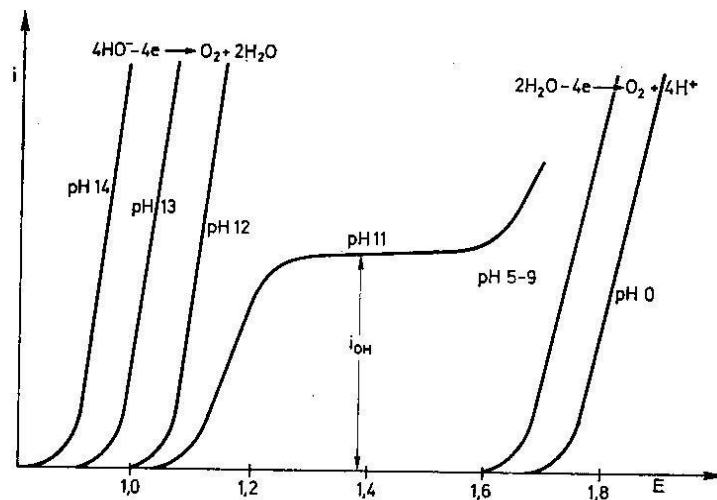
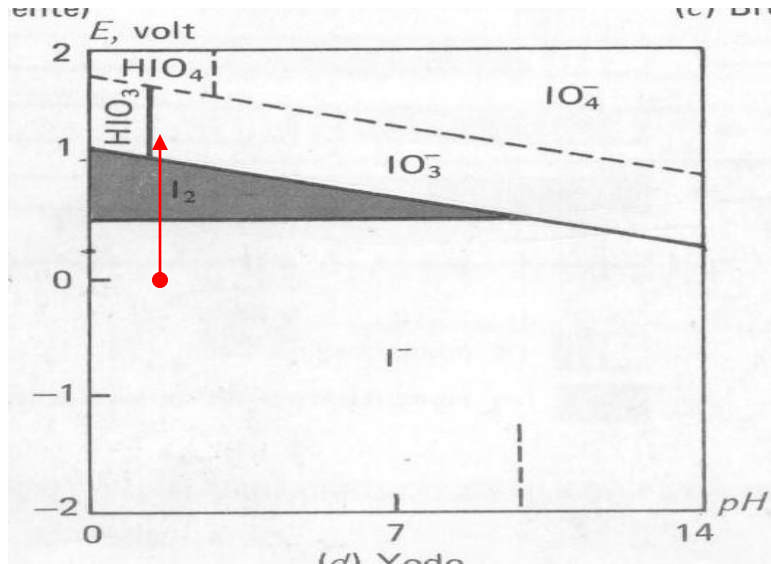


Fig. 4.12. Curvas intensidad-potencial irreversibles de oxidación de los iones OH^- y del H_2O ¹¹.

- 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:

- A): $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$
 B): $\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} - 10\text{e}^- \rightarrow 2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+$

- 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 Ševičik 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 [cm^2]
 D = coeficiente de difusión [cm^2/s]
 v = velocidad de barrido de potencial [V/s]
 C_o = concentración en solución de la especie electroactiva [mol/cm^3]

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 Ševićik: para el ión yoduro, I⁻, se obtiene un valor de $Do = 5.3 \times 10^{-3}$ 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	Do (cm ² /seg)
H ⁺	9,34,10 ⁻⁵
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 ₃ ⁻	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. LINGANE, 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 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 Ševčík a 25°C:

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

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
 Co = 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:

