

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO QUÍMICA ANALÍTICA
QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL I (MELEC-MEC)
SERIE DE EJERCICIOS: MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.

I.- Preguntas teóricas y conceptuales.

1.- Mencione la en qué consiste la perturbación y qué variable se mide como respuesta en cada una de las siguientes técnicas electroquímicas.

- Cronopotenciometría.
- Cronoamperometría.
- Coulombimetría.
- Electrogravimetría.
- Voltamperometría (lineal).

2.- ¿Cuándo se califica a una técnica como de macroelectrólisis? Cita algún ejemplo.

3.- ¿Cuándo se califica a una técnica como de microelectrólisis? Cita algún ejemplo.

4.- ¿Qué interpretación física tiene la constante de Faraday?

5.- Describa cómo se puede emplear un cronopotenciograma para:

- Caracterizar las especies presentes en una mezcla.
- Cuantificar los analitos en una mezcla.

6.- Suponga que se tiene una disolución de un reductor R cuyo potencial estándar de reducción es E° . Describa qué sucede con la corriente en un cronoamperograma en cada uno de los siguientes casos:

- Cuando el potencial aplicado es mucho menor que E° .
- Cuando el potencial aplicado es exactamente igual a E° .
- Cuando el potencial aplicado es mucho mayor que E° .

7.- ¿En qué consisten cada uno de los tres fenómenos de transporte de materia que se involucran en sistemas electroquímicos?

8.- ¿Por qué la difusión es el único (o principal) fenómeno de transporte del cual depende la corriente medida en cronoamperometría o voltamperometría?

9.- Sobre la ecuación de Cottrell:

- ¿Qué es lo que modela?

- b) ¿Qué variables intervienen?
- c) ¿En qué momento se alcanza una corriente límite?

10.- Describa la principal diferencia en un cronoamperograma obtenido en un sistema con agitación comparado con otro obtenido para un sistema con agitación y por qué ocurre.

11.- ¿Por qué no es recomendable muestrear la corriente en un cronoamperograma a tiempos muy breves?

12.- Escriba cómo se asignan los signos de la corriente faradaica en la convención que se usa en México.

13.- ¿A qué se le llama corriente residual y por qué a qué se debe?

14.- En un voltamperograma lineal, ¿Qué es una barrera y qué especies las imponen?

15.- ¿Qué es la ventana de electroactividad?

16.- Indique cómo identificar un sistema

- a) Reversible.
- b) Irreversible.
- c) Lento.

II.- Problemas numéricos.

1.- Una empresa dedicada al recubrimiento metálico elabora piezas de zinc a las cuales le coloca un chapado en oro. La cantidad de oro que debe de ser depositada en cada pieza es de 0.003 g. Para realizar el recubrimiento las piezas son sumergidas en una disolución de nitrato de oro (III) de concentración 0.5 mmol/L. Se aplica una corriente eléctrica de 0.8 A para hacer la deposición. El volumen total de la celda donde se hace la electrodeposición es de 50 L.

- a) Calcule el tiempo de la electrólisis para que cada pieza tenga el recubrimiento con la cantidad de oro correcta.
- b) Calcule la cantidad total de piezas que se pueden recubrir en una sola celda

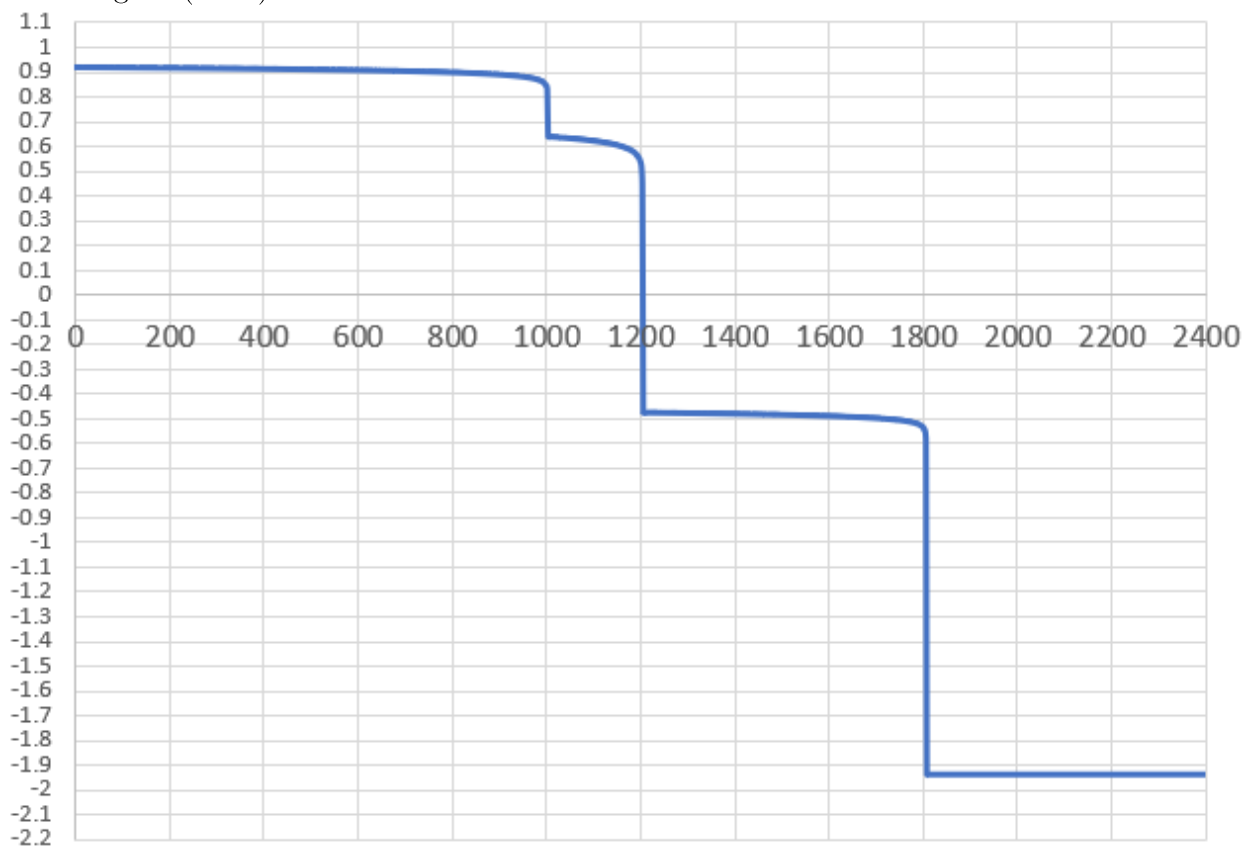
2.- Se propone eliminar plomo divalente del agua residual de una empresa para poderla desechar directamente en el drenaje sin mayor riesgo para la población. Un estudio reveló que la concentración de plomo es de 2.3 mmol/L. Si la empresa genera diariamente un promedio 12.8 L de aguas residuales:

- a) ¿Qué corriente se debe aplicar para que se pueda eliminar todo el plomo presente en las aguas residuales en un tiempo de 2 horas?

b) Al aplicar este método de limpieza, ¿Cuál es la masa de plomo que se puede obtener diariamente?

3.- Se recuperó un lixiviado de una mina de oro, después que se extrajo oro. Se sospecha que dicha disolución contiene aún cantidades apreciables de otros metales que pueden ser explotados, entre los cuales están plata, mercurio, hierro, cadmio, paladio y magnesio.

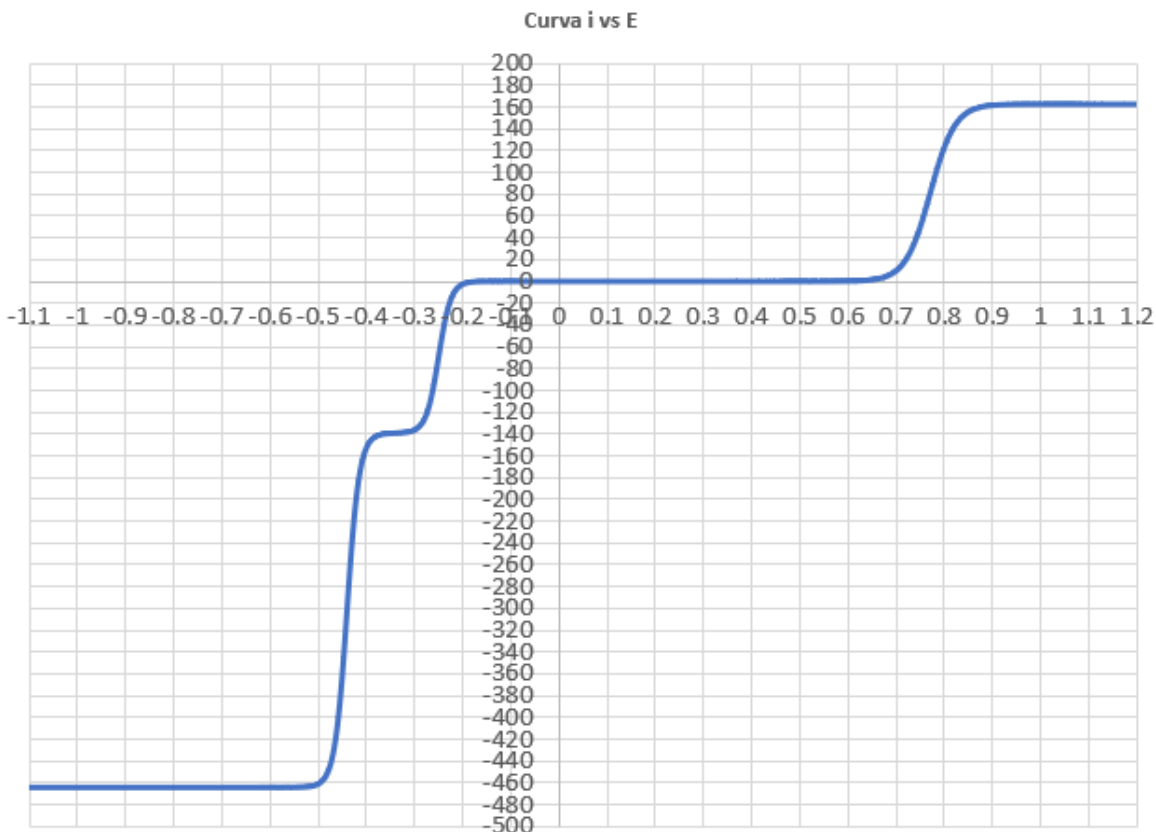
Para poder corroborar la presencia de estos metales se obtuvo el siguiente cronopotenciograma, para un volumen total de 780 mL de lixiviado y aplicando una corriente constante de 0.75 A. El potencial registrado se encuentra referenciado al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH).



Considerando esta información, responda:

- ¿Cuáles son los metales (en forma catiónica) que se encuentran en el lixiviado?
- Ordene a las especies presentes conforme se van electrodepositando.
- Calcule la concentración de todas las especies presentes.

4.- En el laboratorio se encontró una disolución colorida, pero se desconocía el reactivo que tenía disuelto. Se tomó una alícuota de la disolución y se agregó sulfato de hierro (II) sólido de manera que la concentración final de hierro fuera de 0.035 mol/L. La disolución se llevó a una celda electroquímica y se procedió a obtener una curva de *intensidad vs potencial*, empleando datos de cronoamperometría. La curva que se obtuvo fue la siguiente:

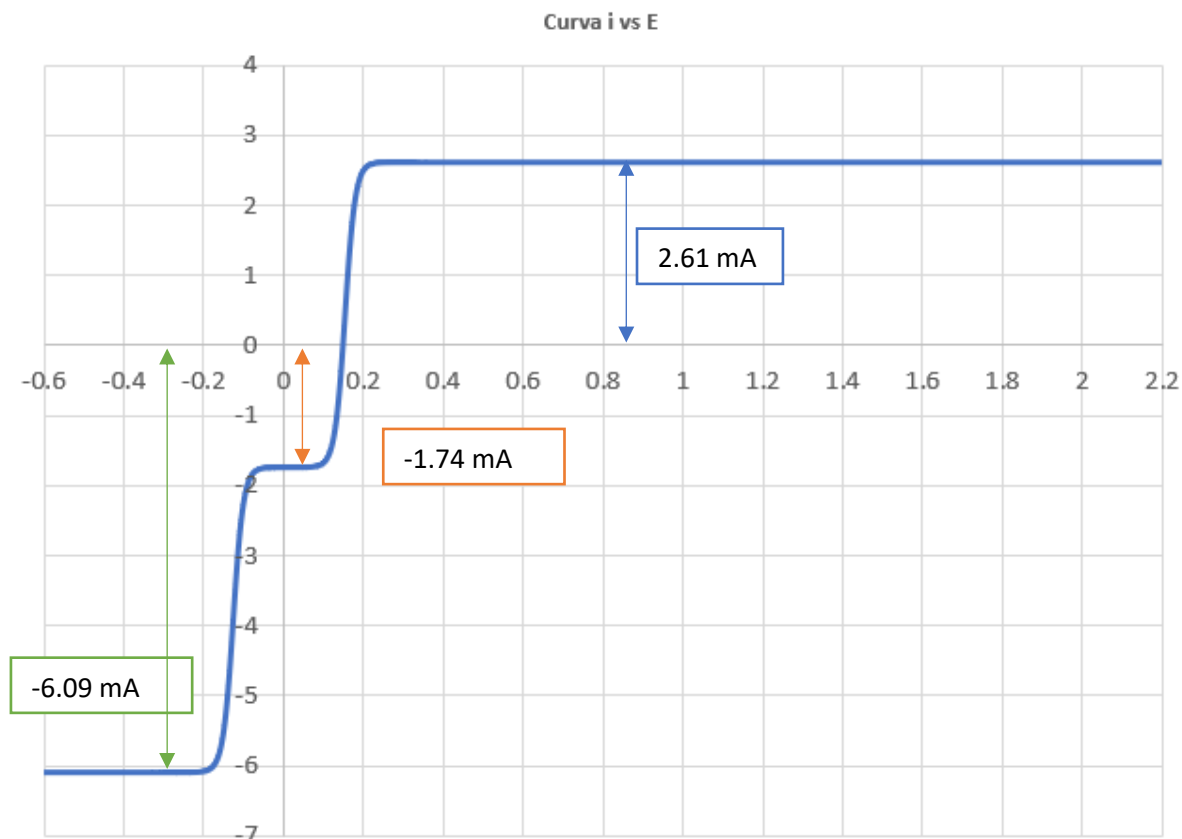


El potencial registrado se encuentra referenciado al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH). Trabajando con esta curva, responda:

- ¿Cuáles son las señales que corresponden a procesos electroquímicos del hierro?
- Ayudado en la tabla de potenciales redox disponible en la plataforma del curso, proponga cuál es la especie incógnita. Justifique brevemente.
- Suponiendo que tanto la especie incógnita como el catión divalente de hierro tienen la misma constante de difusión (k_D), calcule la concentración de la especie incógnita.

5.- (**Ejercicio de alta dificultad**) La siguiente curva de *intensidad vs potencial* se obtuvo para una disolución que contenía especies de estaño. Las corrientes están registradas en mA (miliamper). Se sabe que la concentración de estaño (II) es de 0.12 mol/L.

- Calcule la constante de difusión del estaño (II), k_D .
- ¿Qué otra especie de estaño está en la disolución? Calcule su concentración suponiendo que tiene la misma constante de difusión que el estaño (II).
- Bosqueje la curva que se obtendría (en el mismo intervalo de potenciales) si a la mezcla anterior se le agregara bromuro de sodio de forma que quedara en una concentración 0.05 mol/L y sabiendo que la constante de difusión de las especies de bromo es de 8 mA L/mol. Indique los valores de las corrientes límites para las especies de bromo.



6.- Traza los voltamperogramas que se obtendrían para la titulación de ferroceno, Fc (compuesto organometálico de hierro (II), con una disolución de cerio (IV). Considera los siguientes valores: $E^{\circ}(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.40 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.72 \text{ V}$. El sistema del ferroceno es rápido y reversible; el de cerio es irreversible.

a) Esboza también las gráficas de la curva de titulación en cada uno de los intervalos generados y elige el mejor intervalo de potencial en el que se debe monitorear la corriente para poder tener una buena determinación del punto final de valoración.

7.- (**Ejercicio de alta dificultad**) Se desea titular hierro (II) empleando cromato de potasio. A continuación, se presenta la información para todos los procesos redox que presentan las especies de hierro y cromo.

| Par redox | E° (V/ENH) | Observaciones |
|------------------------------------|---------------------|---|
| $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ | 0.77 | Proceso rápido y reversible. |
| $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ | -0.44 | Proceso rápido y reversible. |
| $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^0$ | -0.91 | Proceso irreversible en la oxidación. Reducción rápida. |
| $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ | -0.41 | Proceso reversible. Reducción lenta, sobrepotencial de 0.35 V |
| $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ | 1.35 | Proceso irreversible en la oxidación. Reducción rápida. |

1612 Química Analítica Instrumental I (MELEC-MEC) (Series de problemas)
Métodos electroquímicos.

Trace las curvas de intensidad vs potencial para cada fase de la titulación. Genere los intervalos de potencial donde se pueda monitorear la corriente e indique aquellos que sean adecuados para el monitoreo de la valoración. Suponga que todas las especies tienen la misma constante de difusión.

