

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO MONOGRAFICO DE LA CLASIFICACION
Y NOMENCLATURA DE TECNICAS
ELECTRO - ANALITICAS

M O N O G R A F I A

Que Para Obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a

ARNULFO CHAVANDO RAMIREZ

MEXICO, D. F.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TESIS 1978

FACULTAD DE QUÍMICA

• NOMBRE _____

• AÑO _____

• EDICIÓN _____

• RECIBIDA _____

• _____

[Handwritten signature]

93



ESTUDIO MONOGRAFICO DE LA CLASIFICACION

Y NOMENCLATURA DE LOS PRODUCTOS QUIMICOS

DE LA INDUSTRIA QUIMICA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

(The text is mirrored and difficult to read)

(The text is mirrored and difficult to read)

(The text is mirrored and difficult to read)

1978

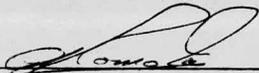
MEXICO D.F.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Prof. CARLOS ROMO MEDRANO
VOCAL: Prof. FRANCISCO YUSTE LOPEZ
SECRETARIO: Prof. JORGE A. CAMPOS ROBLES
1er. SUPLENTE: Prof. BENJAMIN ORTIZ MENDOZA
2do. SUPLENTE: Prof. ROBERTO CONTRERAS REYES

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FACULTAD DE QUIMICA

ASESOR DEL TEMA:



QUIM. CARLOS ROMO MEDRANO

SUSTENTANTE:



ARNULFO CHAVANDO RAMIREZ

A MI MADRE:

INES RAMIREZ GALLEGOS
Por su cariño y com--
prección.

A MI TUTOR:

HERBERT EVANS MCQUISTON
Por la guía y dirección
que me ha dado en la --
senda de la vida.

A MIS HERMANOS:

GUSTAVO, CARLOS, PA-
TRICIA, SUSANA, JEAN
LUISA, HERBERT.
Porque caminemos en-
la vida de la mano -
siempre con el mismo
ideal.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

A LA FACULTAD DE QUIMICA

A MIS MAESTROS

A MIS AMIGOS

I N T R O D U C C I O N

METODOS ELECTROANALITICOS

Introducción:

" Material Comprendido de Métodos Electroanalíticos "

El material comprendido de los electroanalíticos, es -- tan amplio que es reconocido oficialmente. En esencia, estos métodos abarcan el uso de relaciones corriente - voltaje al -- determinar la relación de especies electroactivas en solu -- ción. Así que el concepto básico es completamente simple, -- suficientes métodos electroanalíticos y formas han sido de -- sarrollados en años con una extensa variedad de problemas -- analíticos, el material proviene de por lo menos 100 libros -- de texto y sobre estos las técnicas relacionadas.

Una razón mayor para el ascenso repentino en porcenta -- je y aplicabilidad de estos métodos que pueden ser rastrea -- dos al incremento y satisfacción de electrónicas modernas a -- través del control medio de exactitud de voltajes y corrien -- tes a muy bajos niveles. Esto, en turno, tiene un papel -- principal al significar avances en sensibilidad y material -- comprendido de estas técnicas.

La mayoría de los métodos electroanalíticos usados en -- la práctica están basados sobre procesos de transferencia -- electrón. Estas técnicas están basadas sobre reacciones las -- cuales tienen lugar en la interface de una solución y un -- conductor sólido o líquido. Otros métodos electroanalíticos -- están basados sobre conductancia o propiedades dieléctricas -- de el material.

En principio, las técnicas electroanalíticas pueden ser usadas para ambos análisis cualitativo y cuantitativo.

Sin embargo el electroanálisis cualitativo no es comúnmente usado porque estas técnicas necesitan especificidad.

En un trabajo cuantitativo, especies con concentraciones de 10^{-1} a 10^{-9} M han sido determinadas con precisión de unas décimas de un porcentaje a un 10% de porcentaje relativo.

Una de las más importantes aplicaciones de los métodos electroanalíticos es el uso como Sistema de Detección de Punto-final para titulaciones en los cuales los indicadores visuales son inapropiados por el color de ellos mismos. Muchos laboratorios escogen la detección electroquímica de Punto-final como parte de un automatizado sistema analítico volumétrico. El problema de tener una colección de reactivos colorimétricos algunos de los cuales pueden ser inestables, es evitado.

Más de unas especies a menudo pueden ser determinadas de los datos de un experimento con una simple muestra.

El electroanálisis es particularmente apropiado para rastros de aplicaciones analíticas.

En un número de casos de especies con una concentración tan baja como 10^{-9} M han sido determinadas. Las determinaciones de rastros de estos niveles también pueden ser llevados fuera, bien por espectrometría de masas, ó espectroscopia de emisión neutrón activación y otros métodos químicos y físicos, dependiendo sobre las especies de interés.

Regularmente se tiene un buen concepto de la espectrometría de masas y la espectroscopia de emisión, tiene una -- ventaja adicional al ser más extensivamente aplicable, los -- métodos electroanalíticos son en muchos casos preferibles -- por su facilidad de operación y sus costos relativamente bajos.

En comparación a la neutrón activación, los métodos -- electroanalíticos muestran más bajas las últimas sensitivi -- dades pero probablemente un poco mayor el rango de aplicabi -- lidad.

La principal ventaja es que el equipo involucrado es -- mucho más fácil y menos costoso al comprarse, operarse y -- mantenerse.

CLASIFICACION Y NOMENCLATURA DE TECNICAS ELECTRO-ANALITICAS

(Reglas aprobadas en 1975)

En la XXV aba conferencia de la Unión Internacional - de la Química Pura y aplicada (I. U. P. A. C.) en 1969. - La V Comisión sobre Química Electro - analítica requería de - los profesores L. Meites, H. W. Nuberg y P. Zuman al revisar y actualizar preferentemente las recomendaciones sobre la - clasificación y nomenclatura electroanalítica hecha por P. - Delahay, G. Charlot y H. A. Laitinen.

Casi sin excepción, las recomendaciones hechas aquí - son descriptivas un poco más que prescriptivas; el sentido - que reflejan parece ser el mejor, la mayor corriente infor - mativa, y lógica de los nombres que tienen ganadas corrien - tes en la literatura a priori. Muchas de éstas técnicas, - probablemente incluyen la misma polarografía, los nombres -- aquí recomendados estan empezando justamente a ser desarro - llados ahora. No obstante estas historias a priori proporci - nan amplias pruebas que estos nombres están firmemente esta - blecidos, en la literatura, y en la mente de los usuarios.

Una tentativa al desarrollar una nomenclatura comple - tamente sistemática y consistente por lo tanto parece vana - y no está siendo hecha.

Este reporte sigue las líneas generales de su predece - sor, pero aparte de esto tiene un gran número de detalles.

Una clasificación ligeramente diferente está dada en - la TABLA I, y las otras tablas están diferentemente acomoda - das. Muchas técnicas que han sido desarrolladas o que han -

sido importantes en la investigación fundamental del análisis, han sido agregadas en 1960, y otras un poco antiguas o técnicas menos importantes han sido también incluidas con el motivo de completarlas.

Hay mucha de la nomenclatura recomendada por Delahay, Cjarlot y Laitinen que ha sido retenida por un parecido posible, pero hay varias desviaciones que son también notadas. El término "titulación polarográfica" no ha sido aceptado en lugar de cada "titulación amperométrica" o "titulación polarométrica" y es en conformidad retirado. Los términos "biamperométrico" y "bipotenciométrico" son retirados, estos están más lejos de ser usados que "titulación polarográfica", porque la mayoría de los colegas que hemos consultado piensan desagradablemente sobre el caso que aparece al denotar medidas de dos corrientes o diferencias de potencial, -- respectivamente. Ellos reemplazan "amperometría con dos electrodos indicadores" y "potenciometría con dos electrodos indicadores" ya que contienen más sílabas, pero es a duras penas es posible suponer que ambas coinciden y una razonable exactitud puede ser realizada para cualquiera de algunas de las técnicas cubiertas aquí.

Es recomendable que el término "polarografía" sea usado al denotar el estudio de las relaciones entre la corriente eléctrica y la f.e.m. aplicada, o el potencial electrodo con un electrodo líquido cuya superficie es periódica o continuamente renovada. El electrodo indicador más común polarográfico es el clásico electrodo de mercurio goteante, pero esta definición también incluye el uso de los electro -

dos goteantes de otros metales o líquidos conductores; de variantes así como múltiples electrodos goteantes y fragmentos de discos de los cuales gotitas de el líquido conductor-emergen en la solución siendo investigadas; como corrientes-de electrodos metálicos (u otro líquido conductor). Esto - incluye el uso de todos los electrodos sólidos y estaciona - rios; es recomendable que el término " voltamétrico " sea - usado al denotar el estudio de relaciones entre la corrien - te eléctrica aplicada y la f.e.m. con electrodos indicado -- res de estos tipos.

Las técnicas electroanalíticas han tenido algunos pro - blemas de simbología en años recientes. Símbolos recomenda - dos para cantidades peculiares de técnicas individuales, así como la corriente de difusión constante en polarografía y el tiempo de transición en cronopotenciometría no son incluidos aquí; ellos estarán sujetas a un reportaje por separado. Sin embargo la IUPAC recientemente ha publicado la segunda edi - ción de el Manual de Símbolos y Terminología para Cantidades Físicoquímicas y Unitarias. (Butterworths, Londres: 1975) - preparado por la División de Físicoquímica. Algunos de los - símbolos ahí escritos son: V = volumen, c = concentración ó - un soluto y G para conductancia eléctrica, son usados aquí - sin comentario.

Otros de los cuales chocan con el uso tradicional, po - drán ser sujetos de una nueva discusión de realizar un alto - grado de conformidad entre las posibles disciplinas como sea posible.

Por ejemplo, el símbolo I para corriente, recomendado-

en el manual y por otras organizaciones internacionales, está siendo colocado en parentesis después de cada i , el cual es el símbolo usado en la literatura electroanalítica, la cantidad E (diferencia de potencial) es simple y frecuentemente llamado " potencial ".

Varios términos y convenciones son operacionalmente definidos a continuación como son usados aquí.

Electrodo.- Un conductor al cual las especies de un sistema redox pueden estar en equilibrio. Se dan unos selectos sistemas de electrodo:

Anodo.- Un electrodo al cual ocurre una oxidación.

Cátodo.- Un electrodo al cual ocurre una reducción.

Electrodo Indicador.- Un electrodo cuyos cambios de potencial duran un experimento porque dan un cambio en la concentración de un reactivo o producto de una reacción electroquímica.

Un ejemplo es el cambio en el potencial de un electrodo de alambre de plata durante la titulación de un halógeno con nitrato de plata. La pareja Redox $Ag^+ - Ag(s)$ establece el potencial del electrodo.

El potencial del electrodo puede estar dado por la ecuación de Nernst a $25^\circ C$ esta es:

$$\text{Electrodo} = \text{Electrodo} + 0.05916 \log (Ag^+) \quad - (I)$$

Estrictamente hablando, la actividad de Ag^+ podrá ser usada en lugar de la concentración, $() E^\circ$ es el potencial standard del electrodo, como se muestra en la tabla de los -

selectos sistemas del electrodo. A menos que no sea con nuevos informes calificados, los valores numéricos de los potenciales de un electrodo son asumidos al ser observados a la temperatura standard de 25°C.

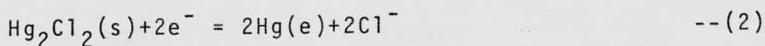
Potencial del Electrodo.- La diferencia de potencial entre un sistema del electrodo y otro sistema usado como una referencia.

A menos que no sea en otras condiciones el electrodo de hidrógeno normal es asumido a ser la referencia.

Electrodo de Referencia.- Un sistema del electrodo usado como un punto de referencia en medidas de el potencial electrodo.

Algunas de las referencias comunes de sistemas electrodo son notados en la tabla de los selectos sistemas del electrodo.

Los potenciales standars del electrodo están dados contra el electrodo de hidrógeno normal (EHN). Un electrodo muy común de referencia es el sistema calomel saturado, generalmente conocemos como está saturado el electrodo calomel (ECS).



Con lo cual la ecuación de Nerst es:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg}(\text{e})} + 0.05916 \log \frac{1}{(\text{Cl})^2} \quad \text{-(3)}$$

Si durante un experimento isotermico, la concentración ión cloruro en equilibrio con mercurio metal y cloruro mercurioso (calomel) permanece constante, el potencial electrodo -

no tiene cambio.

Este puede ser el caso cuando la cantidad de potencial electrodo sea usado en los cálculos de datos cinéticos electroquímicos o termodinámicos. En la mayoría de los análisis electroanalíticos el control de temperatura es de $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$, es satisfactoria para la preparación de los sistemas del electrodo de referencia.

Fuerza Electromotriz (fem)- La fuerza manejada de una reacción expresada en unidades eléctricas, La fem de una celda es una cantidad cuantitativa, simplemente la diferencia en el potencial entre dos alambres de el mismo material anexa a los dos electrodos. La fem o una reacción media es una cantidad definida.

Potencial de Oxidación.- La fem de una reacción media escrita como una oxidación.

Potencial de Reducción.- La fem de una reacción media escrita como una reducción.

Hay considerable confusión en los términos y simbología de potenciales electrodo, y potenciales reducción u oxidación.

El potencial de un electrodo actual es una cantidad física observada; esta es distintamente diferente de estas dos cantidades definidas y están relacionadas a la termodinámica de Gibbs de la función de la energía libre.

De acuerdo a la Convención Stockholm IUPAC, el potencial del electrodo es definido como el potencial diferencial entre el electrodo en cuestión y el electrodo de hidrógeno -

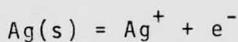
normal.

Aunque dos conceptos totalmente diferentes son envueltos, el valor numérico del potencial standard del electrodo es idéntico.

Así que de la fem de la pareja redox escrita como una reducción tiene signo opuesto a la fem de la misma pareja redox escrita como una oxidación.

Pudiese ser mejor si hubiera un convenio generalmente aceptado sobre el uso de todos estos términos. Desafortunadamente, este no es el caso. En realidad el mismo símbolo, E , es usado por ambos y fem para un potencial del electrodo. Por ejemplo, tomando el sistema ión plata - plata :

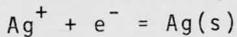
Reacción media de oxidación:



$$E_{\text{Ag(s)}, \text{Ag}^+}^{\circ} = - 0.7995 \text{ V}$$

Este puede ser cualquiera de los dos, de una oxidación standard de fem o una oxidación standard de potencial.

Reacción media de reducción:



$$E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag(s)}} = + 0.7995 \text{ V}$$

Este puede ser cualquiera de los dos de una reducción standard de potencial.

Electrodo de potencial standard:

$$E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag(s)}} = + 0.7995 \text{ V}$$

El símbolo $E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag(s)}}$ puede notarse que se usa en los casos de potencial del electrodo standard y para la reducción-standard de la fem. Varios autores han sugerido que otro símbolo que no sea E sea usado para distinguir un potencial electrodo de una fuerza electromotriz. Desafortunadamente ninguna de estas propuestas han sido ampliamente aceptadas.

Un aspecto importante en la reacción electroquímica es relacionada a la cinética del sistema. Frecuentemente términos encontrados son reversibles e irreversibles lo cual está relacionado a cinética de la reacción electroquímica. La velocidad cinética tiene un papel principal al proceder en forma reversible mientras que una reacción electroquímica lenta es caracterizada como irreversible. Hay una división de línea aguda entre las dos. La consecuencia de una cinética electroquímica lenta o electroquímica irreversible conduce a no ser considerado en secciones seguidas.

Las tablas son generalmente explicadas por si mismas; es necesario solamente observar las representaciones gráficas

cas de respuestas típicas medidas y de todas las señales de excitación variables que son dadas para la clasificación y comparación.

En general, solamente estas técnicas son incluidas y alcanzan un significado analítico razonable o que lo parecen al presentarse problemas especiales de nomenclatura. Representaciones similares están siendo dadas por muchos autores, de los cuales C.N. Reilley fué a nuestro saber el primero.

Algunas recomendaciones y comentarios generales merecen especial mención:

1.- Está esparcido, pero sin fortuna no enteramente universal, el convenio en que el término "diferencial" podrá ser usado al denotar medidas de una diferencia mientras el término "derivamos" podrá ser usado al denotar medidas de cambio de velocidad, y estas condiciones son generalmente empleadas aquí.

Así que una titulación potenciométrica diferencial es una titulación que involucra el control de la diferencia entre los potenciales de dos electrodos indicador (en diferentes soluciones), mientras una "titulación potenciométrica derivada" es una titulación que involucra, mediciones, registros; o computando la primera derivada del potencial de un simple electrodo indicador con respecto al volumen; de otra manera la cantidad adicionada de reactivo. Así el término "diferencial" tiene ocasionalmente que estar dando las mediciones aquí reservadas para "derivar", algunos autores han estado usando "sustractivo" en su lugar.

Es recomendado que el término " sustractivo " esté pendiente, que el término " diferencial " sea usado en su lugar y que las técnicas derivadas sean así designadas.

2.- Algunas técnicas incluyendo polarografía, tienen variantes en las cuales tres - configuraciones electrodo -- (incluyendo el electrodo indicador o trabajante, el auxiliar o contra electrodo, y el electrodo de referencia) son empleados y en los cuales alguna compensación instrumental para el potencial ohmico pendiente es aplicada. En principio estas técnicas son equivalentes a las correspondientes de configuraciones de dos - electrodos cuando son hechas correcciones a los valores de la fem aplicada en estas. Tenemos no obstante la no distinción entre ellas en estas tablas, pero podría fortalecerse el uso de terminos semejantes " polarografía de potencial - controlado " cuando la diferencia de instrumentación o configuración es recalcada. En general variantes de otras técnicas podrán ser similarmente nombradas. Por ejemplo, la aplicación de una corriente constante a un disco de rotación de electrodo y la observación de la dependencia de potencial sobre el tiempo podrá no ser llamada cronopotenciometría sin calificación porque, contrario a lo que se está especificando bajo 4.12, este no involucra el uso de un electrodo estacionario en una solución sin agitar.

Podrá ser llamado en su lugar " electrodo - disco - rotatorio cronopotenciométrico ", transportando la naturaleza de la señal de excitación y la dependencia observada y tambien la diferencia entre estas fundaciones matemáticas de cronopotenciometría ordinaria. Por razones de espacio solamente -

unas pocas ilustraciones (ejemplo 4.20 y 4.22) son dadas a -
continuación.

3.- Diferentes técnicas para adición de reactivos no -
son distinguidas a continuación, pero términos semejantes -
" titulación potenciométrica pesada" estarán disponibles --
cuando se necesiten.

4.- Entre la familia de técnicas basadas sobre desnu -
damientos catódicos o anódicos de componentes o elementos, -
previamente depositados, solamente la electrografia es indi -
vidualmente distinguida. Otras técnicas de esta familia son -
mejormente designadas por nombres semejantes a " desnudamien -
to anódico voltamétrico (o desnudamiento anódico cronoampe -
rométrico con un potencial lineal alcanzado)", " desnudamien -
to anódico coulométrico de potencial controlado" y el seme -
jante. El término " analisis desnudos" está lejos de ser usa -
do en la literatura al denotar el primero de estos, pero se -
rá mejor que esté reservado como un nombre genérico para la -
familia entera de técnicas electroanalíticas basadas sobre -
procesos de desnudamiento.

5.- Que aplicadas a ondas - triangulares y técnicas -
relatadas, el término " mult ciclo " es evitado por recomen -
dación del uso de " onda - triangular polarográfica u (onda -
triangular voltimétrica)" al denotar la examinación que so -
lamente un ciclo sencillo, y anteponiendo éste con la pala -
bra " ciclico " al denotar repetición o reiteración de el -
ciclo.

6.- En la mayoría de técnicas electroanalíticas hay --
un electrodo que sirve como transdusor, respondiendo a la -

señal de excitación y a la composición de la solución siendo investigada, pero sin efecto; apreciando cualquier cambio de la composición del volumen sobre la duración ordinaria de una medida.

Este electrodo es el " electrodo indicador " o "electrodo prueba ".

Cuando, sin embargo, la técnica depende en realidad sobre cambios significativos de la composición del volumen por el flujo de corriente a través de la celda, este electrodo es llamado " electrodo trabajante". Este es poco importante si el cambio de composición en el volumen ocurre en la. - face solución o en el metal líquido constituyente del electrodo trabajante.

Por ejemplo, un electrodo de mercurio goteante usado para voltimetría (5.9) es considerado como un electrodo indicador, pero si este es usado para un potencial coulométrico-controlado (4.27) es considerado como un electrodo trabajante de las sustancias electroreducible u oxidable, bajo estudio es inicialmente disuelto en la solución o en el mercurio.

7.- Desde el principio de estas tablas en el término " alterna " (corriente o voltaje) denota el uso de una onda de forma sinoidal.

8.- Varias técnicas propuestas recientemente pueden ser consideradas como descendientes cercanas de otras apareciendo bajo diferente forma de ellas en la naturaleza de los datos manejados que involucran (asi, verdaderamente, puede ser dicho de amperometría y coulometría). Al seleccionar nom

bres para esta y otras de la misma clase, recomendamos entonces derivar estos nombres dados. Dos ejemplos típicos podrán ser " polarografía semi - integral " y " convulsión - integral de alcance lineal voltamétrico " .

9.- Algunas técnicas, semejantes a la conductometría (2.1) y a la diferencia potenciométrica (4.2) emplean dos electrodos indicador, pero más frecuentemente el segundo electrodo es más o menos no - polarizable y es usado tan solo al completar el circuito medido y al proporcionar un adecuado potencial constante.

Un electrodo que sirve para estos propósitos es llamado un "electrodo de referencia". Algunas veces esas funciones de un electrodo de referencia son separadas por el uso de la configuración de tres electrodos. Estos incluyen (1) un electrodo indicador (o prueba) o trabajante; (2) un electrodo de referencia a través del cual la corriente no significativa es permitida al fluir y la cual sirve al permitir la observación o control de el potencial en el primer electrodo; y (3) un "electrodo auxiliar" o "contraelectrodo" el cual sirve para llevar la corriente que pasa a través del primer electrodo.

Un resumen de aplicabilidad de varios métodos electroanalíticos con respecto a la determinación de especies orgánicas e inorgánicas es mostrado en la tabla siguiente:

TABLA A. Selectos Sistemas de Electrodo.

Sistema	E°, V Versus NHE	Ejemplo Electoanalitico Aplicación
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.510	Titulación Redox
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+ 1.087	Titulación Coulometrica Titulación Coulometrica Polarografía
$\text{VO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.000	
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$	+ 0.7995	Titulación por Precipitación
$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+ 0.7710	Titulación Redox
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{s})$	+ 0.6994	Titulación acido-base (electrodo de quinhidrona)
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+ 0.620	Titulación redox
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.334	Coulometria Directa
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.559	Coulometria Directa
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+ 0.197	Electrodo de Referencia (SCE) Electrodo de Referencia (electrodo de hidrogeno normal), titulación acido-base
$\text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{H}_2(\text{g})$	0.000	Titulación Amperometrica, polarográfica
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{s})$	- 0.126	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}(\text{s})$	- 0.240	Polarografía
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}(\text{s})$	- 0.403	Desarrollo anódico
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$	- 0.763	Electrogravimetria
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	- 1.900	Titulación Coulometrica

TABLA B

Aplicabilidad de varios Métodos Electroanalíticos.

Métodos electroanalíticos	Aplicaciones
Análisis volumetricos	Inorganica, Orgánica
Corriente Cero de Potenciometría.	Inorgánica, Orgánica
Corriente Constante de -- Potenciometría.	Inorganica, Orgánica
Punto Nulo de potenciometría.	Inorganica,
Amperimetría	Inorganica, Orgánica
Coulometría	Inorganica, Orgánica
Electrogravimetría	Inorganica
Coulometría Directa	Inorganica, Orgánica
Potenciometría Directa	Inorganica,
Polarografía	Inorganica, Orgánica
Separación de Análisis (Desarrollo)	Inorganica
Conductancia	Inorganica, Orgánica

La figura A muestra el rango de concentración general sobre el cual estas técnicas han sido usadas en una forma de rutina.

Método Analítico

- LOG C

1 2 3 4 5 6 7 8 9

Análisis volumetrico

Corriente - Cero Potenciometrica 1 - 3

Corriente Constante Potenciometrica 1 - 3

Punto Nulo Potenciometría 2 - 6

Amperometría 3 - 5

Coulometría 2 - 5

Electrograviametría 1 - 2

Coulometría Directa 1 - 5

Potenciometría Directa 1 - 9

Polarografía Corriente - Directa 3 - 6

Separación 3 - 5

Campo de Acción simple 3 - 4

Análisis de Separación 3 - 8

Conductancia 1 - 3

Fig. A Rangos aproximados de concentración sobre los cuales varios métodos electroanalíticos son aplicables.

Tabla 1. Clasificación de Técnicas electro-analíticas.

- 1.- Técnicas en las cuales ninguno de el doble enlace eléctrico ni cualquier reacción en el electrodo necesita ser considerada (Tabla 2)
- 2.- Técnicas que involucran el fenómeno de doble enlace pero en la cual de las reacciones en el electrodo, o del electrodo necesitan no ser consideradas (Tabla 3).
- 3.- Técnicas involucrando reacciones en el electrodo:
 - A.- Técnicas involucrando reacciones en el electrodo y empleando señales de constante excitación (Tabla 4)
 - B.- Técnicas involucrando reacciones en el electrodo y empleando señales variables de excitación.
 - 1.8. Señales variables de excitación de gran amplitud (usualmente considerada mayores que $2 \times 2.3 RT/F$ volt, aproximadamente 0.12 V a 25°C) (Tabla 5)
 - 2.8 Señales variables de excitación de pequeña amplitud (usualmente consideradas menores que $2.3 RT/F$ Volt, aproximadamente 0.06 V a 25°C) (Tabla 6).

ANALISIS CONDUCTOMETRICO

a).- Generalidades

b).- Valoracones de Iones

Indice de la Tabla No. 2

2.1 Conductancia G

2.2 Conductancia G

2.3 Conductancia G, Susceptancia B ó Admitancia Y

2.4 Conductancia G, Susceptancia B ó Admitancia y

2.5 Permitividad Relativa E

2.6 Permitividad Relativa E

ANALISIS CONDUCTOMETRICO

Principal característica de distinción del análisis conductométrico de otros métodos electroanalíticos es falta de especificidad. La conductancia de una solución es la suma de las construcciones de todas las especies iónicas presentes, y es por lo tanto no solamente dependiente sobre las especies para las cuales uno está analizando. Sí, no obstante la concentración de todas las especies iónicas son mantenidas a un nivel constante, la conductancia observada puede entonces ser retada a la concentración de las especies de interés.

Las mediciones de la conductancia tiene algunas ventajas marcadas. En muchos casos tiene solamente precisión, y resultados 0.1 % o mejores son facilmente obtenidos. Otros parametros de la conductancia misma puede ser el factor limitante de exactitud en un experimento particular, por ejemplo la exactitud con los cuales la titulación de volúmenes de titulantes fuertes a estandard pueden ser determinados.

Generalmente una celda de conductancia es hecha como un brazo de un puente de Wheatstone. Una corriente alterna de 10^{-3} o 10^{-4} Hz a un voltaje aplicado de aproximadamente 5 V es usada al evitar un cambio en la composición de la solución creada para reacciones del electrodo. Las mediciones de corriente directa han sido hechas pero entonces corrientes muy pequeñas son usadas, así que el cambio en la composición de la solución es mínimo. El diseño de la celda experimental es dependiente de la conductancia de la solución a

ser medida. La constancia de temperatura en trabajo de conductancia es más importante que en otros métodos electroanalíticos.

El rango de coeficientes de temperatura en la conductividad es de 2.0 a 2.5 %/ grado excepto para los iones hidrogeno %/grado. En titulaciones de conductancia, la temperatura podrá ser mantenida constante durante el experimento, preferiblemente a $1-0.1^{\circ}\text{C}$.

Cuando la conductancia es usada como un método de detección de punto-final, esto tiene la ventaja de que uno puede obtener datos de puntos antes, y después del punto de equivalencia. La extrapolación de porciones lineales de estas curvas a un punto de intersección producirá al punto final de la titulación. La conductometría es similar en este aspecto a la detección del punto-final en la espectrofotometría o a la amperometría. La detección del punto final por conductometría ha sido aplicado en titulaciones ácido-base, precipitación y titulaciones redox.

La elevada frecuencia en conductometría, a varios megaciclos es particularmente ventajosa en casos en los cuales un electrodo en equilibrio puede ser un problema, por ejemplo, en titulaciones de precipitación, o con rastros de impurezas de azufre. En aplicaciones de elevada frecuencia, los electrodos son externos al sistema.

VALORACIONES CONDUCTIMÉTRICAS.

A).- Conductancia:

Los ácidos y las bases fuertes, y la mayoría de las sales están prácticamente disociadas en sus iones, cuando se hayan disueltas en una cantidad relativamente grande de agua. Estos iones son capaces de transportar electricidad; de aquí que sus soluciones sean buenas conductoras de la corriente eléctrica, por lo que se expresará como Recíproco de Ohmios (ohmios^{-1}) o mhos.

Conductancia específica; es la conductancia de un cubo de solución, de 1 Cm. de lado. La conductancia específica a 25°C del HCl 0.001 N es 0.0394 mhos; la conductancia específica del HCl 0.0100 N es 0.00401 mhos.

Conductancia equivalente.- Es la conductancia de una solución que contiene 1 equivalente gramo del electrolito disuelto, entre dos electrodos que distan entre sí un cm. Por tanto, es numéricamente igual al producto de la conductancia específica de la solución por el número de mililitros en que está contenido un equivalente gramo del electrolito.

$$\text{Conductancia equivalente} = \frac{1.00 \times \text{Conductancia específica}}{\text{Normalidad}}$$

La conductancia equivalente del HCl 0.100 N es $0.0394 \times 10.00 = 394$ mhos. Se puede determinar, por extrapolar, la conductancia equivalente a dilución infinita. Para el HCl, este valor es, a 25°C , de 425.8 ohmios.

Este valor sería la conductancia teórica que tendría una solución "perfecta" que contuviera 35.46 g. de HCl, entre dos electrodos separados entre sí 1 cm.

B).- Movilidad de los iones:

En general, los iones se mueven a velocidades diferentes, de suerte que cuando se pasa una corriente eléctrica a través de una solución, los iones más rápidos-transportarán una mayor cantidad de corriente. En el caso del HCl muy diluido, los iones hidrógeno, que se mueven mucho más velozmente que los iones cloruro, conducen aproximadamente el 82% de la corriente, en tanto que los iones cloruro sólo llevan el 18 %. La movilidad de un ión es la conductancia equivalente de este ión, y la conductancia equivalente de un electrólito es igual a la suma de las movilidades de sus iones. Así la conductancia equivalente a 25°C, del HCl a dilución infinita (=425.8) es igual a la suma de la movilidad de los iones hidrógeno (=350) y de los iones cloruro (=75.8) a esa temperatura. Cuando existen en una solución varios electrólitos, todos los iones interfieren en el valor de la conductancia de la solución. Las movilidades se incrementan en un 2% por cada °C de aumento en la temperatura.

En la Tabla I se dan las conductancias equivalentes, o movilidades a dilución infinita y a 25°C, de algunos de los iones más corrientes:

TABLA C. Movilidades de Algunos de los Iones Corrientes - - -
(a 25°C)

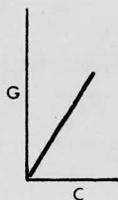
Na ⁺	50.8	C _I -	75.8
K ⁺	74.8	B _r ⁻	77.7
Ag ⁺	63.4	I ⁻	76.0
B ⁺	350.0	OH ⁻	193.0
NH ₄ ⁺	74.9	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	40.8
Li ⁺	41.7	1/2 ₋₅₀₄	80.0
1/2M _g ⁺⁺	55.0	ClO ₃	63.3
1/2 Ba ⁺⁺	65.2	NO ₃	70.9
1/2 Ca ⁺⁺	61.0	BrO ₃	55.3
1/2 Pb ⁺⁺	71.0	IO ₃ ⁻	39.6
1/2 Ni ⁺⁺	53.6	1/2 C ₂₀₄	73.5
1/2 Fe ⁺⁺	54.0	1/3 Fe(CN) ₆ ⁻³	97.3
1/3 Fe ⁺⁺⁺	68.4	1/4 Fe(CN) ₆ ⁻⁴	100.8

A partir de estos valores, pueden calcularse las conductancias equivalentes a dilución infinita que corresponden a diversos electrólitos.

Tabla 2. Técnicas en las cuales ninguno de los dobles enlaces eléctricos ni cualquier reacción en el electrodo necesitan ser considerados.

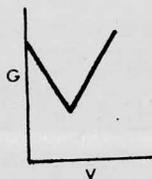
Clave Señal	Variab	Respuesta	Nombre Curva	Observa
No. de	Indepen -	medida	reco - típica	nes
excita-	diente		dato - de res	
ción			de téc _c puesta	nica

2.1 Voltaje Concentra- Conductan- Conduc - Dc, la conduc
 alternan- ción cia tome -- tometría es -
 te: c G tria raramente em-
 f < c.a. pleada pero -
 0.1MHz

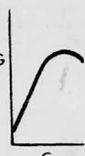


podrá ser de-
 signada. La -
 ortografía -
 "conductome -
 tría" no es -
 recomendada.

2.2 Volúmen V Conductan - Titula -
 (o de otra cia ción con
 manera can G ductometrí
 tidad medi ca.
 da) de el-
 reactivo.

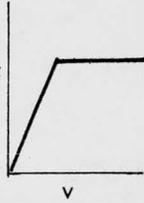


Clave No.	Señal de excitación	Variable independiente	Respuesta medida	Nombre recomendado de técnica	Curva típica de resistencia puesta	Observaciones.
-----------	---------------------	------------------------	------------------	-------------------------------	------------------------------------	----------------

2.3	Voltaje alter-nante; - f > c.a 0.1MHz	Concen-tración c	Conduc-tancia G	Conduc-tometría de ele- vada fre- cuencia		El térmi- no remen- dado es - inexacto- cuando B o Y es medi- do, pero - nombres se- mejantes - "siscepto- metría" - no pueden- ser alter- nados.
-----	--	------------------	-----------------	---	---	---

2.4.	Volúmen V (o de otra ma- nera - canti- dad me- dida) de reacti- vo.	Conduc-tancia G suscep- tancia B o admi- tancia Y	Titula- ción. Conduc- tometri- ca de - frecuen- cia ele- vada.
------	---	---	---

2.5 Concen - Permiti Dielec - El nombre "dielec -
 tración- vidad - trome - tometría" es encon-
 c. . relativa tría. ϵ trado en la litera-
 va θE  tura pero no es re-
 comendado.

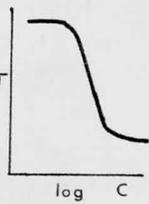
2.6 Volúmen Permiti Titula -
 V (o de vidad ción die-
 otra ma relativa lectrica.
 nera - θE  ϵ
 cantidad
 medida)
 de reac
 tivo. v

θ Generalmente, sin embargo incorrectamente, al ser conside -
 rada la constante dialetrica.

Tabla 3. Técnica que involucran el fenómeno del doble enlace-
 pero en la cual cualquiera de las dos reacciones ne-
 cesitan no ser consideradas.

Clave No.	Señal de 'exci- tación	Variable indepen- diente	Respuesta medida	Nombre recomen- dado de técnica	Curva típica de res- puesta	Observacio - nes
-----------	------------------------	--------------------------	------------------	---------------------------------	-----------------------------	------------------

3.1 Dife - Concen - Tensión No hay
 rencia tración interfa reco -
 de po- c cial en menda- σ
 tencial entre un- ción.
 E electro
 do y la
 solu --
 ción (o



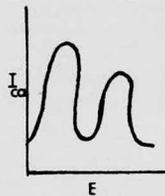
3.1
(cont)

un para-
metro).
relacio-
nado co-
mo el -
tiempo-
pendien-
te de -
un elec-
trodo -
gotean-
te o la
relati-
va ele-
vación-
de un -
máximo-
polaro-
grafico.

3.2 Voltaje alter-
nante o poten-
cial - E_{Ca}
típica-
mente -
1 - 5 -
mV

Poten-
cial di-
recto -
E. i_{Ca}
(I_{Ca})

Corrien-
te alter-
nan
no fara-
dica.



Medición de admi-
tancia -
no fara-
dica.
" Tesnametría" -
el nombre más le-
jos de ser usa-
do, es paro im-
perfectamente -
análogo a "volta-
metría" y es --
aquí no recomen-
dable.

ANALISIS VOLUMETRICO

Distribución de Sistemas de Punto Final.

Potenciometría :

- a).- Corriente cero de Potenciometría
- b).- Corriente Constante de Potenciometría
- c).- Punto Nulo de Potenciometría
- d).- Potenciometría Directa; Electrodo*s* ión-selecti -
vos.

Indice de la Tabla No. 4

- 4.1 Potencial $E=f(c)$
- 4.2 Potencial $E=f(C,C')$
- 4.3 Potencial $E=f(v)$
- 4.4 Potencial $E=f(v)$
- 4.5 $\frac{dE}{dV} = f(v)$
- 4.6 $\frac{dV}{dE} = f(E)$
- 4.7 $\frac{d^2E}{dv^2} = f(v)$
- 4.8 Potencial $E=f(c)$ o $\log C$
- 4.9 Potencial $E=f(c)$ o $\log C$
- 4.10 Potencial $E=f(v)$
- 4.11 Potencial $E=f(v)$

Indice de la tabla No. 5

- 5.6 Potencial $E=f(t)$.

Análisis volumetrico (Titulometría)

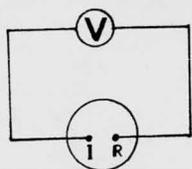
Detección de Sistemas de Punto-final.

A.- Corriente - Cero de Potenciometría.

Una muy importante aplicación de técnicas electroanalíticas es en este uso como sistemas de detección de punto - final para una extensa variedad de titulaciones. Acido-base, - precipitación y titulaciones comple-ometricas pueden ser llevadas a cabo con un sistema electroanalítico de detección - de punto final. En la corriente cero de potenciometría el - curso de una titula es seguida por medición de el cambio en el potencial de un electrodo indicador a una corriente faradica cero. Condiciones experimentales son arregladas así que la corriente no significativa fluye a través del sistema -- electrodo durante las mediciones. La magnitud de cualquier - corriente podrá ser tan baja que podrá no afectar la medi - ción. Este método ha sido aplicado a todos los sistemas tipo de titulación incluyendo inorganicos y ácidos orgánicos y - bases en solventes acuosos.

Las titulaciones de precipitación con plata, plomo y-- zinc después usan este método de detección de punto final. - Las titulaciones complejométricas incluyendo EDTA y titula - ciones redox con cerio o soluciones de fierro y muchas otras titulaciones son bien conocidas. El principio de los aparatos de titulación es mostrada en la figura A. Las unidades - actuales son completamente simples y comercialmente disponi - bles.

Fig. A. Aparato potenciometrico de



corriente - cero

I = electrodo indicador

R - electrodo de referencia

V = electrometro ó potenciometro.

La base de este método depende de un electrodo indicador con cambio de potencial durante el curso de una titulación debido al cambio en la concentración de cada uno de los reactivos o de uno de los productos del sistema del electrodo en la reacción titulante. Si la reacción electroquímica es rápida, el potencial electrodo puede ser expresado por la ecuación usual de Nernst. Las concentraciones en la ecuación de Nernst son estas a las superficies de electrodo. Si las mediciones de potencial son hechas con corriente no fluente a través de los electrodos, las concentraciones de la superficie del electrodo serán las mismas que las concentraciones de las especies en el volumen de la solución. De otra manera, si las concentraciones de la corriente están fluyendo la superficie del electrodo están cambiando gradientes de concentración son creados en la solución. Las condiciones a corriente cero son posibles, si el voltaje del aparato es medido, V en la Fig. B marca la no corriente en la medición. Un simple balance nulo en el potenciometro sirve satisfactoriamente para V, si la impedancia del sistema electrodo es pequeña. La V podrá ser un electrometro, no obstante si el electrodo tiene una impedancia de más de cerca de

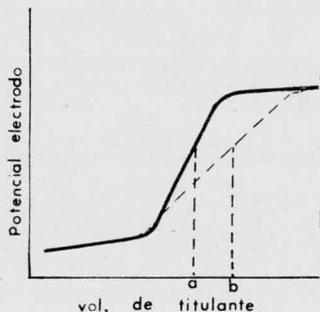
Ha sido implicado que las especies electroactivas en el sistema electrodo indicador están en equilibrio con otro-

al tiempo del potencial medido. Esto es ciertamente deseable de otra manera el potencial electrodo será llevado por una corriente.

Podemos considerar, sin embargo, la posibilidad de -- otra reacción de titulación lenta en el volúmen de la solución o una reacción electroquímica irreversible a la superficie del electrodo. Para resultados más exactos es necesario que el titulante esté mezclado y rápido y completamente, antes un potencial medido es tomado y la titulación es hecha punto por punto, mas rápido que automáticamente.

Virtualmente todas las reacciones de precipitación -- tienen un equilibrio mostrado cerca del punto de equivalencia. Si uno es descuidado y no permite a la reacción de titulación el equilibrio, el potencial del electrodo indicador -- cambia menos rapidamente durante la titulación que es hecha en realidad. Una curva de titulación errónea similar a la -- mostrada en la fig. B será el resultado.

Fig. B Curva de titulación de la corriente cero de potenciometría.



a = punto de equivalencia en el cual el equilibrio es establecido durante la titulación.

b = punto de equivalencia aparente, si el equilibrio no es establecido durante la titulación.

Volumen de titulante.

La curva observada es sesgada y la separación ocurre a alguna distancia más lejos del verdadero punto de equivalencia.

Algunas veces la separación es anormalmente ancha, en este caso el punto de equivalencia es difícil de determinar.

Las reacciones de titulación lentas tienen profundas implicaciones para ser anotadas automáticamente como reacciones potenciométricas. Hay muchos sistemas en los cuales el equilibrio es nunca alcanzado durante la titulación. Usualmente el removido del equilibrio es el más grande cerca del punto de equivalencia. Muchos titulantes automáticos reducen la velocidad de titulación así la separación es aprovechada. Esta técnica también reduce errores elevados de mezclas incompletas de titulación, y titulante a cualquier punto dado en una titulación automática.

Si el análisis es hecho automáticamente, entonces la estandarización podrá ser hecha automáticamente también con la misma velocidad de adición de titulante en ambos casos.

Si la titulación es ejecutada manualmente, ambos el análisis y la estandarización podrán ser llevadas a cabo con los mismos incrementos de titulante adherido y los mismos tiempos permitidos por el electrodo indicador al conseguir el equilibrio.

Una vez que la curva de titulación ha sido obtenida, uno podrá determinar y analizar el punto de equivalencia de la titulación. En la mayoría de los casos es supuesto que el

punto medio en la curva es el punto de inflección y el punto de equivalencia de la titulación. Actualmente esto es verdad para curvas las cuales son simétricas cerca del punto de equivalencia, en otras palabras si hay una mol de reactivo a una mol de titulante.

Otro prerrequisito es que la reacción electroquímica de el electrodo sea rápida. En muchos laboratorios el error introducido al tomar el punto medio de la separación como el punto de equivalencia podrá probablemente ser considerado relativamente pequeño y puede ser ignorado. Para mayor exactitud de trabajo, con un 0.3 % o mayor, uno podrá no notar a priori la diferencia pero contranstar con standares conocidos o no si el error es apreciable.

El punto de inflección de una curva de titulación simetricamente ideal es mostrada a la figura C, es determinada fácilmente por medio de una gráfica. El pie paralelo y la meseta de la curva son extrapolados, así una línea perpendicular a ambos es trazada. El punto de inflexión de una titulación simetrica es localizada donde ésta línea es bicectada por la curva de titulación.

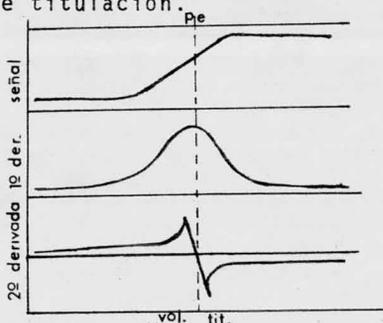


Fig. C. Curvas de titulación de corriente cero potenciométricas y primeras y segundas derivadas.

Frecuentemente este método permite ser deseado; el pie y la meseta puede no ser paralelo a la curva puede ser asimétrica. En estos casos el uso de primeras o de segundas derivadas de la curva de titulación pueden ser mas deseables.

Estas están mostrados en la fig. C (B) y C(C). Las -- curvas pueden ser obtenidas analíticamente pero es bastante laborioso. Hay un pequeño doblés que hoy es un más económico para cualquier laboratorio con cualquier cantidad significativa de trabajo en la titulación al marcar un sistema el cual puede anotar la primera o la segunda derivada directamente.

El uso de la corriente cero de potenciometria es dependiente ultimamente de la calidad de la curva uno quiera obtener. Es obvio que si uno no puede obtener una separación -- reproducible medida el método no será aplicable al rededor - de esto, ha sido notado que en el equilibrio lento la curva será sesgada y posiblemente reduce la utilidad de los datos. Podremos notar también que la magnitud de la separación --- potenciometrica es afectada por la concentración de reactivo y titulante.

Para muy bajas concentraciones de reactivo o titulante y/o cuando el equilibrio constante de la reacción titulante sea pequeño, el tamaño de la separación disminuye, hasta puede no ser mayor al discernido y la determinación del punto de equivalencia será muy inexacta. Generalmente las titulaciones de corriente - cero son llevadas a cabo con titulaciones no menores que 0.01 N, si una exactitud de 0.1 % o más es deseada.

En general, con un sistema de electrodo lento la corriente cero de potenciometria puede no ser usada, normalmente porque los puntos de inflexión vienen a dificultar la determinación.

B.- Corriente - Constante de Potenciometría.

Otra técnica de detección del punto final muy amplia y aplicable en muchas titulaciones es llamada corriente - constante de potenciometría. En esta técnica, una pequeña pero corriente constante, de cerca de 534 A, es forzada a fluir a través del sistema electrodo durante la titulación. El cambio de potencial durante la titulación es superentendido como se muestra en la fig. D.

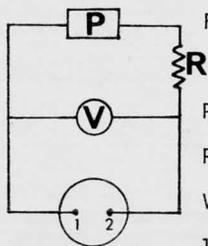


Fig. D. Aparato potenciometrico de corriente constante.

P = fuente de poder cd, -45 V

R = resistencia- 10^7 ohms.

V = aparato medidor de voltaje

1, 2 = electrodos pueden ser identicos o no semejantes.

Esta técnica es usada en preferencia a una corriente - cero potenciometrica cuando el sistema del electrodo o están lento que una ruptura en la separación de una curva de corriente - cero potenciometrica no es realmente obtenida o cuando es más ventajoso el usar un segundo electrodo metalico en lugar del electrodo de referencia convencional así como el ECS. Está configuración es deseable en muchos sistemas no acuosos. Con el ECS el electrolito del cloruro de potasio puede ser precipitado a el electrodo / interface de la solución, efectivamente la causa de una separación en el circuito o también muchas soluciones acuosas pueden dejar escapar un gas en el sistema titulante que interfiera con la titula-

ción. Usando electrodos metalicos para ambos cátodo y ánodo - estos problemas de potencial son evitados. La titulación involucra coulometricamente bromo generado en un sistema no acuoso, es un buen ejemplo de una corriente constante potenciométrica y de sistema de adetención de punto final con algunos de los problemas los cuales pueden encontrarse.

La figura D muestra el aparato típico de corriente -- constante potenciométrica. Dos electrodos son emergidos en una solución de el titulante. Los electrodos son generalmente del mismo tamaño y composición, por ejemplo, platino-platino pero hay aplicaciones en cuales los pares no son similares, por ejemplo, platino-tungsteno, han sido usados. Un voltaje relativamente elevado, es aplicado a través de los electrodos.

Una gran resistencia, en serie con los electrodos, -- es cambiada al producir una corriente de 2 a 1035 A. Un indicador de corriente más pequeño toma un papel principal al hacer más puntiaguda la curva de titulación que cambia al punto de equivalencia.

Porque de el voltaje aplicado, algunas electrolisis -- tienen lugar en los electrodos. El error causado por este fenómeno es sin embargo, insignificante.

La diferencia de potencial entre los electrodos es -- determinada por la naturaleza y concentración de las especies electroactivas en la solución. Así que las diferencias de potencial medidas no son dependientes sobre una condición de equilibrio a la superficie del electrodo, esta técnica --

es aplicable a reacciones electroquímicamente lentas, en otras palabras, donde la velocidad de reacción en los electrodos es determinada por otros factores de difusión.

Dependiendo de la cinética electroquímica de la pareja de titulante, varias curvas de titulación son posibles formar, como se muestra en la figura E.

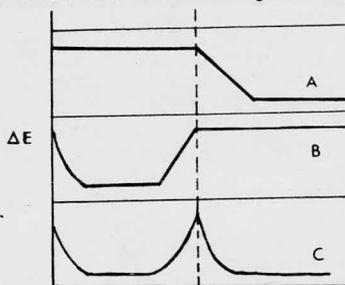


Fig. E. Curva potenciométrica de corriente - constante.

Las diferentes formas resultan de la irreversibilidad y reversibilidad de la pareja de titulantes.

La titulación a una preseleccionada diferencia de punto-final es particularmente arriesgada en aplicaciones de corriente constante. El óxido de platino puede estar formado sobre la superficie de un electrodo de platino anódico el cual toma un papel principal en las titulaciones anormales.

Los aparatos comerciales para corriente constante de potenciometría son realmente disponibles. La mayoría de los pH-metros tienen esta opción disponible y algunos titulantes automáticos tienen esta capacidad. El rango de concentración sobre el cual una corriente constante potenciométrica ha sido usada es muy similar al de los métodos de corriente cero.

La solución de 10^{-3} normal puede ser titulada con una exactitud del orden del 1 %.

C. Punto - nulo de Potenciometría.

Esta técnica (fig. F) fué desarrollada primariamente de rastros de aplicaciones, en otras palabras, al determinar concentraciones a las cuales el método de corriente cero no es mayormente aplicable.

Fig. F. Aparato potenciometrico de punto nulo.

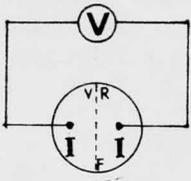
F= un puente entre dos medidas celdas

u= solución análitica de concentración desconocida.

R= solución análitica de concentración conocida.

I= electrodos indicador identicos.

V= medidor de voltaje o aparato de balance nulo.



Un potenciometro (fuente de voltaje variable) se puede emplear también como instrumento medidor en las mediciones de radiación, siendo uno de los ejemplos de una técnica común conocida como "determinación del punto-nulo". El esquema es mostrado en la siguiente figura G:

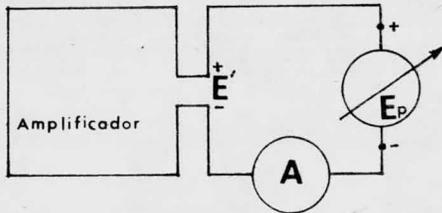


Fig. G Esquema de un circuito de punto-nulo.

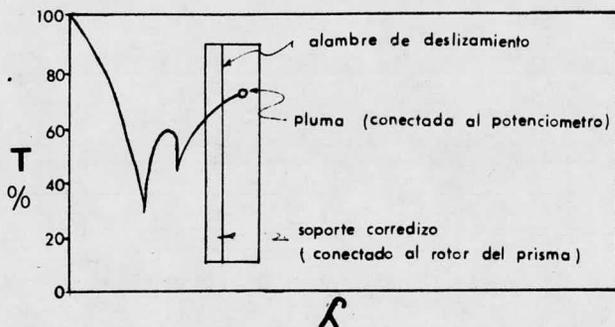
El voltaje variable se opone al voltaje de salida y aquél se ajusta hasta que no haya corriente ("punto-nulo") en el circuito de salida, indicándolo así el amperímetro A.

En este punto $E_p = E'$ y, por lo tanto, E_p es proporcional al poder radiante del haz incidente. La escala del potencial se puede dividir en 100 partes y ajustar por corriente obscura y con solución "en blanco", en la misma forma que para el medidor de lectura directa.

Con el registrador potenciométrico también se puede emplear la técnica de determinación del punto nulo, ajustando mecánicamente su voltaje de salida para que sea igual y opuesto al de la señal de salida del amplificador del detector. Cualquier diferencia entre las dos salidas acciona el mecanismo de compensación.

Este mecanismo tiene una pluma registradora que constantemente gráfica la posición (voltaje) del punto nulo. Si la señal de salida del amplificador cambia, la pluma se desplaza automáticamente a un nuevo punto nulo. La posición de la pluma es análoga a la de la aguja de un medidor pero además, deja un trazo permanente en el papel de gráfica. El sistema se ajusta para que registre 100 % de transmitancia cuando se coloca una "muestra en blanco" frente al haz de radiación y 0 % de transmitancia cuando se coloca un objeto opaco frente al haz de radiación. Así entonces, cuando la pluma se desliza sobre el papel, automáticamente va registrando el porcentaje de transmitancia a medida que va variando su longitud de onda. La velocidad de movimiento del papel gráfica (perpendicular al desplazamiento de la pluma) corresponde a la velocidad de cambio automático de longitud de onda de la radiación del monocromador. No importa si la pluma se desliza en una dirección y el papel de gráfica se desplaza perpen

dicularmente o si el papel esta fijo y la pluma se desliza - sobre el papel al moverse el soporte a lo largo de éste, ambos sistemas se usan por igual. En este forma, una vez normalizado el aparato el espectro de absorción se registra -- automaticamente, como se ve en la figura H.



D. Potenciometria Directa; Electroodos ión - selectivos:

La determinación cuantitativa de especies electroactivas por las técnicas potenciométricas discutidas hasta ahora han dependido de la interpretación de cambios en el potencial electrodo. La concentración está fijada por las concentraciones de las especies involucradas en una radiación electroquímica. En principio, es posible correlacionar potenciales electrodo a concentraciones y medidas de potencial a ellos mismos al determinar la concentración de unas especies electroactivas dadas. Esta técnica es usada para mediciones de pH con electrodos de vidrio y para una variedad de otras especies así llamadas "iones electrodo específicos" incluyendo K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- y F^- . Este tipo de aplicación sin embargo, es la única en la cual las concentraciones son determinadas directamente de cantidades de potencial medidas.

El retiro de la mayoría de los sistemas electrodo para este tipo de aplicación es la carencia de reproducibilidad de el potencial electrodo. El electrodo puede responder a más de una especie electroactivas simultáneamente y ceder un potencial mezclado. Una condición variable de superficie, así como la presencia de una película de óxido, puede inhibir una reacción electroquímica particular y hacer al electrodo menos responsivo a especies particulares. Los electrodos ión - específicos son excepciones sobresalientes. El desarrollo de nuevos electrodos ión selectivos han sido llamados el factor simple más importante en la revitalización de potenciometría analítica.

Los electrodos son sujetos algunas veces a condiciones de superficie las cuales pueden causar un mal funcionamiento en el electrodo. Pero siguiendo los procesos usuales de estandarización sin embargo los problemas son realmente identificados. La literatura y manufactura describen amplias -- precauciones a observarse en el uso de cada uno de los electrodos.

Algunos de estos sistemas tienen sensibilidades sobresalientes, por ejemplo, concentraciones tan bajas como 10^{-12} M y el ión hidrogeno puede ser detectado y medido con electrodos de vidrio. A estos niveles tan bajos alguna exactitud es sacrificada. Resultados comunes los cuales son exactos al 5 %, pero para grandes números de aplicaciones esto es verdaderamente aceptable. Los sistemas son particularmente adecuados para el control de aplicaciones continuas por ejemplo, en análisis de agua, trabajo oceanográfico, y aplicaciones de rutina en laboratorio. Una variedad de equipo es comercialmente disponible. La tabla (D) enlista un número disponible de electrodos ión-selectivos. La mayoría de estos electrodos pueden ser obtenidos de más de una docena de compañías.

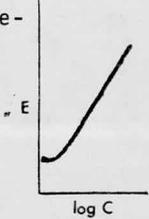
TABLA (D). Electrodo*s* i*o*n-selectivos comercialmente disponibles:

Electrodo designado para	Clase	Rango de pH	Interferencia Principal.
Bromuro	Solido	0-14	CN^- , I^- , S^{2-}
Cadmio	Solido	1-14	Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+}
Calcio	Liquido i <i>o</i> n cambio	5.5-11	Zn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}
Cloruro	Solido	0-14	Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , NH_3
Cloruro	Liquido i <i>o</i> n cambio	2-10	ClO_4^- , I^- , NO_3^- , Br^- , OH^- , F^- , OAc^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} ,
Cianida	Solido	0-14	S^{2-} , I^-
Cuprico	Solido	0-8.5	OH^-
Fluoborato	Liquido i <i>o</i> n cambio	2-12	I^- , NO_3^- , Br^- , OAc^- , HCO_3^-
Yoduro	Solido	0-14	S^{2-} , CN^-
Plomo	Solido	2-14	Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}
Plomo	Liquido i <i>o</i> n cambio	3.5-7.5	Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+}
Nitrato	Liquido i <i>o</i> n cambio	2-12	ClO_4^- , I^- , ClO_3^- , Br^- , HCO_3^- S^{2-} , NO_2^- , CN^- , Cl^- , OAc^- , SO_3^{2-} CO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$
Perclorato	Liquido I <i>o</i> n cambio	4-10	OH^- , I^- , NO_3^-
Hidrogeno (pH)	Vidrio	0-14	-----
ORP(OX-RED POT)	Solido	0-14	Todos los sistemas redox

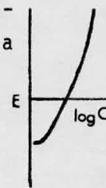
Potasio	Vidrio	7-13	H^+ , Ag^+ , NH_4^- , Na^+ , Li^+
Plata	Solido	0-14	Hg^{2+}
Plata	Vidrio	3-14	H^+
Sodio	Vidrio	4-8	Ag^+ , H^+ , Li^+ , K^+
Sulfuro	Solido	0-14	-----
Tiocianato	Solido	0-14	I^- , Br^- , Cl^- , $S_2O_3^{2-}$, NH_3
Agua dura	Liquido	5.5-11	Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+}
	i6n cambio		

Tabla 4. Técnicas involucrando reacciones en el electrodo y empleando señales de excitación constante.

Clave No.	Señal de excitación constante	Variable independiente	Sistema de medida	Respuesta medida	Nombre de técnica	Curva típica de puesta	Observaciones
-----------	-------------------------------	------------------------	-------------------	------------------	-------------------	------------------------	---------------

<p>4.1 Corriente $i(F)(=0)$</p>	<p>Concentración c</p>	<p>Un electrodo de referencia (δ- dos indicadores electrodo) en la misma solución.</p>	<p>Potencial $E=f(c)$</p>	<p>Potenciometría</p>		<p>Los términos "Corriente-cero potenciometría" y "Corriente-nulopotenciometría" son no recomendables para mediciones de pH y cantidades similares.</p>
--	-------------------------------------	--	--------------------------------------	-----------------------	---	---

Clave No.	Señal de ex- cita- ción	Variable Independiente	Sistema de Medida	Respuesta	Nombre reco- menda- do	Curva típica	Observaciones
-----------	-------------------------	------------------------	-------------------	-----------	------------------------	--------------	---------------

4.2		Dos elec- tros in- dicador en soluciones separadas- por un <u>con</u> ductor ión- nico.	Poten- cial $E=f(c,c')$	Diferen- cia po- tencio- metrica			El término "precisión- del punto- nulo poten- ciometrico" No es reco- mendable.
-----	--	---	-------------------------	----------------------------------	--	---	---

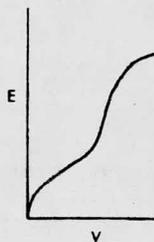
4.3.	Volumen V(ó de- otra ma- nera - canti- dad me- dida)de reacti- vo agre- gado.	Como para <u>poten</u> - <u>ciome</u> - <u>trfa.</u> (4.1)	Poten- cial $E=f(v)$	Titula- ción -- poten- ciome - trica.			El término- "titulación- de corrien- te-cero po- tenciometri- ca" y titu- lación de - corriente- - nula poten- ciometrica" no son reco- mendadas - ver. 4.10
------	---	--	----------------------	---------------------------------------	--	---	--

Clave No.	Señal de <u>ex</u> independencia	Variable independiente	Sistema de medida	Respuesta medida	Nombre reco - menda - do	Curva típica de res - puesta.	Observaciones.
-----------	----------------------------------	------------------------	-------------------	------------------	--------------------------	-------------------------------	----------------

4.4 Como para diferencia de potencial (a menudo con uno de los electrodos indicadores en la solución titulante)

potencial
 $E=f(V)$

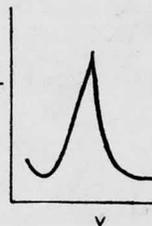
Titulación para diferencia de potencial de potenciometría.



4.5 Como para potenciometría (4.1)

$\frac{dE}{dV}=f(v)$

Titulación para diferencia de potencial de potenciometría.

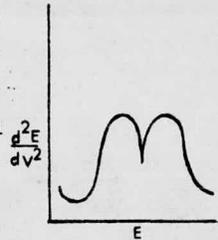


Clave No.	Señal de <u>ex</u> independencia.	Variable independiente.	Sistema	Respuesta medida	Nombre	Curva típica de res <u>puesta</u>	Observaciones.
-----------	-----------------------------------	-------------------------	---------	------------------	--------	-----------------------------------	----------------

4.6

$$\frac{dV}{dE} = f(E)$$

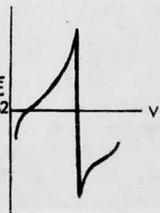
Derivada inversa de titulación potenciométrica.



4.7

$$\frac{d^2E}{dV^2} = f(V)$$

Segunda derivada de titulación potenciométrica.



4.8 Corriente $i(i) (\neq 0)$

Contra-indicación un electrodo de referencia en la misma solución.

Un electrodo indicador y un electrodo de referencia en la misma solución.

Potencial $E = f(c)$ ó $\log c$

Potenciometría de corriente controlada.

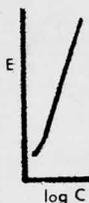


Clave No.	Señal de ex _{independencia}	Variable independiente.	Sistema de medida	Respuesta medida	Nombre reco _{menda} do	Curva típica de res _{puesta}	Observaciones
-----------	--------------------------------------	-------------------------	-------------------	------------------	---------------------------------	---------------------------------------	---------------

4.9

Dos elec_{trodos} - $E=f(c)$ ó indicado $\log c$
res en -
la solu_{ción}.

Potencial Potenc -
ciome -
tría de
corrien_{te}
con_{trolada}
con dos
electro_{dos} in_{dicador}



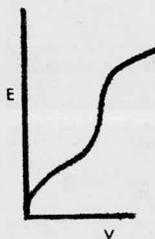
El térmi_{no} "bipo_{tenciome}-
tría" no_{es} mayor_{mente} re_{comendado}

4.10

Volúmen V(o de_{otra} ma_{nera} -
canti -
dad me_{didada})de
reacti_{vo} agre_{gado}.

Como - Potencial
para al
 $E=f(V)$
ciome_{tría} -
de co_{rriente}
con_{trolada}.

Titula_{ción} po_{tencio}-
métrica
de co_{rriente}
contro_{lada}.



4.11

Como pa - Poten - Titula -
 ra poten- cial ción po-
 ciometría $E=f(V)$ tenciome
 de corri- trica de
 ente con- corriente
 trolada - con -
 con dos - trolada-
 electro - con dos-
 dos indi- electro-
 cador. dos indi
 (4.9) cador.



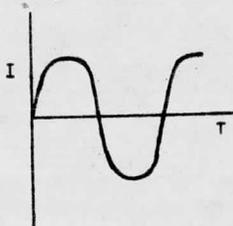
El térmi-
 no "Titu-
 lación --
 bipoten -
 ciometria"
 ca" no es
 mayormente
 recomendable.

Clave No.	Señal de ex - cita- ción.	Manera de va - ría -- ción.	Sistema	Respuesta medida	Nombre reco - menda- do de la téc - nica.	Curva típica de res - puesta.	Observa - ciones
-----------	---------------------------	-----------------------------	---------	------------------	---	-------------------------------	------------------

5.6

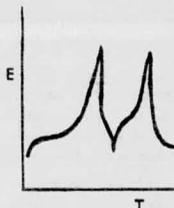
$$i = i_{ac}$$

$$\text{sen } wt$$



Poten -
 cial
 $E=f(t)$

Corrien -
 te al -
 ternati -
 va po -
 tencio -
 metrica



AMPEROMETRIA.

a) Generalidades.

Indice de la Tabla No. 4

4.15 Corriente i (I) - $f(c)$

4.16 Corriente i (I) = $f(c)$

4.17 Diferencia de corriente D_i (AI) = $f(c, c')$

4.18 Corriente i (I) = $f(v)$

4.19 Corriente i (I) = $f(v)$

4.20 Corriente i (I) = $f(t)$

4.21 Corriente i (I) = $f(t)$

Una técnica de equivalencia electroquímica del punto de detección la cual es particularmente apropiada al rastreo del análisis es la amperometría. En las titulaciones amperométricas la concentración de una sustancia electroactiva es medida por la corriente la cual es generada por la reacción de estas especies a un electrodo. Los cambios de concentración durante una titulación son reflejados en un cambio en la corriente. Las soluciones de 10^{-3} M y menores son tituladas de 5 a 10 min., a menos que la titulación de la reacción sea bastante lenta. Las titulaciones amperométricas incluyen plata, mercurio, ácidos, bases, fierro y ferricianida.

Los métodos incluyendo compuestos orgánicos así como EDTA, compuestos de nitrógeno heterocíclicos, y componentes de azufre, han sido también descritos. La técnica puede ser usada con cualquiera de uno o de los dos electrodos indica -

dos y es descrito esquemáticamente en la siguiente figura:

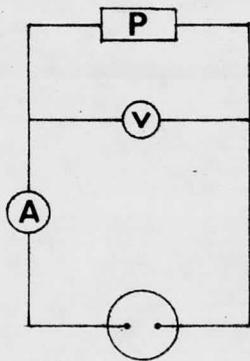


Fig. A.
Aparato amperométrico.

Fig. A. Aparato amperométrico.

Electrodo indicador simple;

P - Suministro de poder

I = Es tenido como un potencial constante contra 2.

2 = Dual de electrodos indicador.

A = Amperímetro.

V = Voltímetro.

1 y 2 son electrodos idénticos teniendo una pequeña constante diferencia de potencial.

Los electrodos son usados relativamente poco en áreas de superficie de unas pocas decimas de centímetro cuadrado. En el caso de un electrodo indicador simple uno aplica un potencial a el electrodo indicador, siendo así que una de las especies en la reacción de titulación es electroactiva. El potencial electrodo es retenido a un valor constante durante la titulación y la corriente limitante", el segundo electrodo es un electrodo de referencia. Dependiendo sobre si la especie electroactiva es la titulada, titulante o un producto de la titulación de la reacción, las curvas amperométricas pueden tomar una variedad de formas, como las que se muestran en la figura:

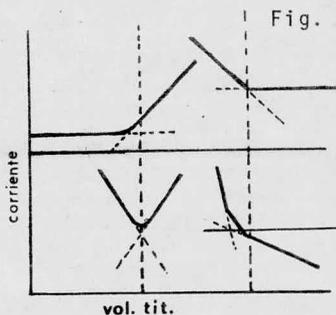


Fig. B. Típico electrodo indicador sencillo de curvas de titulación amperométricas. Lo punteagudo depende de el potencial del electrodo indicador y las especies electroactivas a este potencial.

En los sistemas dual del electrodo indicador, el potencial de ambos electrodos varia durante la titulación, pero la diferencia de potencial, entre los electrodos resulta constante. La derivación de las curvas de titulación es más fácilmente determinada de unas curvas de corriente potencial en varios puntos del sistema de titulación. La diferencia de potencial aplicado es relativamente pequeña de 10 a 15 mV, y la corriente generalmente no es tan grande como un electrodo indicador simple amperométrico así que la corriente limitante no es medida.

La amperometria puede ser aplicada para cada uno de un sistema electrodo de rotación ó estacionario. Alternativamente, la solución puede ser agitada si el electrodo es mecánicamente estable, en otras palabras este no es el electrodo de mercurio. Un incremento significativo en la sensibilidad es realizado con un sistema electrodo rotación (o una solución agitada), así más especies electroactivas alcanzan el sistema electrodo por unidad de tiempo que si la solución estuviere quieta.

En el electrodo indicador simple, las corrientes limitantes son usualmente medidas. Ellas dependen de la tempera-

tura de la solución y de la rapidez de proveer las especies electroactivas a el electrodo. Así que en una solución no agitada la corriente limitante es una difusión controlada, afectando los parametros experimentales y el transporte de masa será depositado constante. Cuando el sistema es agitado la rapidez de la transferencia de masa de especies electroactivas al electrodo no es de una difusión controlada más. Para mejores resultados la rapidez de agitación podrá ser constante.

En el sistema dual electrodo, las corrientes limitantes no son generalmente medidas y el control de los parametros de transporte de masa no son tan importantes. Así que las corrientes limitantes están siendo medidas en el electrodo indicador simple y son mas grandes que las corrientes no-limitantes medidas en el sistema electrodo dual-indicador, el simple sistema del electrodo puede ser usado en mas soluciones diluidas; por ejemplo, en el rango de 10^{-5} a 10^{-6} M:

Las titulaciones amperometricas son usualmente lleva das a cabo con una relativa concentración titulante durante la titulación. Esto es particularmente importante en las aplicaciones del electrodo indicador simple cuando las corrientes limitantes están siendo medidas. En estos casos un incremento en el volumen será menor a la corriente sensible-observada. Al corregir para este efecto del volumen, la corriente observada puede ser multiplicada por el factor $(V + v)/V$ donde:

v = volúmen titulado agregado a el volúmen original.

V = volúmen original del sistema.

Otro notable avance de las técnicas amperométricas es que uno no tiene que obtener una curva de titulación completa, como puede verse en la figura A justo antes de las curvas y después los puntos de equivalencia son lineales. Así que uno determina cuatro de cinco puntos experimentales sobre cada lado de el punto de equivalencia y extrapola estas líneas donde ellas se intersectan en el punto de equivalencia.

La curvatura en la actual curva de titulación del punto equivalente es esperada a una reacción de titulación no cuantitativa. Estas dos aplicaciones de electrodo indicador amperométrico en las cuales la corriente y después el punto de equivalencia es cero o cierra a cero, es llamada "alto - muerto".

Es una técnica "alto - muerto" uno puede adicionar una gota de titulante que el punto final aprovecha mientras observamos el cambio en la corriente indicador sin incomodidad al trazar los valores exactos de la corriente.

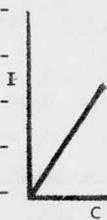
Clave No.	Señal de ex cita- ción- cons- tante.	Variable indepen- diente	Sistema medida	Respuesta medida	Nombre reco menda- do de- técni- ca.	Curva típica de res puesta	Observa ciones
-----------	--------------------------------------	--------------------------	----------------	------------------	--------------------------------------	----------------------------	----------------

4.15	e.m.f. aplica do ó poten- cial E	Concen tración - c, tiem- po t, ó cualqui- er otra varia- ble in- depen- diente.	Un elec- trodo in- dicador y un elec- trodo de referen- cia.	Corrien- te $i(I) = f(c)$	Ampe- rime- trfa		Los térmi- nos pare- cidos am- perometrfa del char- co de mer- curio agi- tado" y - "amperome- trfa del - electrodo alambre - de plati- no rotato- rio no - son reco- mendables al deno- tar el -- electrodo indicador empleado.
------	----------------------------------	--	--	---------------------------	------------------	---	--

4.16

Dos elec - Corrien - Ampe -
trodos in- te. rome -
dicador en $i(I)=$ tría -
la misma - $f(c)$ con -
solución. dos -

electro
dos.



El término
no "biam -
perometría"
no es mayor
mente reco-
mendable.

4.17

dos elec- Diferencia
trodos in de corrien
dicador - te.
en solu - $\Delta i(\Delta I) =$
ciones se $f(c, c')$
paradas -
unidas por
un conduc
tor ioni-
co.

Amperome
rometría
diferen-
cial.

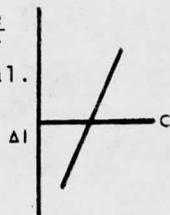
Clave No.	Señal de independencia.	Variable independiente	Sistema	Respuesta medida	Nombre	Curva típica de respuesta de puesta técnica.	Observaciones
-----------	-------------------------	------------------------	---------	------------------	--------	--	---------------

4.17 Dos electrodos indicadores en soluciones separadas, unidas por un conductor ionico.

Diferencia de corriente.

$A_i(AI) = f(c, c')$

Amperometría diferencial.



4.18 Volúmen V (ó de otra manera cantidad de reactivo agregado).

Como para amperometría (4.15)

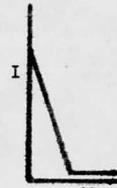
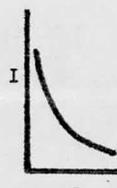
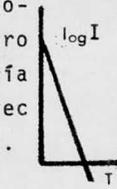
Corriente $i(I) = f(v)$

Titulación amperométrica.



El término "titulación amperométrica" con un electrodo gotear de mercurio es recomendable en preferencia a una "titulación polarográfica o Titulación polarográfica".

Clave No.	Señal de independencia	Variable	Sistema	Respuesta medida	Nombre reco-	Curva típica	Observaciones
-----------	------------------------	----------	---------	------------------	--------------	--------------	---------------

4.19		Como para amperometría con dos electrodos inductor - (4.16)	Corriente $i(I) = f(v)$	Titulación amperométrica con dos electrodos inductor.			El término "titulación biamperométrica" no es mayormente recomendable.
4.20	Tiempo t	Indicador electrodo estacionario en solución - sin agitar.	Corriente $i(I) = f(t)$	Cronoamperometría			El término "cronoamperometría polarográfica" es recomendada al denotar la técnica en la cual las medidas son hechas durante el tiempo de vida de una pendiente simple en un electrodo goteante.
4.21		Transferencia convectiva de masa al electrodo bajante.	Corriente $i(I) = f(t)$	Cronoamperometría convectiva.			

COULOMETRIA.

- a) Coulometria directa
- b) Coulometria: Generación titulante

Indice de la Tabla No. 4

4.22 Cantidad de electricidad $Q = f(t)$

4.23 Corriente de difusión $i_d (I_d) = f$

4.27 Cantidad de electricidad $Q = f(t)$ o

$$Q_r - i_d t - i_d t - f(t)$$

Indice de la Tabla No. 5

5.26 Cantidad de electricidad $Q = f(t - t_1)$ y

$$Q = f(t - t_2)$$

Las especies de los no metales electroactivos no están sujetas a los métodos del análisis gravimétrico; así que -- otros métodos son necesarios al determinar la concentración de estas especies en solución. Un buen método es la coulometria directa donde los electrones son usados como el titulante. Si la eficiencia de la corriente para un proceso electroquímico particular es 100 %, uno puede usar la Ley de Faraday al determinar la cantidad de sustancia de interés. La terminación del electroanálisis puede ser notado por un indicador visual a electroquímico, así como en la misma manera de una titulación convencional el punto final es detectado. El electroanálisis puede también ser detenido al tener el valor de la corriente predeterminada.

Es imperativo que el valor de la eficiencia de la co -

riente sea de 100 %. Por lo tanto el potencial del electrodo trabajante podrá ser mantenido al valor conveniente en el cual solamente la reacción electroquímica ocurre. El aparato y la técnica es similar a un experimento de electroanálisis de potencial - controlado en el cual el potencial del electrodo está trabajando con controles potenciostáticos. Un coulometro podrá ser usado al determinar el número total de equivalentes de electricidad la cual fluye durante el experimento. La corriente disminuye como la concentración de sustancia electroactiva es reducida durante la electrolisis. Uno puede integrar la corriente total la cual fluye durante el tiempo, t , al determinar la masa de el material electroactivo. La masa, en gramos, esta dada por:

$$\text{masa} = \frac{itM}{nf}$$

donde:

i = esta en amperes

t = esta en segundos

M = es fórmula del peso de las especies electroactivas en gramos.

n = es el número de electrones involucrados en la reacción electrodo.

F = esta en faraday.

El coulometro puede ser un sistema químico, un aparato electromecánico, o un sistema electrónico.

Técnicas de coulometría de rápido potencial controla --do, desarrolladas por Bard tienen sustancialmente improvisados los tiempos requeridos para la técnica. Los tiempos de -

análisis son de 20 min., ahora en su lugar los tiempos de 2-hrs., son alcanzados. Aminas alifáticas, azufradas, nítra, -nitrosa, y algunas aminas aromáticas son ejemplos de compo - nentes orgánicos los cuales pueden ser determinadas por esta técnica.

La coulometría directa es, por supuesto no solamente li - mitada a especies electroactivas no metal. Rehnitz, por -- ejemplo, describe muchas aplicaciones a metales, incluyendo - arsénico, cloro, neptunio, níquel y uranio. El método es par - ticularmente adecuado para problemas de análisis por ras -- treo.

Son precisos y son alcanzados en muchos sistemas en el - orden de 5 partes por mil o menos.

b- Coulometría: Generación titulante.

En la sección previa sobre análisis volumetrico, el titulante es previamente adherido a una superficie preparada de la solución bajo estudio. Esta técnica es usada después en dos situaciones experimentales:

- a) el titulante es inestable.
- b) La cantidad de titulante al ser adherido es sumamente --- pequeña, en otras palabras en análisis de ratreo.

El método esta basado sobre la ley de Faraday, un equivalente de una sustancia es producido por 96,493 A - seg., de electricidad. En general un titulante es generado con una corriente constante, i , para un tiempo, t , hasta que el punto equivalente de la titulación es alcanzado. Asi que el número de equivalentes del titulante generado esta dado por $it/96,493$ donde i y t son en unidades de amperes y seg., respectivamente.

Es importante que el proceso generado este cerca del -- 100 % de eficiencia o que la eficiencia sea conocida y que la otra sustancia generada en los electrodos no interfiera con la determinación del consumo del titulante. Titulantes -- incluyendo I_3^- , H^+ , OH^- , Br_2 , Sn^{2+} , BrO^- , Cr^{2+} , y metales -- alcalinos han sido generados. Componentes como agua fenol, -- hidrocarburos insaturados, amonio, oxigeno y mercaptanos han sido determinados por titulación coulométrica.

Un arreglo conveniente, es posible al estar generando -- electrodos en la solución a ser titulada.

El solvente para la titulación es adherido y el titulan

te es generado. Con este sistema la velocidad de la reacción entre la titulación y el titulante podrá ser mayor que la velocidad de generación de el titulante. De otro modo cualquier sistema de detección es usado para el punto final, será registrada rápidamente una señal y la titulación podrá ser parada. En algunos casos, las condiciones necesarias al generar el titulante también pueden causar una reacción electroquímica adversa en la solución titulada.

En este caso, el titulante es mejor generarlo de manera externa y adherirlo a la solución inmediatamente.

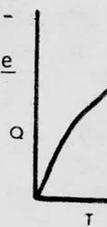
Los puntos finales pueden ser detectados visualmente, espectrofotométricamente ó electroanalíticamente. Varios aparatos han sido construidos al detectar puntos finales potenciométricamente o amperométricamente, y algunos se desconectan automáticamente de la titulación al ser preseleccionado un potencial de punto final o corriente. Así que una detección electroanalítica de punto final es usada en la titulación generada coulométricamente.

Clave No.	Señal de ex-cita-ción.	Variable independiente.	Sistema de medida.	Respuesta típica de puesta en marcha.	Nombre de la curva.	Observaciones.

4.22

Cantidad de electricidad $Q = f(t)$

Crono-coulometría.



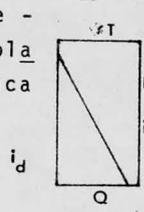
El término comúnmente usado "potencial cronocoulométrico" es redundante y no es recomendado.

4.23

Mercurio goteante (u otro metal líquido) - como electrodo trabajan te.

Corriente de fusión - $i_d(I_d) = f$

Coulometría polarográfica



Los términos "microcoulometría y milicoulometría" no son recomendados. El término "electrodo goteante coulométrico" es más específico que el recomendado y puede ser usado cuando sea apropiado.

Clave No.	Señal de ex independencia.	Variable independiente.	Sistema de medida.	Repuesta Medida	Nombre reco - menda - do de - técni - ca.	Curva típica.	Observaciones
-----------	----------------------------	-------------------------	--------------------	-----------------	---	---------------	---------------

4.27 Potencial E vs Tiempo t

Transfere_ncia - convec_ttiva de masa - del elec_ttrodo - trabajan_te.

Cantidad de elec_tricidad de po_tencial controlado.

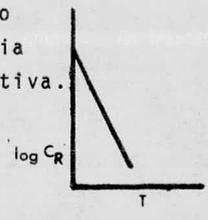
Coulome_trica -- titulación coulometri_{ca} de po_tencial controlado"

El término -- titulación coulometri_{ca} de po_tencial controlado" no es reco_mendado - por ser - inapropia_do.

4.28 Cantidad de elec_tricidad. $Q = f(t)$

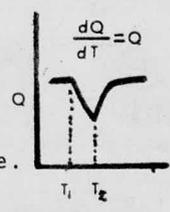
Cronoco_metria convectiva.

$$Q_r = \int_0^{\delta} i dt$$

$$- \int_0^t i dt = f(t)$$


5.26 Cantidad de elec_tricidad $Q = f(t-t)$ y $Q = f(t-t)$

Cronoco_metria de paso - de poten_tcial doble.



E podría di_ferir del - circuito po_tencial abi_eerto.

ELECTROGRAVIMETRIA.

- a) Generalidades.
- b) Electrogravimetria de la diferencia de potencial aplicada.
- c) Electrogravimetria de corriente constante
- d) Electrogravimetria de potencias controlado.

Indice de la Tabla No. 4

4.24 Masa M de material depositado sobre el electrodo--
trabajante.

4.26 Identificación o determinación de un material des-
nudado.

4.29 Masa M de material depositado sobre el electrodo -
trabajante.

- a) Generalidades.

Esta técnica es conocida como la más vieja de los métodos cuantitativos electroanalíticos. En electrogravimetria la solución es exhaustivamente electrólisisada, en otras palabras, todo el material electroactivo es niquelado encima de un cátodo el cual es lavado, secado y picado.

Obviamente el proceso es restrictivo a especies las cuales pueden ser reducidas a metales. Bismuto, Cadmio, Cobalto, Cobre, Plomo, Estaño y Zing son algunos de los metales los cuales han sido determinados electrogravimetricamente. Los tres métodos electrogravimetricos más extensamente usados son descritos abajo.

b) Electrogravimetría de la diferencia de potencial aplicada.

Una diferencia de potencial constante es aplicada a través de electrodos de platino. A través de los dos electrodos la diferencia de potencial entre estos permanece constante, el potencial de cada uno de los electrodos podrá depender sobre que especies electroactivas estén presentes en la solución. Además de, el potencial de los cátodos llevado por una corriente a más valores negativos como la concentración de la forma oxidada de las especies electroactivas es disminuida durante el experimento. Si un segundo metal está presente, este puede también ser níquelado sobre el cátodo así el potencial del electrodo será más negativo. Estas especies electroactivas están cerca de la terminación, la evolución del hidrógeno puede tener lugar en el cátodo. Esto es una buena práctica al aplicar una diferencia de potencial relativamente pequeña a través de los electrodos, de cerca de 1 a 2 V, al minimizar el cambio de la reducción simultánea de dos a más especies.

Con materiales relativamente puros, uno no encuentra el problema de reacciones simultáneas de dos especies electroactivas.

En casos semejantes, la electrolisis exhaustiva con un potencial constante aplicado puede ceder muy buenos resultados de exactitud. En el orden de 2 a 5 partes por mil. La evolución del hidrograma en el cátodo es probable al causar una estabilidad mecánicamente menor de níquelado y bajar más la precisión de la determinación por alguna posible pér-

dida de algún material. La evolución del oxígeno en el otro electrodo opuesto es también indeseable puesto que habrá una subsiguiente reacción química con las especies a ser niqueladas. Un depolarizador cático, por ejemplo, ácido nítrico es algunas veces adherido al prevenir la descarga del gas hidrógeno. Los mismos depolarizadores son reducidos a menores potenciales negativos que el ión hidrógeno y no interfiere con la producción de un niquelado estable. Estos están adheridos en concentración suficiente al tener el potencial del cátodo suficientes niveles positivos que el hidrógeno no involucra durante la electrolísis. Los depolarizadores anódicos, por ejemplo, hidracina o hidropilamina son adheridos siempre que la evolución del oxígeno en el cátodo es indeseable.

Un cambio de evolución es la electrolísis del potencial constante aplicado entre la selectividad y el tiempo para la complicación de la electrolísis, o sea la más pequeña diferencia del potencial aplicado entre los electrodos, la mayor selectividad de la reacción de electrolísis. Esto es muy deseable, si más de un metal electroactivo está presente.

De otra manera, como la diferencia de potencial aplicado es reducida, la velocidad de la reacción de electrolísis es también disminuida. Esto es reflejado en una corriente menor de electrolísis y un mayor tiempo medido para el experimento.

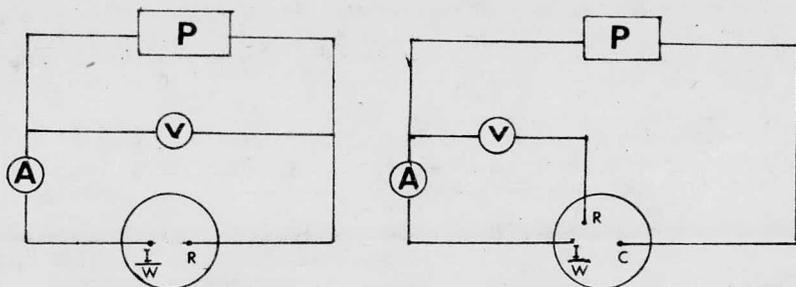
c) Electrogravimetría de Corriente - Constante.

La menor velocidad de deposición y los mayores tiempos de la electrolisis frecuentemente encontrados en aplicaciones de potencial constante aplicado son obvios al mantenimiento de una corriente relativamente grande a través de los electrodos, por ejemplo de el orden de miliamperes o amperes. La diferencia de potencial entre los electrodos también como el cambio de los potenciales en el electrodo individual lento durante este proceso, son los mismos problemas con gases desprendidos u otras impurezas como en el caso del potencial constante aplicado que es también observado.

No obstante si una cantidad indefinida con muestras relativamente puras o muestras las cuales no tienen otras especies electroactivas excepto la única a ser determinada tienen esta técnica que es rápida, simple y exacta. Aproximaciones sobre el orden de 5 partes por mil o menores son fácilmente alcanzadas.

d) Electrogravimetría de Potencial - Controlado.

En este caso el potencial de un electrodo trabajante (cátodo) es cuidadosamente controlado en un potencial preseleccionado. El potencial es determinado, usualmente al obtener a priori una curva de corriente potencial en el sistema puesto que solamente las especies electroactivas deseadas son reducidas. Un sistema de tres electrodos, en contacto al sistema de dos electrodos, es usado. Los dos sistemas son mostrados esquemáticamente en las figuras A y B mostradas.



Figs. (a) y (b). Dos y tres sistemas - electrodo

P = voltaje de superficie, fijo o variable

V = Aparato medidor de voltaje

A = Aparato medidor de voltaje

I/W = electrodo indicador o trabajante (cátodo)

R = electrodo de referencia.

C = electrodo contrario. (ánodo).

El potencial del electrodo trabajante (cátodo) es -- constantemente controlado usando algún electrodo de referencia. Un potentiostático, P, ajustó la diferencia de potencial aplicado entre el electrodo trabajante y el electrodo contrario (ánodo) al mantener el potencial del electrodo -- trabajante constante, con respecto al electrodo de referencia. Esta técnica tiene ventajas obvias en estas muestras -- las cuales contiene varias especies electroactivas. El -- retiro principal es la disminución en la corriente de electrólisis y la disminución concomitante en la velocidad de deposición del metal como el producto de electrólisis.

Con el advenimiento de componentes electrónicos analógicos modulares son fácilmente disponibles, uno puede -- construir cualquiera de estos tres tipos de aparatos de electró-

lisis a un costo relativamente bajo. Los potenciostaticos -
están comercialmente disponibles y tambien son baratos.

Clave No.	Señal de ex- cita- ción.	Variable Independiente	Sistema	Respuesta medido	Nombre Curva	Observaciones.
					reco- menda- do de- técni- ca.	típica de res- puesta

4.24		Transfe- rencia <u>con</u> vectiva - de masa - al elec- trodo tra- bajante.	Masa M de ma- terial- deposi- tado <u>so</u> bre el- electro- do tra- bajante.	elec- tro- gravi- metría	Los términos -- "electrogravime- tría interna" y- "electrogravime- tría espontánea" son denotados al denotar de posi- ción espontánea.
------	--	---	--	-----------------------------------	---

4.26	e.m.f. aplica da E ó corriente.- i(I)	Desnuda - miento cá todico ó-anodico - de un -- electrodo sólido - dentro de un elec - trolito - en una - porción - media.	Identifi - ción o de- terminación de un mate rial desnu dado.	Elec - trogra ffa.
4.29		Transfe - rencia con vectiva de masa al - electrodo- trabajante	Masa m de material- deposita- do sobre- el elec - trodo tra bajante.	potencial controla- do de -- electro - gravime - tría.

ANALISIS POR SEPARACION.

a) Generalidades.

Indice de la Tabla No. 4

4.25 separación

4.30 Separación.



La separación anódica es aplicada frecuentemente al análisis de soluciones muy diluidas de amalgamas de mercurio formando metales. Cadmio, cobre, galio, indio, plomo, y zinc están entre los metales los cuales han sido determinados por esta técnica.

El análisis por separación es una técnica de dos etapas. En la primera etapa un electrodo que consiste usualmente de una gota de mercurio es puesto a un suficiente potencial negativo y así las especies electroactivas de interés son reducidas. El metal forma una amalgama y se difunde en la gota de mercurio. Este concentra el material electroactivo como el metal - amalgama, en el electrodo. Esta electrolysis cátodica es continuada hasta que la concentración de varias amalgamas es suficientemente elevada.

En la segunda etapa de la técnica el potencial del cátodo es aumentado. En este proceso del campo de acción a más potenciales positivos, un poco de corriente anódica es generada a estos potenciales cuando los metales disueltos son oxidados. Porque el paso de preconcentración a estos picos son elevados y de esta manera fácilmente medibles. Más de una substancia puede ser determinada en un experimento

sencillo porque los picos de corriente - ánódica sucesivos - correspondientes a los diferentes metales en la amalgama son observados; así el potencial electrodo es aumentado. Solu -- ciones diluidas de 10^{-6} a 10^{-9} M han sido analizados con -- tiempos de electrolisis cátodica de 5.60 min. y resultan - exactitudes del 0.1 al 4 %. Además mercurio, un electrodo - sólido inerte, así como platino o carbón, han sido también - usados.

Clave No.	Señal de ex- cita- ción.	Variable Independiente.	Sistema	Respuesta medida	Nombre reco menda- do de técni- ca.	Curva típica de res- puesta	Observa- ciones.
-----------	--------------------------	-------------------------	---------	------------------	-------------------------------------	-----------------------------	------------------

4.25

Supera-
ción

Electro
separa-
ción.

4.30

Supera-
ción.

Potencial
controla-
do de --
electro -
separación.

CRONOPOTENCIOMETRIA.

- a) Generalidades
- b) Datos experimentales
- c) Aplicaciones.

Indice de la Tabla No. 4

4.12 Potencial $E = f(t)$

4.13 Velocidad del cambio de potencial $\frac{dE}{dt} = f(t)$

4.14 Potencial E de un electrodo indicador, absorben -
cia A o alguna otra composición dependiendo de la
propiedad del volumen de la solución electroliza-
da = $f(t)$.

Indice de la Tabla No. 5

5.1 Corriente $i(I) = f(t-t_0)$ y $f(t-t_a)$

5.3 Potencial $E = f(t)$

5.4 Potencial $E = f(t)$

5.5 Potencial $E = f(t)$

5.8 Corriente $i(I) = f(t)$ o implícitamente $f(E)$.

5.25 Corriente $i(I) = f(t-t_1)$ y $f(t-t_2)$.

Indice de la Tabla No. 6

6.1 Potencial $E = f(t)$

6.7 Corriente alterna $i_{ca}(I_{ca}) = f(t)$

a) Generalidades:

Cuando una corriente constante es mantenida en una celda electroanalítica las especies más fácilmente reducibles serán electrolisadas en el cátodo por ejemplo, y gradualmente será exhaustiva en la superficie del electrodo, permitiendo la sucesión sucesiva de los componentes más fácilmente reducibles. La solución en la interface del electrodo puede ser considerada a ser titulada por la adición de un reactivo, el electrón, a la velocidad constante. Por consiguiente un registrador de el potencial del electrodo con respecto al tiempo podrá parecer similar al perfil de la curva obtenida con titulaciones potenciometricas convencionales.

Es evidente que la concentración de unas especies dadas en la interface del electrodo en cualquier tiempo dependen de la velocidad de reabastecimiento por electromigración, mezclado y difución. Por el uso de un electrolito soporte y el matenimiento de soluciones completas, los primeros dos factores son minimizados así que la difución viene limitando el proceso de transferencia de masa, Bajo estas condiciones, el tiempo requefido al conseguir el punto de infalación en el cronopotenciograma llamado el tiempo de transición, es referido a las concentraciones de las especies reducibles.

Para una difución linear en un electrodo planar, el arreglo más frecuentemente usado, puede mostrar que la concentración, C, y el tiempo de transición, t, que son relatados por:

$$C = (2 i_{\infty} / n F D^{1/2}) \dots \dots \dots (1)$$

donde:

i = la densidad de corriente (corriente / área del electrodo)

D = es el coeficiente de difusión de las especies re -
ducibles.

Y los otros símbolos tienen el significado usual. Esto puede ser mostrado también como el potencial observado cuando el tiempo de la electrolisis es $1/4$ del tiempo de transición, $E_{t/4}$, es una característica cualitativa del proceso - electrodo, similar al potencial de media onda de polarografía.

$$C = k i_0 t^{1/2} \quad \text{----- (2)}$$

Por consiguiente, una t favorable puede ser conseguida por la selección propia de la corriente de densidad. En general, grandes valores de t son deseables para análisis cuantitativo.

Sin embargo, pequeños valores pueden ser preferidos en cada estudio como un fenómeno del electrodo pasajero, por ejemplo: En valores prácticos de t mayores de 100 seg. son difíciles al obtener desordenes esperados a la vibración y convección. Un límite práctico menor aparece al estar cerca de 1 m seg.

El establecimiento de condiciones de difusión controladas es normalmente verificado por variación de la corriente de densidad a la composición contenta y observando la constancia del producto $i_0 t^{1/2}$. Si el material reducido -

experimenta nueva disposición u otras reacciones previas a la electrolisis, ejemplo, disociación de un ión complejo, el producto disminuye con el incremento en la densidad de corriente.

La interpretación de cronopotenciogramas para procesos de electrodos consecutivos ofrecen algunas complicaciones, sobre la deflexión de la sustancia más fácilmente reducida. Los ajustes de potencial a esta para la siguiente fácilmente reducida. Sin embargo, ambas reducciones proceden simultáneamente y la corriente es accionada así que el segundo proceso es mayor al conseguir que el tiempo de transición esté presente sólo.

Una derivación envolvente de la expresión general:

$$(t_1 + t_2 + \dots + t)^{\frac{1}{2}} - (t_1 + t_2 + \dots + t_{n-1})^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{4} N_p F D_e^{\frac{1}{2}} / 2i_0 \right) C_p \dots (3)$$

donde las suscripciones se refieren al proceso consecutivo del electrodo.

Las reacciones del electrodo que proceden a un paso discreto están sujetas a consideraciones similares. Para dos transiciones resueltas, la relación es:

$$t_2 = t_1 \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 + 2 \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \dots \dots \dots (4)$$

B) Datos Experimentales.

Instrumentación no comercial está disponible para usar en la cronopotenciometría. Sin embargo, las partes componentes están disponibles y satisfactoriamente equipadas además de que pueden ser fácilmente montadas. Los arreglos

descritos por Reilley y sus colaboradores son muy convenientes.

Un registrador de impedancia elevada es requerida. Y tendrá una velocidad rápida de respuestas (periodo de $1/10 t$ y un amplio rango de velocidad de representación gráfica es altamente deseado. Para valores t en el rango de 10 a 100 - seg., registradores ordinarios son convenientes. Un registrador oscilográfico es requerido para valores de t menores de 10 seg.

Celdas electroanalíticas podrán ser especialmente construidas al proveer un electrodo plano de superficie. El electrodo de referencia podrá ser localizado cerrado al electrodo de superficie de minimizar, las correcciones de la gota de voltaje ohmico (iR). Los electrodos de mercurio han sido comúnmente usados. El escurrimiento del electrolito entre el mercurio y la pared de la celda pueden causar impresiones en la geometría del electrodo. La celda mostrada en la figura A diseñada por Delehay hace uso del caracter hidrofóbico de la lucita el confinar la gota de mercurio.

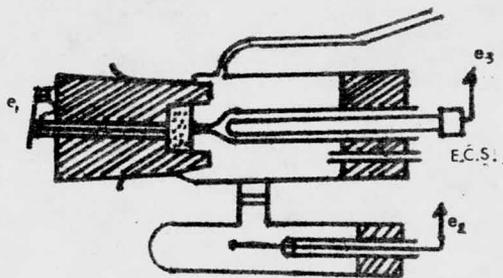


Fig. A. Celda electroanalítica para mediciones cronopotenciométricas.

La corriente de electrolisis en el rango de μA a mA -- podrá ser posible. Corrientes de 1 a 10 mA son comunmente - usadas.

El electrodo podrá estar no polarizado y los productos de esta reacción electrodo no interferirán con el proceso -- analítico. La mayoría de los investigadores tienen aislados- estos electrodos contrarios. Sin embargo, el uso de depoliza- dos adecuados es permitido.

Al decir aguja reguladora, la celda podrá ser montada- al minimizar desordenes vibracionales.

Los electrodos de soporte son necesarios como en el ca so de la polarografía, la extracción de oxígeno es un requeri miento frecuente.

c) Aplicaciones:

La cronopotenciometría ha encontrado aplicaciones sola mente limitadas en el analisis práctico.

Sin embargo, las posibilidades de la técnica están -- bien ilustrados en una investigación de Iwamoto, Adams y -- Lott. Ellos construyeron una nueva celda la cual puede ser - usada con una simple gota de (0.05 ml o menos) de solución. Los electrodos trabajantes consisten de un tubo capilar mos- trado verticalmente conteniendo mercurio. Sobre esto estuvo- puesto un electrodo de calomel (Beckman) como el usado en - PH metros, al servir como el electrodo de referencia. Un -- alambre de platino envuelto al rededor del electrodo de re - ferencia sirve como el ánodo trabajante. La gota de solución

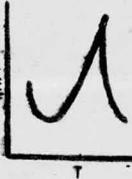
estuvo puesta sobre la superficie de mercurio lavado con un extremo capilar, y los electrodos de referencia y trabajan -
tes estan más bajos al hacer contacto con esta. Otro arreglo
usa una lámina de platino como el cátodo. La lámina ha sido
recubierta con un plastico, excepto para el área pequeña --
donde la gota estuvo puesta.

El funcionamiento de la celda fue estudiado en la re -
ducción de iones ferricianida y en la oxidación de ferrocia -
nida y en lo iones yoduro. En el último una gota conteniendo
 2.5×10^{-10} equivalentes de yoduro. El tiempo para una medi -
ción fue de solamente de 1 a 2 min., y pequeñas gotas podrán
ser manejados.

La aplicación de una película de coulometría por sepa -
ración a la determinación de la protección gruesa del metal -
recubierto y las capas de la corrosión del oxido sobre una -
variedad de metales base ha sido revisada por De Ford. Esto
es posible el determinar menos que una monocapa de una peli -
cula bajo condiciones favorables. Similarmente rastros de -
iones de metal en la solución pueden ser determinados por -
deposición como una película sobre un electrodo conveniente,
seguido por el análisis de la película resultante por sepa -
ración conlometrica. Cantidades de submicrogramos de plata -
en un volumen de solución han sido determinados de esta ma -
nera.

Clave No.	Señal de ex- cita- ción- cons- tante	Variable indepen- diente	Sistema	Respuesta medida	Nombre reco- menda- do de- técnica.	Curva típica de res- puesta	Observa- ciones
-----------	--------------------------------------	--------------------------	---------	------------------	-------------------------------------	-----------------------------	-----------------

4.12	Tiempo t	Electro- indicador es- taciona- rio en- una so- lución- no agi- tada.	Poten- cial $E=f(t)$	Crono- poten- ciome- tría.		
------	----------	---	----------------------	----------------------------	---	--

4.13			Veloci- dad del- cambio del po- tencial- $\frac{dE}{dt} = f(t)$	Deriva- da de la cronopo- tenciome- tría.		
------	--	--	---	---	---	--

4.14	Transferen- cia de masa convectiva - al electrodo trabajante.	Poten- cial E - de un -- electro- do indi- cador.	Absorban- cia A, o alguna o- tra compo			Los términos parecidos - "titulación- potenciome- trica coulo- metrica" o - "coulometría de corriente
------	---	---	--	--	---	---

Clave No.	Señal de ex cita- ción-	Variable indepen- diente	Sistema	Respuesta medida	Nombre Curva	Observa- ciones
					reco - menda- do de- técni- ca.	típica de res puesta

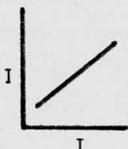
4.14
Cont.

sición de - pendiente - la propie - dad de el - volúmen de - la solución electroliza da.
= f (t)

controlada - con el punto de detección final poten- ciometrico"- son recomen- dadas cuando la técnica - de la locali- zación del - punto final- es especifi- cado.

CRONOPOTENCIOMETRIA.

Clave No.	Señal de excitación.	Variable independiente	Sistema de medida	Respuesta medida	Nombre de la técnica	Curva típica de respuesta.	Observaciones
-----------	----------------------	------------------------	-------------------	------------------	----------------------	----------------------------	---------------

5.1	Corriente i (I)	$i = i^0 + at$	Electrodo indicador estacionario en solución no agitada	Potencial $E = f(t)$	Cronopotenciometría con corriente lineal alcanzada.		
-----	-------------------	----------------	---	----------------------	---	---	--

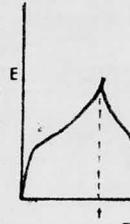
5.3	$i = f(t)$ (No lineal pero monoa-tómico)	Electrodo indicador estacionario en solución sin agitar.	Potencial $E = f(t)$	Corriente programada de cronopotenciometría.	La naturaleza de la corriente tiempo de dependencia podrá ser especificada separadamente. Para un caso especial en el cual i es una función lineal de t . ver 5.1		
-----	---	--	----------------------	--	--	--	---

Clave No.	Señal de ex - cita - ción.	Manera de va - ria - ción.	Sistema	Respuesta Medida	Nombre reco - menda - do de la téc - nica	Curva típica de res - puesta	Observaciones.
-----------	----------------------------	----------------------------	---------	------------------	---	------------------------------	----------------

5.4 $i=i$ Electro - Potencia
 para in - cial
 $t < t_1$ dicador $E=f(t)$
 para estacio -
 $t > t_1$ nario -
 en una -
 solu -
 ción --
 sin agi -
 tar.



Paso de corrien - te cre - no - potencia - trica.



El término "inversión de corriente cronopotencia" es recomendado para el caso especial en el cual $i_2=i_1$. El término "cesación de corriente cronopotencia" es recomendada para el caso especial en que $i_2=0$

Clave No.	Señal de ex-cita-ción.	Manera de va-riación.	Sistema de medida	Respuesta medida	Nombre reco-menda-do de la técnica	Curva típica de res-puesta	Observaciones.

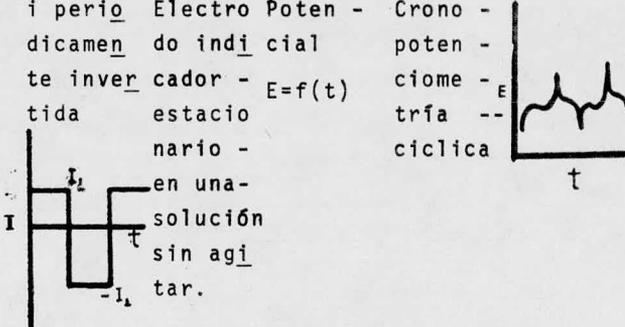
5.5 i perío dicamen te inver tida

Electro Poten do indi cial

Estacio nario - en una solución sin agi tar.

$E=f(t)$

Crono - poten - ciome - tría - - ciclica



El término "inversión de corriente ciclica-cronopotenciometrica" puede ser usado cuando $i_2 = i_1$, y el término "paso de corriente ciclica cronopotenciometrica" - puede ser usado cuando $i_2 \neq i_1$. - Estos dos términos podrán no ser usados excepto al enfatizar la diferencia entre ellos.

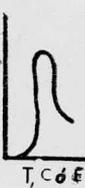
Clave No.	Señal de ex- cita- ción	Manera de va- riaci- ón.	Sistema	Respuesta medida	Nombre	Curva	Observa- ciones
-----------	-------------------------	--------------------------	---------	------------------	--------	-------	-----------------

5.8 e.m.f. apli- cada ó Potencial E



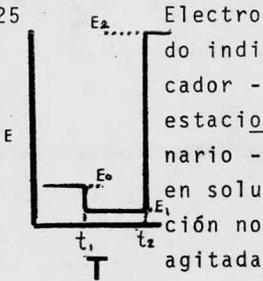
Trans- Corri ferente cia de $i(I) = f(t)$ difusi ó va a -impli cual - cita- quier- mente elec - $f(E)$ trodo- indica dor de quien- su perfi- cie no es re- novada

Crono poten- ciome- tría- con - poten- cial- lineal alcan- zado, elec- trodo esta- ciona- rio - volta metri co, o volta metría lineal alcan- zada.



El nombre di- recto "Crono- potenciome- tría con po- tencial li- near alcanza- do es supe- rior en prin- cipio porque todos los da- tos experi- mentales son dependientes de la veloci- dad alcanza- da, la alter- nativa "elec- trodo esta- cionario vol- tametrico - esta firme- mente atrin- cherado en - la Literatu- ra. Simple alcan- ce polarográ- fico (5.16) - es un caso - especial de- esta técnica.

5.25



Electrodo indicador - estacionario - en soluci3n no agitada

Corriente $i(I) = f(t - t_1)$ y $f(t - t_2)$

Doble periodo de potencial - al cronopotenciometro.



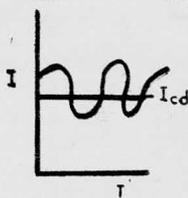
E podr3 definir del circuito potencial-abierto si no - las t3cnicas -- son propiamente llamadas cronopotenciometria y "cronoulomati-co" respectivamente.

6.1 Corriente $i(I)$

$i = i_{cd} + \text{Cualquier Sen electrodo indicador}$

Potencial $E = f(t)$

Cronopotenciometria con corriente alterna-impuesta.

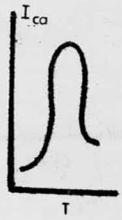


6.7 Corriente
 i (I) e -
 fem apli-
 cada a -
 potencial
 E.

$i = \text{constante}$
 $i_{ca} = E_{ca} \sin \omega t$

Mercurio Corrien
 goteante te al -
 u otro - terna -
 electro- $i_{ca} (I_{ca})$
 do liqui - $= f(t)$
 ductor -
 de cual -
 quier -
 electro-
 do de -
 quien la
 superfi-
 cie es -
 renovada

Cronopo
 tencia-
 nutria-
 de vol-
 taje al
 terno.



POLAROGRAFIA

a) Generalidades.

Indice de la Tabla No. 5

5.2 Potencial $E = f(i)$ de $E = f(t)$

5.7 Velocidad del cambio de potencial $\frac{dE}{dt} = f(E)$

5.9 Corriente $i(I) = f(E)$

5.10 Velocidad del cambio de corriente $\frac{di}{dt} \left(\frac{dI}{dt} \right)$

$$\frac{di}{dE} \left(\frac{dI}{dE} \right) = f(E)$$

5.11 Diferencia de corriente $dI (\Delta I) = f(E)$

5.12 Corriente $i(I) = f(E)$

5.13 Velocidad del cambio de corriente $\frac{di}{dt} \left(\frac{dI}{dt} \right)$

$$\text{implícitamente } \frac{di}{dE} = f(E)$$

5.14 Diferencia de corriente $\Delta I (I) = f(E)$

5.15 Corriente $i(I) = f(E)$

5.16 Corriente $i(I) = f(E)$

5.17 Corriente $i(I) = f(E)$

5.18 Corriente $i(I) = f(E)$

5.19 Corriente $i(I) = f(E)$

5.20 Corriente $i(I) = f(E)$

5.21 Corriente $i(I) = f(E)$

5.22 Corriente $i(I) = f(E)$

5.23 Diferencia de corriente $\Delta i (\Delta I) = f(E)$ impli -

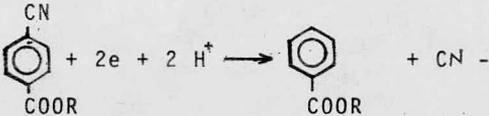
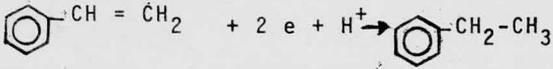
$$\text{citadamente } \frac{di}{dt} \left(\frac{dI}{dt} \right) = \frac{di}{dE} \frac{dI}{dE} = f(E)$$

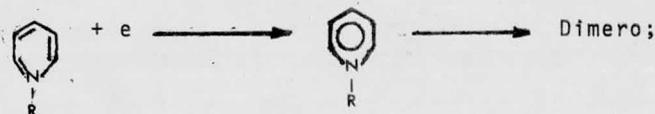
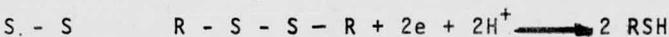
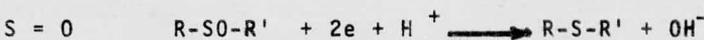
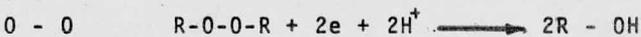
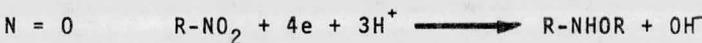
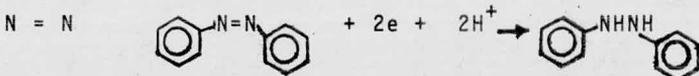
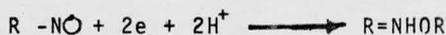
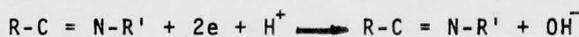
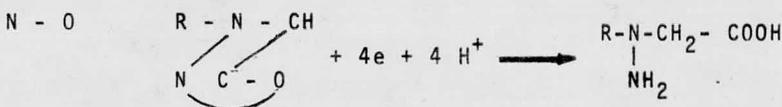
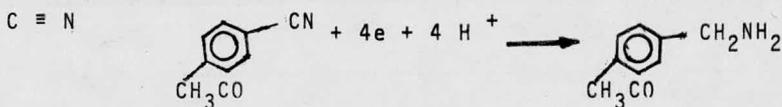
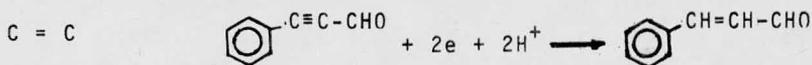
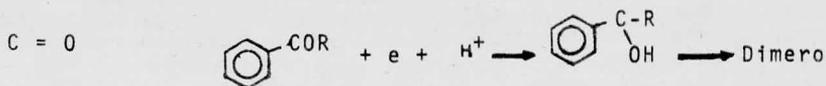
5.24 Corriente $i(I) = f(E)$

El método no es limitado a elementos inorgánicos.

Polarográficamente incluye especies orgánicas activas, como son hidrocarburos aromáticos, ácidos carboxílicos alifáticos insaturados y ácidos carboxílicos aromáticos, Tioles, compuestos carbonílicos, aminas, proteínas y aminoácidos. -- (ver. tabla).

Tabla A. Proceso Simplificado de una Reducción Orgánica en Polarografía.

Grupo enlazante	Ejemplo
C - C	 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})(\text{COOR}) + 2e + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOR}) + \text{CN}^-$
C - N	$\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NR}_3 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{RCOCH}_3 + \text{NR}_3$
C - X	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{Br} + 2e + \text{H}^+ \longrightarrow \text{R}-\text{CH}_3 + \text{Br}^-$ $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R} + 2e \longrightarrow \text{R}'-\text{CH}=\text{CH}-\text{R} + 2\text{Br}^-$
C = C	 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2e + \text{H}^+ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
C = N	$\text{R}'-\overset{(+)}{\text{C}}-\text{R}'' + 2e + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{R}'-\text{CH}-\text{R}''$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="text-align: center;"> \parallel HNR </div> <div style="text-align: center;"> $$ HNR </div> </div>



5.27 Potencial $E = f(t-t')$ y pendiente $\frac{dE}{d(t-t')^{1/2}}$ de una gráfica de $E^{1/2}$ vs. $(t-t')^{1/2}$ intercepta el plano.

Indice de la Tabla No. 6

- 6.2 Corriente $i(I) = f(E)$
- 6.3 Diferencia de corriente $i(I) = f(E_o \text{ o } E_s)$.
- 6.4 Corriente alterna $i_{as}(I_{ca}) = f(E_{cd})$.
- 6.5 Corriente de la onda cuadrada $i_{sw}(I_{sw}) = f(E_{cd})$
- 6.6 Voltaje alterno $E_{ca} = f(E_{cd})$.
- 6.8 Corriente alterna $I_{ca}(I_{ca}) = f(E_{cd})$.
- 6.9 Polarografía de elevada ca.
- 6.10 Demodulación de la corriente faradica $i_{FD} = f(E_{cd})$.
- 6.11 Rectificación de corriente faradica $(I_{FR}) = f(E_{cd})$
- 6.12 Corriente alterna $(I_{ac}) = f(E_{cd})$
- 6.13 Corriente alterna $i_{ca}(I_{ca}) = f(E_{cd})$
- 6.14 Corriente de rectificación faradica $I_{FR} = f(E_{cd})$

a) Generalidades.

La polarografía es usada al determinar la concentración de especies electroactivas en solución por estado de oxidación cambiante de estos elementos o componentes de interés. Así que la polarografía es solamente aplicable a la determinación de especies electroactivas en dos o más relativamente estables estados de oxidación.

El método puede determinar elementos en concentraciones tan bajas como unas pocas ppm. La sensibilidad es proporcional al número de electrones transferidos, donde seis o más electrones pueden estar durante una reacción de reducción u de oxidación.

A elevadas concentraciones de sustancias de interés la polarografía no siempre es bien aprovechada, especialmente si solo una sustancia que es de interés. Esto es debido a la inherentemente baja exactitud y precisión de el método.

La polarografía es especialmente aplicable cuando diferentes estados de oxidación de un elemento son encontrados simultáneamente en una solución y no desea determinar las concentraciones relativas de este elemento. La polarografía es también una muy buena técnica cuando un elemento y una porción orgánica de un compuesto metalorgánico tiene que ser determinado simultáneamente en solución.

Si uno de los electrodos de la celda de electrolisis (ver figura A): se sustituye por un microelectrodo, la velocidad a la cual la sustancia reaccionante llega a la superficie del electrodo puede limitar la corriente. Este electrodo se dice que está "polarizado", porque la corriente ya no depende del potencial, sino más bien de la velocidad de difusión de las especies electroactivas.

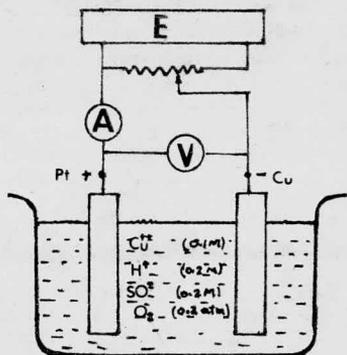


Fig. A Aparato para el electrodeposito del cobre.

A = amperimetro, V = voltimetro

Sin embargo el microelectrodo de uso más común (ver - figura B). Consiste en pequeñas gotas de mercurio que salen de un tubo capilar (de 0.06 a 0.08 mm. aproximadamente, de diametro (interno) perforado. El mercurio se purifica fácilmente y en este dispositivo se renueva constantemente su superficie a medida que la gota crece. Un electrodo externo de referencia completa la celda electrolítica. El circuito eléctrico proporciona una fuente de voltaje aplicado, constantemente, y tiene un aditamento para medir las corrientes de electrolisis sumamente pequeñas (de 10^{-8} a 10^{-4} amp.)

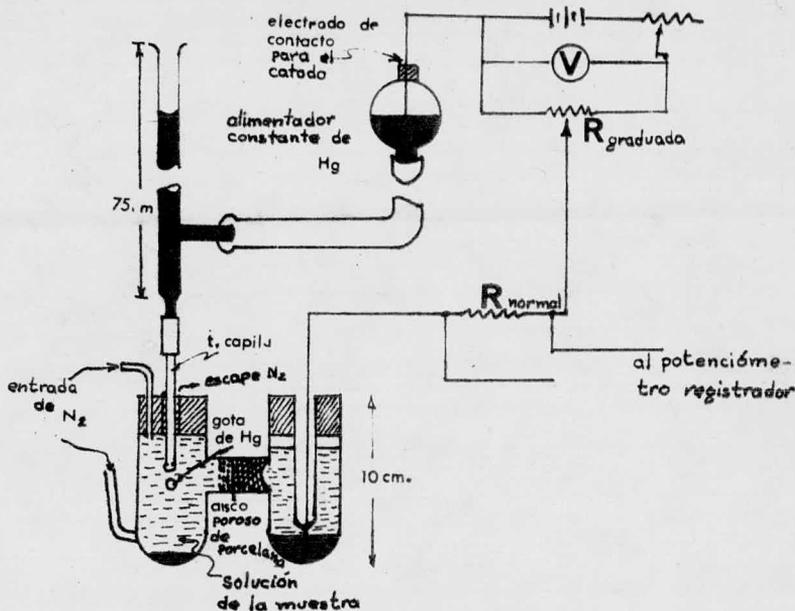


Fig. B Celda polarografica (según Lingane y Laitinem) y -
Circuito eléctrico fundamental requerido para obtener curvas
de corriente - voltaje.

EGM = Electrodo goteante de mercurio.

R = electrodo de referencia (Electrodo de Calomel Saturado
(ECS).

En los aparatos modernos el contacto se efectua a tra-
ves de la resistencia calibrada, con un motor sincronizado -
que aumenta el voltaje aplicado a una velocidad constante y
la corriente se mide con un registrador automatico.

La polarografía es el estudio de las relaciones co --
rriente - voltaje obtenidas con este aparato. Si las condi -

ciones son las adecuadas, la interpretación del "polarograma ma" (corriente contra voltaje), Figura C, así obtenido nos da la naturaleza y la concentración de las especies reaccionantes.

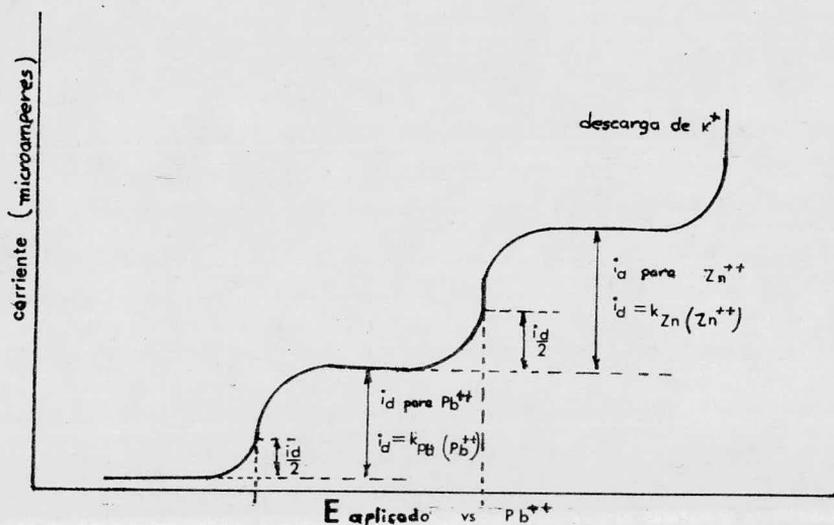


Figura C. Polarograma de Pb⁺⁺ 1 mM y Zn⁺⁺ 1 mM en KCl 1M.

En la figura C se encuentra un polarograma típico de una solución que tiene Pb⁺⁺ 10⁻³ M y Zn⁺⁺ 10⁻³ M en KCl 1M. La presencia de una gran cantidad de "electrolito de soporte" (KCl 1M) asegura que la corriente depende de la difusión debida a los gradientes de concentración más bien que de las fuerzas eléctricas de atracción y, además, reduce la resistencia eléctrica de la solución. Los escalones del polarograma se denominan "ondas polarográficas" y cada onda proviene de una reacción del electrodo. A medida que el voltaje aplicado aumenta, las sustancias reducibles, una vez que alcanzan su potencial de descomposición, van generando

las ondas. Cada una de las reacciones del electrodo tiene su "potencial de media onda", $E_{1/2}$, exclusivo, que sirve para identificar la sustancia. La altura de la onda, i_d (aumento de corriente), es directamente proporcional a la concentración de la sustancia reaccionante, aún cuando la constante de proporcionalidad, k , varíe ligeramente de una sustancia a otra.

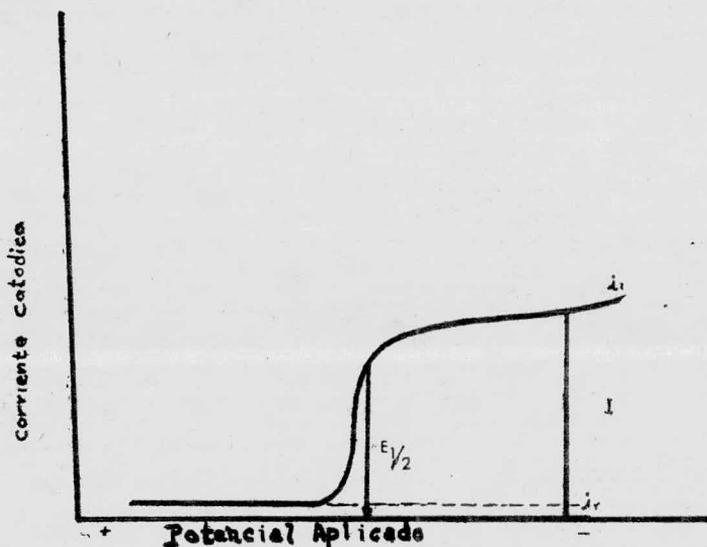


Figura D. Curva de Potencial aplicado.

$E_{1/2}$ = Potencial de media onda

i_l = Corriente limitante

i_d = Aumento de corriente (altura de la onda)

La figura D, muestra la corriente catódica observada como una función del potencial aplicado. En la región donde el potencial aplicado es menor que el potencial electroquímico

co al cual la reacción electroquímica ocurre corriente no -
apreciable es observada. A elevados potenciales aplicados -
una corriente es observada. El "potencial de media onda", -
 $E_{I/2}$, es característica para cada estado de oxidación de -
especies electroactivas. Desafortunadamente, este valor no -
es suficientemente constante para ser usado para propósitos -
cualitativos porque $E_{I/2}$ está muy influenciada por el pH, -
agentes complejos, iones fuertes, la presencia de perezas -
orgánicas, y de otros factores.

La magnitud de la corriente limitante es determinada -
por la velocidad a la cual las especies electroactivas pue -
den conseguir la superficie del electrodo. Con un pequeño -
electrodo, así como el DMB (electrodo goteante de mercurio),
esta velocidad es frecuentemente una difusión controlada. --
El electrodo es así llamado a ser "polarizado", de lo cual -
el término polarografía es derivado. Entonces la magnitud -
de la corriente es una función de la concentración de espe -
cies electroactivas en solución, bajo cuidadosas condiciones
controladas esta concentración puede ser derivada del tamaño
de la corriente.

Es notable que la polarografía es el único método --
electroquímico en el cual las concentraciones son determina -
das directamente de la medida de una corriente.

Un polarograma actual es mostrado en la fig. E, de la -
cual el polarograma de la Fig. D puede ser derivado.

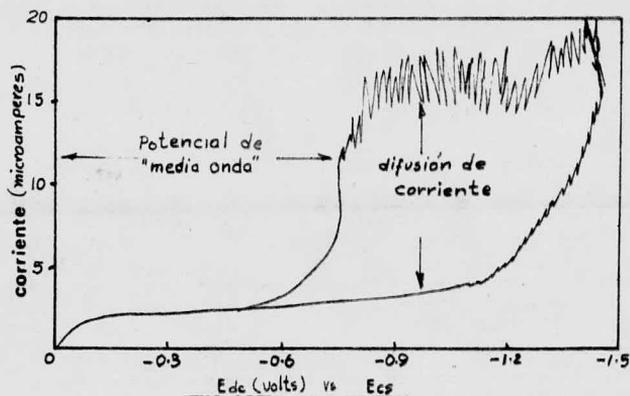


Figura E (a) Polarograma de IM HCl conteniendo 0.5 mM- Cd (II) La onda es debida a la reducci3n de Cd(II) a Cd amalgama, lo plateado lo cual empieza aproximadamente a 0.75 V refleja pr3cticamente la completa reducci3n de todos los iones de el Cd (II)

(b) Polarograma de IM HCl solo.

Tabla 5. T3cnicas involucrando reacciones en el electrodo -- y se1ales de excitaci3n variable de gran amplitud.

Clave No.	Señal de ex - cita - ción.	Manera de va - ria - ción.	Sistema	Respuesta medida	Nombre reco - menda - do de la tée - nica.	Curva típica de res - puestas.	Observa - ciones.
-----------	----------------------------	----------------------------	---------	------------------	--	--------------------------------	-------------------

5.2

Mercurio go - teante - (u otro - electro - do liqui - do conduc - tor) o - cualqui - -er otro electro - do indi - cador de quien la superfi - cie es + renova - da.

Poten - cial
 $E=f(i)$
 ó
 $E=f(t)$

Corrien - te ex - plorato - ria de - polaro - graffa - (o pola - rogra - fía con corrien - te li - neal al cazada.

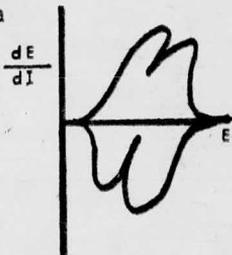


Clave No.	Señal de ex-cita-ción.	Manera de va-riación	Sistema	Respuesta medida	Nombre reco-menda-do de la técnica.	Curva típica de res-puesta	Observaciones
-----------	------------------------	----------------------	---------	------------------	-------------------------------------	----------------------------	---------------

5.7 Mercurio - goteante u otro electrodos de cualquier electrodos indicadores de su superficie es renovada.

Velocidad del cambio del potencial
 $\frac{dE}{df} = f(E)$

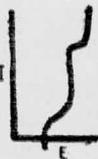
Oscilopolarografía



5.12 Mercurio - goteante u otro electrodos de cualquier otro electrodos indicadores de su superficie es renovada.

Corriente $i(I)=f(E)$

Polorografía (o cd polarográfica).



Desde el punto de vista de nomenclatura sistemática el término "cd depolorografía" en un nombre impropio y - podrá ser - usado sola-mente cuando la distin-ción entre esta técnica y otra sea - como "polorografía de --ca" o "polarografía de --ra", esto - tiene que - ser enfatiza-do.

Clave	Señal	Manera	Sistema	Respuesta	Nombre	Curva	Observa --
No.	de ex de va-	cia- ria -		medida	reco - típica	ciones	
	ción	ción.			menda - de res		
					do de -puesta		
					técni-		
					ca.		

5.13

Velocidad - Polaro
del cambio- graffa $\frac{dI}{dt}$
de corrien- deriva
te di (dI) da (o-
dt (dt) 'ó- la de-
implicita - rivada
mente. de po-
 $\frac{di}{dE} = f(E)$ laro -
dE graffa
dc)



Ver la obser-
vación acer-
ca de "polaro
graffa dc" -
arriba.

5.14

Dos pen -
dientes ó
corriente
de mercu -
rio (ó --
cualquier-
otro elec-
trodo li -
quido con-
ductor) en-
soluciones
separadas-
con elec -
trodo de -
referencia
en cada -
una.

Diferencia - Polaro
de corrien- graffa ΔI
te diferen-
 $\Delta I (I) =$ cial---
f (E) (o dife-
rencial
de pola-
rogra -
ffa dc)



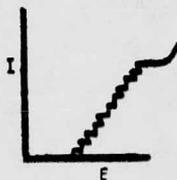
Ver la obser-
vación acer-
ca de "pola-
rograffa dc"
antes dicha.

Clave No.	Señal de ex - cita - ción.	Manera de va - ria -- ción.	Sistema	Respuesta medida	Nombre reco - menda - do de técni - ca.	Curva - típica de res - puesta	Observa - ciones
-----------	----------------------------	-----------------------------	---------	------------------	---	--------------------------------	------------------

5.15

Como para polarogra (5.12) - pero con corriente solamente en el intervalo: - $t_1 \leftarrow t \leq t_1$ + Δt durante - la pen - diente l_i bre, el - registra - dor desco - nectado - entre in - tervalos - sucesivos.

Corriente $i(I) = f(E)$ - Polarografía muestra



Clave No.	Señal de ex- cita- ción	Manera de va- riación	Sistema	Respuesta medida	Nombre reco- menda- do de técni- ca.	Curva de res- puesta.	Observa- ciones
-----------	-------------------------	-----------------------	---------	------------------	--------------------------------------	-----------------------	-----------------

5.16

Mercurio- goteante (u otro electrolido - conductor de cual - quier - otro elec- trodo in- dicador - de quien- la super- ficie es- renovada.

Corriente. $i(I) = f(E)$ simple



En el caso limitante- donde el - alcance es - tñ rápido que el cam- bio del - area duran- te el al- cance es - insignifi- ca el tér- mino "elec- trodo go- teante cro- noamperome- rometrico- con poten- cilineal - (ó voltaje alcanzado" es recomen- dado.

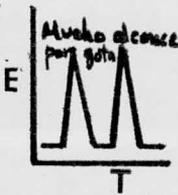
El término "alcance - simple de- polarogra- fía oscilo- grafica" y "polagro - grafía cá-

Clave No.	Señal de ex-cita-ción.	Manera de va-ria -- ción.	Sistema --	Respuesta medida	Nombre reco-menda-do de técni-ca.	Curva de res-puesta	Observa-ciones
-----------	------------------------	---------------------------	------------	------------------	-----------------------------------	---------------------	----------------

5.16
Cont.

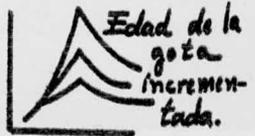
todica" --
son encon-
trados en-
la litera-
tura pero-
no son re-
comendadas.

5.17

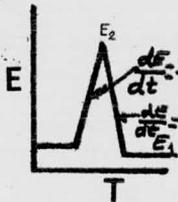


Como pa-
ra al-
cance po-
larogra-
fico (5.-
16)

Corri-
ente.
 $i(I) =$
 $f(E)$
de multi-
alcance.

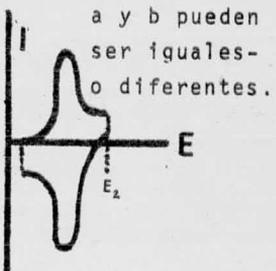


5.18



Como para Corri-
alcance-ente
polarografía $i(I) =$
fico $f(E)$
(5.16)

Polarogra-
fía de -
onda Tri-
angular.



(Un ciclo
por gota).

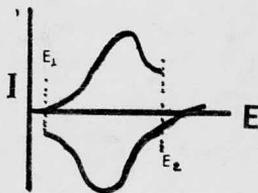
Clave No.	Señal de ex-cita-ción	Manera de va-ria-ción	Sistema de va-ria-ción	Respuesta medida	Nombre de onda Triangu-lar.	Curva típica de res-puesta técnica.	Observaciones
-----------	-----------------------	-----------------------	------------------------	------------------	-----------------------------	-------------------------------------	---------------

5.19

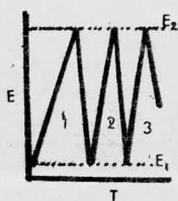
Como pa-ra alcan-ce vol-trico (5.8)

Corri-ente $i(I) = f(E)$

Polaro-gra-fa de onda Triangu-lar.



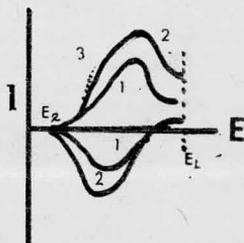
5.20



Como pa-ra polaro-gra-fa de alcan-ce simple.

Corri-ente $i(I) = f(E)$

Polaro-gra-fa de onda Triangu-lar.



5.21

Como pa-ra vol-ta-metría de alcan-ce lineal (5.8)

Corri-ente $i(I) = f(E)$

Polaro-gra-fa de onda ciclica Triangu-lar.

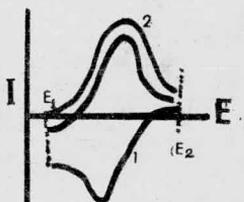
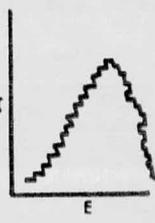


Tabla (5) Cont.

Clave No.	Manera de variación	Sistema de medida	Respuesta	Nombre recomendado de técnica.	Curva de respuesta típica.	Observaciones.
5.22	 <p>Intervalos de Medición</p> <p>$E_i = E_0 + i \Delta E$</p>	Como para polarografía de alcance (5.16)	Corriente polarográfica $i(I) = i(E)$ so.	Polarografía de pulso.		Esta es la diferencia entre el número de pulsaciones durante la vida de una gota que distingue esta técnica de la polarografía de Kaulo - sek (5.24)
5.23	 <p>Intervalos de medición</p> <p>$E_i = E_0 + i \Delta E$</p> <p>(Un pulso por gota).</p>		Diferencia de corriente de pulso $(\Delta I) = f(E) - f(E - \Delta E)$ implícitamente $\frac{di}{dt} \left(\frac{dI}{dt} \right)$ ó $\frac{di}{dE} \left(\frac{dI}{dE} \right) = f(E)$.	Derivada de la polarografía de pulso.		La respuesta medida es la diferencia entre la corriente directa que fluye durante el intervalo medido y la corriente directa que fluye durante el intervalo correspondiente durante la vida de la gota que precede. Para polarografía de pulso ver (6.3)

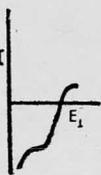
Clave No.	Manera de variación	Sistema	Respuesta medida	Nombre reco mendado de técnica	Curva de respues- ta tipi- ca.	Observa- ciones.
-----------	---------------------	---------	------------------	--------------------------------	--------------------------------	------------------

5.24

Como para Corri polarogra ente. (i(I)= f(E)).
 fía de simple al cance.
 (5.16)
 $E_1 = E_{stat}$



Polaro - grafia - Kaulosek



El rango de varia - ción de E puede ser confinado a valores más positivos que E o puede incluir E - solamente la prime - ra posibilidad es - mostrada en la ilus - tración de esta - curva. Dependiendo - sobre la localiza - ción de E el rango - de variación de E y la manera en el cu - al el registrador - es conectado, las - curvas de respuesta tienen diferentes - características.

Tabla (5) Cont.

Clave No.	Señal de excitación.	Manera de variación.	Sistema	Respuesta medida	Nombre Curva	Observaciones
-----------	----------------------	----------------------	---------	------------------	--------------	---------------

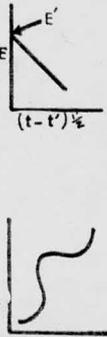
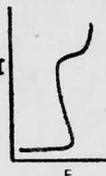
5.27	Canti- dad de que elec - trici- dad Q.	Un cambio de incre- menta la- magnitud- uniforme- mente de- gota a -- gota, es- rápidamen- te inyec- tado a la edad de - la gota - t'	Indica dor de E=f(t-t') liqui- y go- te: tean - de- te, - -- elec - trodo- fica de re- vs(t-t') ^{1/2} = f intercepta el plano.	Polaro graffia de car ga in- cremen tada. de una grã fica de E - vs(t-t') ^{1/2} = f intercepta el plano.		Los nombres- "Polarogra - fia de paso- de carga" y - "Polarogra - fia de des - carga" no - son recomen- dados.
------	--	--	---	--	---	--

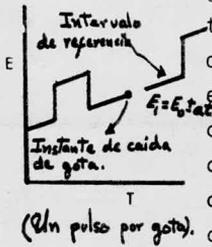
Tabla 6. Técnicas involucrando reacciones electrodo y señales de excitación variable de amplitud corta.

Clave No.	Señal de excitación.	Manera de aplicar potencia.	Sistema de medida.	Respuesta.	Nombre de la técnica.	Curva típica.	Observaciones.
-----------	----------------------	-----------------------------	--------------------	------------	-----------------------	---------------	----------------

6.2	e.m.f.	$E = E_0 + \sum_{n=0}^{\infty} (\Delta E)$	Mercurio goteante (u otro electrodo liquido con conductor) de cualquier otro electrodo indicador de quien la superficie es renovada.	Corriente $i(I) = f(E)$	Polarografía de escala.		n = número de pasos
-----	--------	--	--	-------------------------	-------------------------	---	---------------------

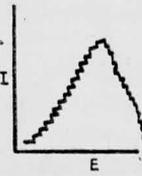


6.3



Mercurio goteante (u otro electrodo liquido con ductor) de cualquier otro electrodo indicador de quien la superficie de renovación da.

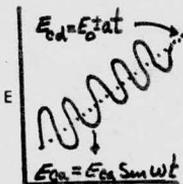
Diferencia de potencial $i(I) = f(E \text{ o } E)$ de pulso.



La respuesta medida es la diferencia entre la corriente directa que fluye durante el intervalo de medición y la que fluye durante el corto intervalo que precede a la aplicación del pulso, es denominada esta técnica "Polarografía de pulso derivado".

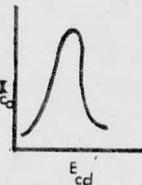
Clave No.	Señal de ex variación cita-ción.	Manera de Sistema	Respuesta medida	Nombre re comendado de técnica	Curva de respues-ta	Observa-ti-pica.
-----------	----------------------------------	-------------------	------------------	--------------------------------	---------------------	------------------

6.4



Mercurio goteante (u otro electrodo liquido con ductor).

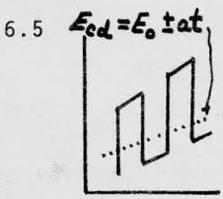
Corriente alterna de ca. $i_{as}(I_{ca}) = f(E_{cd})$.



La frecuencia del componente alterno de la e.m.f. aplicada o potencial es usualmente arriba=-

Clave No.	Señal de ex variación cita- ción.	Manera de	Sistema	Respuesta medida	Nombre re- comendado- de técnica	Curva de respues- ta tipi- ca.	Observa- ciones.
-----------	-----------------------------------	-----------	---------	------------------	----------------------------------	--------------------------------	------------------

<p>6.4 (cont)</p>	<p>de cual- quier - otro - electrodo indicador de quien- la super- ficie es- renovada.</p>	<p>de 1 KHz y es mayor de 50 a a 60 Hz el pe- riodo. El componen - te de la se - ñal de excita- ción puede no ser sinoidal- y la técnica- tendrá el tér- mino "polaro- grafia con - voltaje perio- dico superim- puesto o más- especificamen- te" Polaro - grafia con - voltaje trian- gular super - impuest" ver- (6.5).</p>
-----------------------	--	---



Mercurio Corriente Polaro-
goteante de la on- grafia
u (otro- da cuadra de la-
electro- da. onda -
do liqui $I_w(I_{sw})$ cuadra
do con - $=f(E_{cd})$ da.



Esta técnica-
puede ser con-
siderada como
una pequeña--
amplitud ana-
loga a una -

Clave No.	Señal de ex	Manera de varia	Sistema -	Respuesta medida	Nombre re-comenda	Curva - de res	Observacio - ciones.
	cita- ción.				do de téc	puesta	
	ción.				nica.	típica.	

6.5 (cont)	ductor)- de cual- quier - otro - - electro- do indi- cador de quien la superfi- cie es - renova - da.	variante de - la polarogra- fia de Kaou - sek (5.24) - se distingue- de la polaro- grafia de - pulso (6.3) - por que invo- lucra las me- didas de una- corriente pe- riodica más - rápida que a- una dc.
---------------	--	--

6.6. Corriente $i = i_{sen} \sin \omega t$ $i(I)$ y e. ac m.f.apli- $E_{dc} = E \pm at$ cada o - potencial E.	Mercurio Voltaje Polaro goteante alterno grafia (u otro- $E_{ca} = f(E_{cd})$ Av. liquido- conduc - tor) -- electro- do de - quien la superfi- cie es - renovada.
--	--

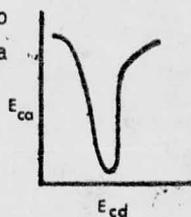
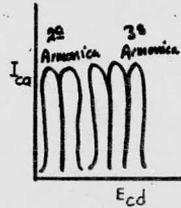
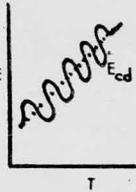


Tabla 6 (Cont)

Clave No.	Señal de excitación.	Manera de variación.	Sistema de medida.	Respuesta medida.	Nombre re-comendado de técnica.	Curva de observación típica.
-----------	----------------------	----------------------	--------------------	-------------------	---------------------------------	------------------------------

6.8	e.m.f. ó potencial E_{dc} aplicado directamente con voltaje alterno superimuesto E_{ac}	$E_{dc} = E_0 + at$ $E_{ac} = E_{ac} \text{ Sen } \omega t$	Mercurio goteante (u otro electrodo conductor) de cualquier electrodo de quien la superficie es renovada.	Corriente alterna $(I_{ca}) = f(E_{cd})$	Polarografía elevada armónica de ca.	Componentes de corriente alterna debido a elevadas armónicas son filtradas fuera. Las curvas de respuesta típica muestran la primera y la segunda armónica.
-----	---	--	---	--	--------------------------------------	---



6.9

Polarografía elevada armónica con fase sensitiva de rectificación.

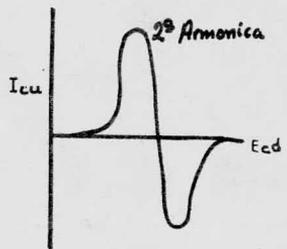
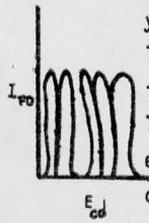


Tabla 6 (cont).

Clave No.	Señales excita - ción.	Manera de variación	Sistema medida	Nombre de la técnica reco - mendado.	Curva típica de respu esta.	Observa - ciones.
-----------	------------------------	---------------------	----------------	--------------------------------------	-----------------------------	-------------------

6.10	$E_{dc} = E + at$ $E_{ac} = E_{ac} \text{ Sen } (1 + m \text{ Sen } w_m t)$	Mercurio goteante (u otro - electro - ductor) - de cual - quier electro - do de quien la superfi - cie es - renovada	Demodu - lación - rriente modu - ca. $i_{FD} = f(E_{cd})$	Polaro - grafia de de - modula - ción.		i_{FD} es el sig - no de demodu - lación faradi - ca, tiene la - frecuencia w_m y es debido a la admitancia faradica no - lineal del - electrodo in - dicador.
------	--	--	---	--	---	--

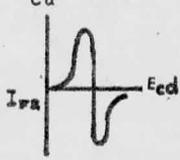
6.11	e.m.f. apli - cada direc - ta o poten - cial E_{dc} -- con frecuen - cia elevada superpuesta (fac) volta - je alterno - E_{ac} modula - do con una - frecuencia - de onda cua - drada fs.	$E_{dc} = E_0 + at$ $E_{ac} = E_{ac} \text{ Sen } wt$	Mercurio Recti - goteante (u otro - electro - ductor) - de cual - quier e - lectrodo de quien la super - ficie es renovada	Recti - fica - ción de de - rra - corrien - te fara - encia - o rf - polaro - grafia		fac es típica - mente de 0.1 - a 6.4 MHz y - gs es 225 Hz. i_{FR} es fil - trada afuera - por el filtro de bajo paso, y es registra - da solamente - durante la úl - tima etapa de la vida de la gota.
------	---	--	--	--	---	--

Tabla 6 (Cont.)

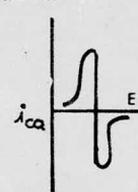
Clave No.	Señales de excitación	Manera de variación	Sistema	Respuesta medida	Nombre de la técnica reco-	Curva - ca de respu- esta.	Observaciones.
6.12	e.m.f. aplicada o potencial E_{dc} con dos voltajes periódicos superpuestos E_1 y E_2	$E_{dc} = E_0 + at$ E y E pueden ser sinusoidal, triangular, etc.	Mercurio goteante (u otro electrodo con cualquier electrodo de quien la superficie es renovada).	Corriente alterna (I_{ac}) = $f(E_{cd})$	Polarografía de modulación.		$E_1 \neq E_2$; ω_1 y ω_2 son usualmente diferentes. Una curva de respuesta obtenida con rectificación de fase sensitivas mostrada. Componentes debido a la combinación de frecuencias son removidas por filtración.

Tabla 6 (cont.)

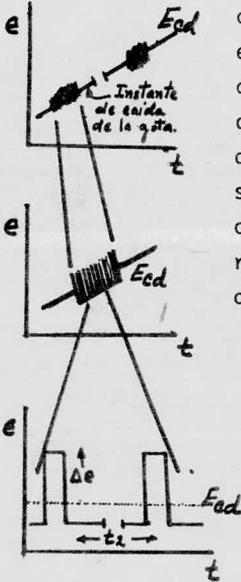
 Clave Señales de Manera de Sistema Respuesta Nombre de Curva de Obser
 No. excitación variación medida la técni- respues- vacio
 ca reco - ta tipi- nes.
 mENDADO. ca.

6.13 e.m.f. apli cada direc- ta o poten- cial E_{dc} -- con dos vol- tajes perio- dicos super- impuestos - E_1 y E_2	$E_{dc} = E + at$ $E_1 = E_1 \text{ Sen } wt$ $E_2 = E_2 \text{ Sen } wt$	Mercurio goteante (u otro electro- ductor) - de cual- quier electro- do indi- cador de quien la superfi- cie es - renova - da.	Corrien- te alter- na. i_{ca} (I_{ca}) - $f(E_{cd})$		Polarogra- fia - armoni- zada do- ble. E_1 y E_2 son iguales y - pequeñas - 25 mV, $w_1 \neq w_2$ y pe- queñas $f_s (= w/2)$ - 100 Hz. usualmente responden- debido a - frecuen- cias dife- rentes. - $w_2 - w_1$, - $2(w_2 - w_1)$ - son regis- trados.
--	---	--	--	--	---

Tabla 6 (cont).

Clave No.	Señales de excitación	Manera de variación	Sistema de medida	Respuesta	Nombre de la técnica	de Curva reco-	de Obser- ción tipica
-----------	-----------------------	---------------------	-------------------	-----------	----------------------	----------------	-----------------------

6.14	e.m.f. aplica da directa o potencial E_{dc} con su su perimpulso - guia de pul - sos.	$E_{dc} = E_0 + at$	Mercurio Corriente de - eleva (u otro - rectifi - do con - faradi - cación - de cual - $I_{FR} = f(E_{cd})$ electro - indicador de quien la superfi - cie es - renova - da.	Nivel de - I_{co}	Curva de - E_{cd}	Pulso tipi - co de am - plitud. $e = 0.3$ a - IV. La du - ración del - pulso es - $t_1 = 1$ a 30 us y el in - tervalo en - tre los pul - sos sucesi - vos es = $t_2 = 1$ us -
------	---	---------------------	---	---------------------	---------------------	---



Solamente la porción representada por la línea sólida es usada para la evaluación.

VOLTAMETRIA

Indice de la Tabla No. 5

5.9 Corriente i (I) = f (E)

5.10 Velocidad de cambio de corriente $\frac{di}{dt}$ ($\frac{dI}{dt}$) ó

$$\frac{di}{dE} \frac{dI}{dE} = f (E)$$

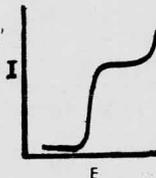
5.11 Diferencia de corriente dI (ΔI) = f (E).

Clave No.	Señal de ex-cita-ción.	Manera de va-ria-ción.	Sistema de va-ria-ción.	Respuesta medida	Nombre reco-menda-técnica.	Curva típica de res-puesta	Observaciones
-----------	------------------------	------------------------	-------------------------	------------------	----------------------------	----------------------------	---------------

5.9

Transferencia de masa difusiva a cualquier electrodo indicador de quien la superficie es no renovable.

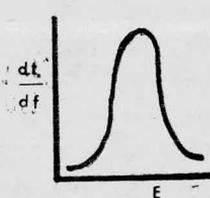
Corriente $i(I) = f(E)$
Volta - metría hidrodinámica.



5.10

Velocidad de cambio de corriente $\frac{di}{dt}$, $(\frac{dI}{dt})_f$ ó $\frac{di}{dE}$

Voltametría derivada



$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_f (E)$$

Clave No.	Señal de ex-cita-ción.	Manera de va-ria-ción.	Sistema de va-ria-ción.	Respuesta medida	Nombre reco-menda-do de téc-nica.	Curva de res-puesta	Observa-ciones típicas de res-puesta
-----------	------------------------	------------------------	-------------------------	------------------	-----------------------------------	---------------------	--------------------------------------

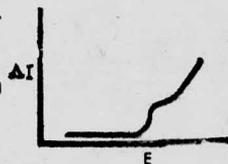
5.11

Dos elec-trodos in-dicador en soluciones separadas con elec-trodo de referencia en cada una.

Diferen-cia de po-tencial de diferen-cial.

Volta-metría de diferen-cial.

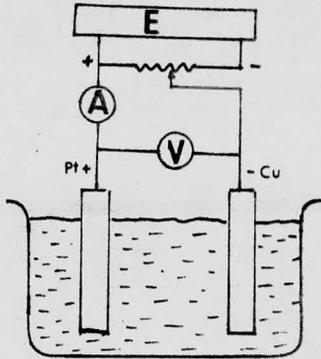
$\Delta I = f(E)$



OTRAS TECNICAS ELECTRONALITICAS.

- a) Electrólisis
- b) Electrodepósito
- c) Electrólisis de corriente controlada
- d) Electrólisis del potencial del cátodo (o ánodo) controla --
do.

a) Electrolisis.- En potenciometria no se permite que la celda funcione. Sin corriente, se supone que el electrodo está en equilibrio con la solución y que las concentraciones no varían con el tiempo. Estas celdas, sin embargo, tienen f.e.m. esteno no funcionando y, son fuentes de energía eléctrica si se completa el circuito y la corriente puede fluir, con una corriente finita las concentraciones deben variar a medida que se va efectuando la reacción y la fem gradualmente va tendiendo a cero a medida que las concentraciones se aproximan al estado de equilibrio. Aumentemos ahora otro componente al circuito. La celda de la figura A, está conectada a una batería externa, o fuente de energía. E_{apl} . en forma tal que las dos fem sean opuestas. Si E_{apl} es mayor que E_{celda} , entonces la corriente se invierte igualmente, la reacción de la celda se invierte respecto a su dirección espontánea normal, o sea, que en lugar de que el cobre metálico se disuelva en la solución se depositan iones cú pricos en la superficie del electrodo.

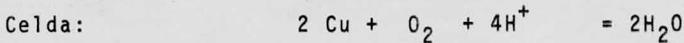
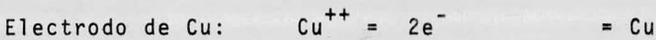
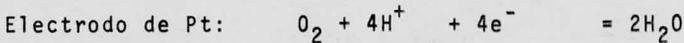


APARATO PARA EL ELECTRODEPOSITO DEL COBRE

A = Amperimetro

V = Voltmetro

La reacción espontánea normal de la celda para esta celda es:



con los correspondientes potenciales:

$$E_{\text{pt}} = E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}^\bullet - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{(0.2)(0.2)^4} = 1.18\text{V}$$

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{++}, \text{Cu}}^\bullet - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(\text{Cu}^{++})}$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.1} = 0.31\text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{pt}} - E_{\text{Cu}} = 1.18 - 0.31 = 0.87\text{ V};$$

El voltaje de la celda se denomina a menudo "FEM natural". Si E_{apl} tiene un valor exacto de 0.87 V, las dos f.e.m se anulan y no hay flujo de corriente. Pero si E_{apl} tiene un valor de más de 0.87 V, la reacción de la celda se invierte y se efectúa la electrolisis de la solución. En los casos reales se requiere un E_{apl} ligeramente mayor que E_{celda} para que la reacción de la celda se invierta.

El voltaje adicional, llamado usualmente sobrevoltaje, se origina, en general, debido a la irreversibilidad de las reacciones de los electrodos. La ecuación fundamental de la electrolisis es la siguiente:

$$E_{apl} = E_{celda} + E_{sob} + i R \text{ ----- (I)}$$

donde:

Todas las cantidades son positivas

E_{sob} = la suma de los sobrevoltajes (si los hay)
de los electrodos.

i = es la corriente

R = la resistencia total del circuito

Con flujo de corriente las concentraciones varían con el tiempo, lo cual se traduce en cambios en los tres términos del lado derecho. Esta ecuación se aplica a muchas clases de electrolisis y si se mantienen constantes uno o más términos se da origen a varias técnicas especiales que se expondrán en breve.

b) Electrodepósito.- Si la electrolisis del cobre que aca
bamos de mencionar se continúa durante algún tiempo, la con-
centración del ión cúprico en el electrólito disminuye. En -
efecto, el ión cobre que se produce en la reacción del ánó -
do. El resultado neto es el aumento del voltaje (fem natural)
de la celda y, por consiguiente, el voltaje aplicado debe -
aumentarse también para mantener el flujo de corriente. Si -
se pasa corriente durante un tiempo suficiente que nos ase -
gure que la reacción de la celda se ha efectuado prácticamen
te en su totalidad, la concentración inicial del ión cobre -
se puede calcular del aumento en peso del electrodo. Esta es
la forma clásica de determinar cobre y algunos otros meta -
les, pero tienen poca aplicación en el análisis orgánico.

c) Electrólisis de corriente controlada. Si E_{apl} se regula
a modo de mantenerse una corriente constante y si las condi-
ciones son tales que en el electrodo se efectúa únicamente -
una reacción (100 % de eficiencia de la corriente) no es ne
cesario pensar entonces el electrodo. La cantidad producida-
en la reacción se puede determinar fácilmente de la ley de -
Faraday:

$$F \times eq. \text{ que han reaccionado} = i \times t$$

donde:

t = tiempo en seg.

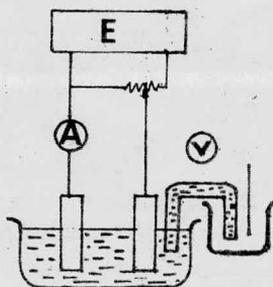
F = cantidad de coulombios por equivalente (96493) o -
constante de Faraday.

Vimos en la electrolisis del cobre que con el tiempo el
potencial del cátodo tiene que aumentar su valor negativo -

para que la reducci3n del i3n cobre continúe, pero simultáneamente el potencial del cátodo llega a tener un valor negativo tal que reduce tanto el i3n de hidrógeno como el i3n del cobre. Este funcionamiento es típico, es decir, rara vez es posible mantener una sola reacci3n en el electrodo.

El método en sí tiene poca aplicaci3n, pero es la base de las titulaciones coulombimétricas.

d) Electrólisis del potencial del cátodo (ó ánodo) controlado.- Si un (tercer) electrodo de referencia auxiliar se coloca dentro de la celda de electrólisis y se conecta a un medidor de uno (cualquiera) de los electrodos en funci3n, como se puede ver en la siguiente figura:



Aparato de electroforesis con potencial del cátodo (o ánodo) controlado. El voltímetro se puede emplear para regular E_{apl} automáticamente, según se requiera.

La E_{apl} se regula durante toda la electrólisis para mantener un potencial constante en el cátodo o en el ánodo y así poder estar completamente seguros de que sólo se está efectuando una reacci3n y de que el número de coulombios que ha pasado, está directamente relacionado con la sustan -

cia por determinar. Sin embargo, la corriente disminuye con el tiempo y se aproxima a cero asintóticamente. Por consiguiente la ecuación (I) debe modificarse a:

$$F \times \text{eq. que han reaccionado} = \int_0^t i dt \text{ -----(2)}$$

Además de las aplicaciones analíticas que tiene, la -- electrolisis de potencial controlado es útil, en la identificación de productos de reacción y del número de electrones que participa en una reacción. (Ambos casos no son siempre -- evidentes en reacciones orgánicas complejas).

El método también se emplea como preparativo.

El electrodo actúa como oxidante o reductor, con un -- potencial constante conocido del valor que se desee, y se -- pueden obtener así fácilmente algunas sustancias para cuya -- preparación no haya reactivos adecuados.

CONCLUSIONES

En la actualidad las electronicas modernas a traves del control medido de la exactitud de voltajes y corrientes a muy bajos niveles, tienen un papel principal al significar avances en sensibilidad y material-comprendido de estas técnicas.

Tenemos por ejemplo que la mayoria de los métodos electroanalíticos estan basados sobre procesos de transferencia de electrónes y a su vez estas técnicas estan basadas sobre las reacciones que tienen lugar en la interfase de una solución y un conductor solido o liquido. Hay también otros métodos que se basan sobre la conductancia o propiedades dielectricas del material, en principio ambas técnicas pueden ser usadas para ambos análisis; cualitativo y cuantitativo.

Las recomendaciones que se hacen en las últimas reglas aprobadas por la IUPAC son en el sentido de que la mayor corriente informativa y lógica de los nombres que tienen ganadas corrientes en la literatura anterior, hacen que los nombres aquí recomendados estuviesen empezando justamente a ser desarrollados ahora, no obstante estas historias proporcionan amplias pruebas de que estos nombres estan firmemente establecidos en la literatura y en la mente de los usuarios para ser descartados.

Un intento para desarrollar desde el principio un sistema completamente nuevo con su consistente nomenclatura parece por lo tanto ser fútil y no ha sido hecho, este reporte se aparta de su predecesor en un gran número de detalles.

Hay que observar las representaciones gráficas medidas y de todas las señales de excitación variables que son dadas para la clasificación y comparación.

En general estas técnicas alcanzan un significado analítico razonable o que lo parece al presentarse problemas especiales de nomenclatura.

B I B L I O G R A F I A

- J.A. Christiansen and M. Pourbaix, Proc. 17 th. Conf. I.V. - P.A.C. Stockholm, London 1953 pags. 82-5, Reimprinted - bt J.A. Christiansen, J. American Chemistry Soc. (1960)
- G. Charlot, J. Badoz - Lambling, and B. Tremillan, Electro - chemical Reactions, Elsevier, New York (1962).
- F. Baumann and D.D. Gilbert, Analytical Chemistry (1963)
- L. Meites, Ed. Handbook of Analytical Chemistry, Mc Graw-Hill New York (1963).
- R.J. Gajan, Residue Rev. (1964)
- L. Meites, Polarographic Techniques, 2o. ed. New York (1965)
- D. G. Davis, in Electroanalytical Chemistry Vol. I. pag. 157- New York (1966).
- E. Barindricht, in Electroanalytical Chemistry, Vol. II, Ed.- A. J. Bard, New York (1967).
- A. Durst, " Mechanism of the Glass Electrode Response" J. Chemical Education, (1967).
- American Chemical Society, 1155 Sixteenth, New York, Washing ton, D.C. 20036 , Collective Indices of Analytical Chemes try (+ disponibles para los años de 1929 a 1968).
- G. Laur and R. A. Osteryoung, Analytical Chemistry (1968).
- P. Zuman, Chemical Engeeniering News (1968).

R.A. Durst, Ed. & Ion - Selective Electrodes " U.S. National Bureau of Standards Special Publication, No. 314, Govt.- Printing Office, Div. Public Documents, Washington, D.- C. (1969).

S.P. Perone, D. Jones, and W.F. Gutknecht, Analytical Chemistry (1969).

D. E. Burge, J. Chemical Education (1970).

L. Ramaley and G. S. Wilson, Analytical Chemistry (1970).

Métodos Modernos de Análisis Químicos Robert L. Pecsok y L. L. Donald Shields, Ed. Limusa (1973).

Analytical Chemistry Division; Commission on Electroanalytical Chemistry. Classification and Nomenclature of Electroanalytical Techniques (⊕ Reglas aprobadas en 1975).

ESTA TESIS SE IMPRIMIO POR COMPUTADORA
EN LOS TALLERES DE TESIS GUADALAJARA, S.A.
FRENTE A LA FACULTAD DE MEDICINA
MEDICINA # 25 LOCAL 2 y 3
CIUDAD UNIVERSITARIA

TELEFONOS: 550-72-57
548-62-15
550-87-43
548-62-29
548-33-44
548-87-46