

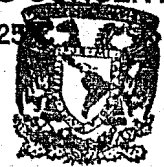
24/18

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL CROMO EN MEZCLAS CONCENTRADAS AGUA-SOSA A 25°C



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
RAUL MARTIN ORTEGA BORGES



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 está 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.

INDICE

	Página
Introducción	1
Capítulo I. Bases teóricas	
I.1 Los medios hiperbásicos	4
I.1.1 Escala de basicidad	4
I.1.2 Escala de potencial	9
I.1.2.1 Escala de potencial absoluta	9
I.1.2.2 Sistema de referencia de potencial experimental	11
I.2 Establecimiento de los diagramas potencial-basicidad	14
I.3 Diagramas potencial-basicidad teóricos para el cromo en las mezclas concentradas agua-sosa y agua-potasa	17
I.4 Técnicas electroanalíticas	18
I.4.1 La polarografía	24
I.4.2 La coulombimetría	30
I.4.3 El electrodo de pasta de carbono	34
Capítulo II. Parte experimental	
II.1 Reactivos y equipo	39
II.2 Preparación de las mezclas agua-sosa	40
II.3 Determinación cualitativa de la solubilidad de los óxidos de cromo en las diversas mezclas agua-sosa preparadas	40
II.4 Preparación de los electrodos	41

II.5	Trazo de curvas intensidad-potencial	43
II.6	Culombimetría a potencial constante de disoluciones de Cr (VI) en mezclas agua-sosa de concentración 4 y 5 M	49
Capítulo III.	Resultados y discusión	
III.1	Dominio de electroactividad	65
III.2	Curvas I-E con EGM	67
III.3	Curvas I-E con electrodos de pasta de carbono	72
III.4	Culombimetría a potencial constante	77
Capítulo IV.	Conclusiones	80
Bibliografía		84

INTRODUCCION.

Las mezclas concentradas agua-sosa son medios hiperbásicos - que presentan un enorme interés en diversos procesos químicos, por ejemplo: en tratamiento de minerales (elaboración, extracción, purificación), preparación y tratamiento de óxidos, obtención de estearatos y jabones, etc.

Por ello, es importante tener un conocimiento preciso del comportamiento de diversas especies químicas en estos medios; entre éstas, destacan los elementos de transición y sus compuestos. Al respecto, los diagramas potencial-basicidad pueden proporcionar una gran cantidad de información (zonas de predominio de especies, predicción de reacciones redox, etc.). Los diagramas teóricos, para varios elementos de transición, han sido ya trazados en base a datos termodinámicos para diversas temperaturas (1); la información que estos diagramas proporcionan es valiosa pero su aplicabilidad se limita a aquellos casos que involucran sistemas redox rápidos y pierden validez cuando intervienen parámetros cinéticos que limitan la velocidad de la reacción.

Por esto, es necesario determinar experimentalmente los diagramas que representan el comportamiento real de cada elemento en estos medios. A la fecha, sólo han sido establecidas los diagramas experimentales del manganeso en mezclas concentradas agua-sosa

y agua-potasa a diferentes temperaturas (1) y se ha mostrado - que, en este caso, los diagramas experimentales y teóricos coinciden.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el comportamiento electroquímico del cromo en mezclas concentradas acuosa a 25°C, a fin de establecer si existe o no coincidencia entre los diagramas teóricos y los trazados con los resultados obtenidos experimentalmente.

Con este trabajo se ha obtenido información acerca del comportamiento real de este elemento (zonas de potencial-composición de mezcla agua-sosa de existencia de diferentes especies de cromo, cinética de las reacciones electroquímicas en que intervienen dichas especies) cuya importancia industrial es grande; a partir de esta información será posible concebir métodos de preparación por vía química o electroquímica de algunos de los más importantes compuestos de cromo que pueden existir en estos medios hiperbásicos (con base en los resultados obtenidos y en el diagrama teórico):

- $\text{Cr}(\text{OH})_3$, usado como catalizador en la deshidrogenación - alcoholes y parafinas y en la hidrogenación de olefinas.
- Cr_2O_3 , usado en abrasivos, materiales refractarios, semiconductores eléctricos, como pigmento en el coloreado - del vidrio, en aleaciones, como catalizador para reacciones orgánicas e inorgánicas.
- CrO_2 , usado en la fabricación de cintas para grabar y como catalizador.

- CrO_3 , usado en procesos de cromado, de redisolución del cobre, de anodizado de aluminio, como inhibidor de corrosión, en fotografía, en la purificación de aceite y acetileno.

C A P I T U L O I

BASES TEÓRICAS.

1.1 LOS MEDIOS HIPERBÁSICOS.

1.1.1 ESCALA DE BASICIDAD.

Los medios hiperbásicos son mezclas concentradas agua-hidróxido alcalino, desde la concentración 1 M hasta la saturación.

En estas mezclas la escala de pH no puede ser utilizada para evaluar la acidez o basicidad del medio ya que la variación del pH, en el intervalo de concentraciones considerado, es pequeña y no refleja los cambios de basicidad del medio.

Por otra parte, la actividad del agua no es constante como en el caso de las disoluciones diluidas en las que se considera además que la proporción disociada es tan pequeña que se cumple:

$$K_i = |OH^-| |H^+|$$

en donde K_i representa el producto iónico del agua y es un parámetro utilizado para evaluar el pH de disoluciones en las que hay presentes especies con propiedades ácido-básicas.

Además, al aumentar la concentración en hidróxido de la mez-

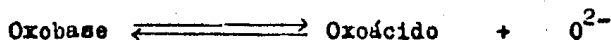
En la agua-hidróxido alcalino, los coeficientes medios de actividad varían bastante entre una mezcla y otra (2). Así por ejemplo, para una concentración 1 molal en sosa se tiene $\gamma^{\pm} = 0.677$, para una concentración 5.0 molal, $\gamma^{\pm} = 1.074$ y para una concentración 15 molal, $\gamma^{\pm} = 9.71$. La actividad del agua no es, por tanto, constante a elevadas concentraciones de hidróxido; por ejemplo, para una concentración 1.465 molal en sosa se tiene $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.95$, para una concentración 9.792 molal, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.50$ y para una concentración 19.10 molal, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.15$.

Por tanto, es evidente que hay que recurrir a otro parámetro diferente del pH para evaluar la basicidad en estos medios.

Por la similitud que presentan las sales fundidas, los hidróxidos fundidos y las mezclas concentradas agua-hidróxido alcalino, puede aplicarse a éstas últimas la teoría de oxoacidez de Lux y Flood desarrollada inicialmente para las sales fundidas (3).

Esta teoría se basa en un tratamiento comparable al aplicado en la teoría de Brønsted para reacciones ácido-base (en la cual se considera el intercambio de la partícula H^+).

La teoría de oxoacidez de Lux y Flood considera como una oxobase a aquella especie capaz de ceder la partícula O^{2-} y como un oxoácido a la especie capaz de captar dicha partícula; ambas especies se relacionan por el siguiente equilibrio;

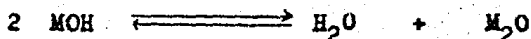


La medida de la oxoacidez y/u oxobasicidad de una disolución

se basa en el empleo de una escala logarítmica en la que se representa la actividad de la especie O^{2-} (análogamente a las disoluciones diluidas acuosas, en las que se emplea la escala de pH).

Así, a un medio oxobásico le corresponde una actividad elevada del ión O^{2-} y un medio oxoácido será aquel en el que la actividad del ión O^{2-} sea muy débil.

En los hidróxidos alcalinos fundidos se tiene el equilibrio siguiente:



donde M corresponde al catión metálico constituyente del hidróxido.

Puede observarse que en este caso el H_2O constituye el protón solvatado por el medio (OH^-) y, por tanto, la medida de su actividad permitiría conocer la oxoacidez del medio.

Sin embargo, en las mezclas concentradas agua-hidróxido alcalino se tiene un exceso de agua y es por ello que la actividad de ésta no puede representar la oxoacidez del medio.

Otra alternativa es referirnos a la partícula M_2O cuya actividad es proporcional a la concentración del hidróxido alcalino.

Si se considera que en estos medios la especie M^+ no tiene propiedades ácido-base y que su actividad es constante, se deduce que la actividad de la especie M_2O dependerá únicamente de la especie O^{2-} . Por tanto, es posible expresar la oxobasicidad como el cologaritmo de la actividad de la especie M_2O ($\text{p}a\text{M}_2\text{O}$) conside-

rando como estado estándar la especie M_2O pura.

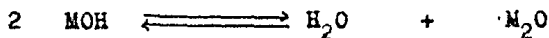
En tal caso, si se consideran las mezclas agua-hidróxido alcalino saturadas con el M_2O , se obtiene el equilibrio entre el óxido sólido y el disuelto y la actividad del M_2O será igual a la del M_2O puro. A partir de este estado estándar cualquier actividad se expresa de la forma:

$$pM_2O = -\log a_{M_2O}$$

en la cual a_{M_2O} representa la actividad de M_2O con respecto a la actividad del M_2O puro.

Ante la imposibilidad de determinar la actividad de O^{2-} en las mezclas concentradas agua-hidróxido alcalino, se seleccionó (4) al M_2O puro como estado estándar. Por otra parte, la actividad del M_2O puede ser fácilmente calculada.

El cálculo de pM_2O en una mezcla agua-hidróxido alcalino de composición definida y a una temperatura dada, requiere del cálculo de pK^* del siguiente equilibrio:



$$K^* = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{M}_2\text{O}}}{a_{\text{MOH}}^2}$$

La actividad del agua depende de su presión parcial; así, expresando la constante en forma logarítmica y despejando pM_2O ,

se tiene:

$$p\text{aM}_2\text{O} = pK^* + \log p\text{H}_2\text{O} + 2 p\text{a}(\text{MOH}) \quad (\text{Ec. I})$$

Los valores de pK^* puede ser calculados a partir de las energías libres molares por medio de las ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^* \quad (\text{Ec. II})$$

$$\Delta G^\circ = G_{\text{M}_2\text{O}}^\circ + G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 2 G_{\text{MOH}}^\circ \quad (\text{Ec. III})$$

Los datos de la presión ejercida por el agua (presión parcial) ($p\text{H}_2\text{O}$) en función de la fracción molar de hidróxido, se encuentran en tablas críticas internacionales; la actividad de MOH puede calcularse por aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem considerando que la mezcla ternaria formada por MOH, M_2O y H_2O se comporta como binaria, lo cual implica que la concentración de M_2O en la mezcla es despreciable.

Así, conociendo los valores de pK^* , $p\text{H}_2\text{O}$ y $a(\text{MOH})$ es fácil conocer el valor de $p\text{aM}_2\text{O}$.

Las ventajas que proporciona el empleo de la escala de $p\text{aM}_2\text{O}$ para representar la oxobasicidad del medio en las mezclas agua-hidróxido alcalino, son las siguientes:

- Proporciona una escala de más de 15 unidades desde la concentración 1 M hasta la saturación.
- Puede relacionarse fácilmente con la escala de pH en me-

dios diluidos, ya que en estos:

$$pOH = - \log a_{MOH}$$

$$pOH = 1/2 (pK^* + \log pH_2O - pa_{M_2O})$$

- A partir de la ec. I, puede demostrarse que pa_{M_2O} varía linealmente en función de la molaridad de las mezclas agua-hidróxido alcalino, lo que nos permite determinar fácilmente su valor para las disoluciones de trabajo experimental.

En la figura 1.1 se muestra la gráfica $pa_{M_2O} = F(\text{molaridad de la mezcla})$ para las mezclas agua-sosa y agua-potasa a 25° C.

I.1.2 ESCALA DE POTENCIAL

I.1.2.1 ESCALA DE POTENCIAL ABSOLUTA

En disoluciones acuosas diluidas se emplea como sistema de referencia de potencial absoluto o teórico al par H^+/H_2 y en hidróxidos fundidos se utiliza al par M^+/M ; en las mezclas concentradas agua-hidróxido alcalino, es posible utilizar cualquiera de los dos sistemas.

Sin embargo, por el hecho de haber escogido el parámetro pa_{M_2O} como representativo de la basicidad del medio en estas mezclas, es conveniente, para facilitar la escritura de los equilibrios, considerar el sistema M^+/M como sistema de referencia abso

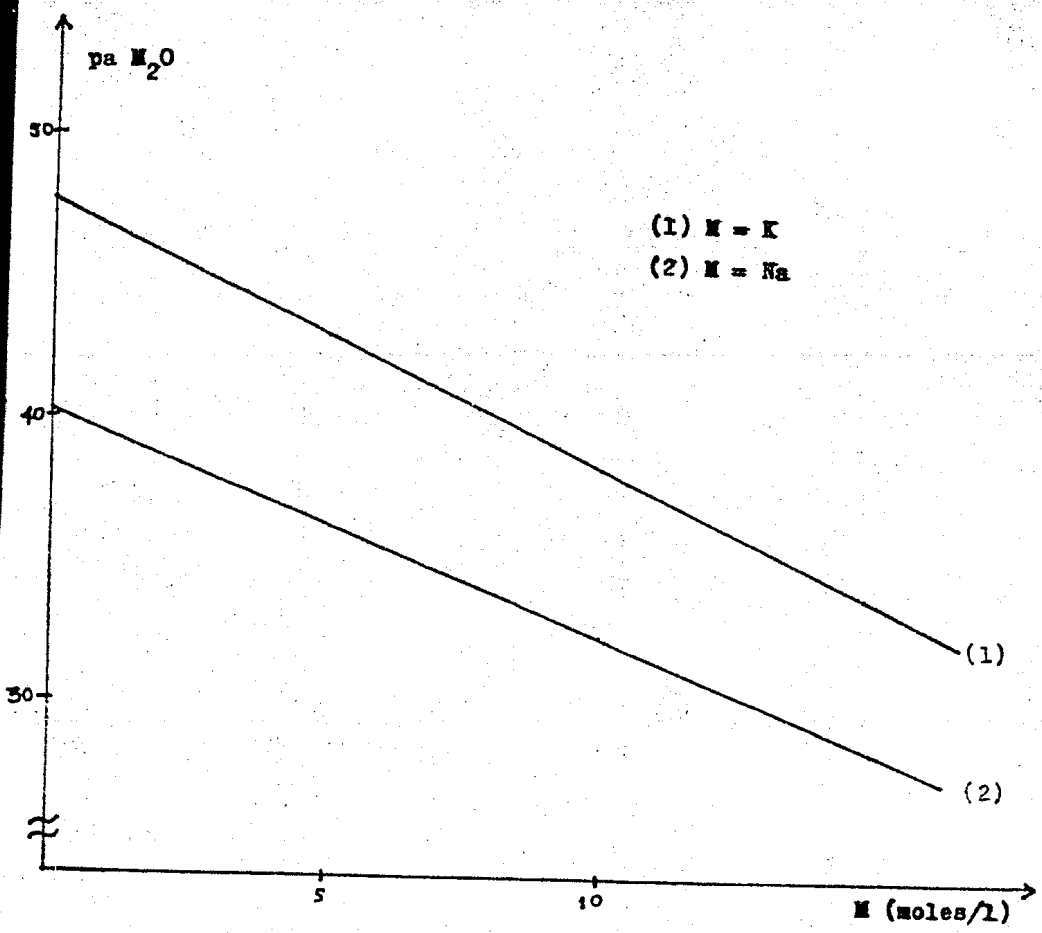


Figura I.1 Gráfica de la variación de $p_a H_2O$ en función de la molaridad para las mezclas agua-sosa y agua-potasa a $25^\circ C$

luta; así, la especie M^+ interviene tanto en los equilibrios químicos como electroquímicos. Al tomar esta referencia teórica es posible trazar los diagramas potencial-basicidad (o composición) del medio y representar tanto el sistema de referencia experimental como los sistemas redox en estudio.

Para la elección del sistema de referencia de potencial puede tomarse en consideración dos opciones:

- a) Que el sistema M^+/M , la actividad de M sea constante, por ejemplo $|M^+| = 1 M$. Es evidente que en estas condiciones, el potencial presentado por este sistema será siempre el mismo y de valor constante.
- b) Que la actividad de M^+ sea igual a la del medio en estudio.

Por las ventajas que presenta desde el punto de vista práctico, (las cuales se expondrán a continuación, en el apartado correspondiente al sistema de referencia experimental) se eligió como sistema de referencia absoluto al sistema M^+/M , con una concentración de M^+ seleccionada de acuerdo a la opción b.

I.1.2.2 SISTEMA DE REFERENCIA DE POTENCIAL EXPERIMENTAL

Para efectuar prácticamente las medidas de potencial se requiere emplear un sistema de referencia adecuado a los medios estudiados. Se seleccionó como tal al sistema $HgO/Hg/MOH (xM)$, (en donde x representa la concentración molar del hidróxido en el medio considerado). Una revisión bibliográfica efectuada por Ives

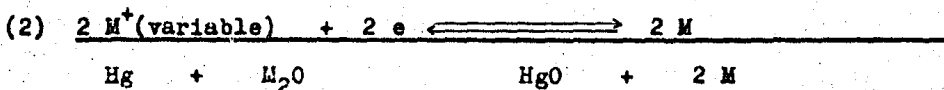
(5) permitió llegar a la conclusión que éste es un excelente electrodo para estos medios debido a que presenta las siguientes ventajas:

- El sistema HgO/Hg en estos medios tiene un potencial estable con respecto al tiempo.
- En todo el dominio de concentraciones de las mezclas agua-hidróxido alcalino, solamente existe un óxido de mercurio que corresponde al HgO .
- Este óxido, HgO , es insoluble en los medios fuertemente básicos.
- Es un electrodo fácil de preparar y de manipular.

La concentración de la mezcla agua-hidróxido alcalino empleada para la preparación de este electrodo debe ser siempre igual a la concentración del medio estudiado; eso permite, por un lado, - que se eliminen los potenciales de contacto entre el electrodo de referencia y el medio y, por otro, que la fuerza electromotriz medida represente únicamente la diferencia de potencial entre el sistema redox considerado y el sistema de referencia experimental.

Por otra parte, este electrodo de referencia ha sido ampliamente utilizado para estudios electroquímicos en estos medios con excelentes resultados (1,6,7,8).

Los potenciales de referencia teóricos y experimental elegidos se establecieron de la siguiente manera:



los potenciales de cada sistema serán:

$$(1) E_1 = E_1^\circ + \frac{n}{2} \log \frac{a^2(\text{M}^+)}{a(\text{M}_2\text{O})}$$

$$(2) E_2 = E_2^\circ + \frac{n}{2} \log a^2 \text{M}^+$$

$$E_1 - E_2 = E_1^\circ - E_2^\circ + \frac{n}{2} \text{pa}_{\text{M}_2\text{O}} \quad ; \quad n = 2.3 \text{ RT/F}$$

La fem ($E_1 - E_2$) puede ser calculada para cada composición de las mezclas, conociendo las energías libres molares (G°) del Hg, HgO, M_2O y M; así como el valor de $\text{pa}_{\text{M}_2\text{O}}$.

Resumiendo, las medidas de potencial se efectúan utilizando el sistema HgO/Hg/MOH $x\text{M}$ como referencia experimental y el sistema $\text{M}^+/\text{M}/\text{MOH}$ $x\text{M}$ como referencia absoluta.

El potencial del sistema de referencia experimental respecto al sistema M^+/M en función de la composición del medio está dado a 25°C por:

$$E_{\text{HgO}/\text{Hg}} = 1.662 + 0.03 \text{ pa}_{\text{Na}_2\text{O}} \text{ en mezclas agua-sosa.}$$

$$E_{\text{HgO}/\text{Hg}} = 1.366 + 0.03 \text{ p}K_2\text{O} \quad \text{en mezclas agua-potasa}$$

Además, el potencial de dicho sistema de referencia experimental puede relacionarse de igual manera con el sistema H^+/H_2 , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E_{\text{HgO}/\text{Hg}} = 0.84 - 0.03 \log p(\text{H}_2\text{O}) \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

Los potenciales considerados en el presente trabajo han sido determinados experimentalmente con respecto al sistema de referencia HgO/Hg y posteriormente referido al sistema H^+/H_2 .

1.2 ESTABLECIMIENTO DE LOS DIAGRAMAS POTENCIAL-BASICIDAD.

Como su nombre lo indica, los diagramas potencial-basicidad son representaciones gráficas de los valores de potencial normal en función del cologaritmo de la actividad de alguna partícula que representa la acidez o basicidad del medio.

En el caso de las disoluciones acuosas diluídas se considera la actividad del ión H^+ como medida de dicha acidez y se obtiene la relación entre el potencial y el pH. Las curvas representativas de dicha relación son los diagramas de Pourbaix (9).

En el caso de las mezclas concentradas agua-hidróxido alcalino, las especies de cuya actividad depende la basicidad del medio son MOH , M_2O y H_2O .

En ambos casos, este tipo de diagramas puede ser obtenido en

forma teórica o experimental y proporciona información sobre las zonas de predominio de las diferentes especies o formas en que puede existir un elemento (oxidantes, reductores, ácidos y bases).

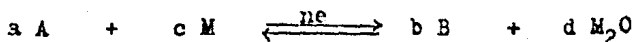
Los diagramas teóricos potencial-basicidad en las mezclas agua-hidróxido alcalino para algunos metales de transición a 25 y 100 °C, han sido establecidos por Chouaib, F (1), siguiendo la metodología que se describe a continuación:

Para establecer los diagramas potencial-basicidad en estos medios es necesario considerar los posibles equilibrios redox y ácido-base que tienen lugar en ellos.

A) Consideración de equilibrios redox

Para determinar los posibles equilibrios redox existentes en las mezclas agua-hidróxido alcalino, se efectuaron los siguientes pasos:

a) Plantear los posibles equilibrios redox sucesivos entre las formas químicas en que puede existir un elemento en estos medios y de las que se tiene información bibliográfica. De manera general se pueden representar de la siguiente forma:



b) Calcular los valores de ΔG° para cada equilibrio redox considerado y, a partir de estos valores, el correspondiente valor de potencial normal del sistema redox involucrado.

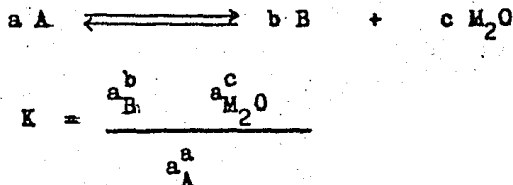
c) Expresar las ecuaciones de Nerst para los equilibrios redox, que de manera general se representan por:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.3}{nF} RT \log \frac{a_{M_2O}^d \cdot a_B^b}{a_A^a \cdot a_M^c}$$

d) En ocasiones la información obtenida permite mostrar la existencia de reacciones de dismutación y en consecuencia eliminar especies termodinámicamente no existentes en los medios considerados.

E) Consideración de equilibrios ácido-base

a) Plantear los posibles equilibrios ácido-base existentes entre las diferentes formas en que puede existir una especie con el mismo grado de oxidación. En forma general estos equilibrios se representan de la siguiente manera:



b) Igualmente se calcularon los valores de ΔG° para cada reacción y a partir de ellos los correspondientes valores de K; esto permite deducir las zonas de predominio de las especies ácido-base involucradas en el equilibrio.

Puesto que se ha elegido el parámetro p_{M_2O} como representativo de la basicidad del medio, es importante el trazar los dia-

gramas potencial-basicidad como $E = f(\text{p}aM_2O)$; para ello se utiliza la información conjunta obtenida a partir de las consideraciones de los equilibrios ácido-base y redox.

1.3 DIAGRAMAS POTENCIAL-BASICIDAD TEORICOS PARA EL CROMO EN LAS MEZCLAS CONCENTRADAS AGUA-SOSA Y AGUA-POTASA.

El cromo es uno de los metales de transición para los que han sido establecidos los diagramas potencial-basicidad (con base en parámetros termodinámicos) en las mezclas concentradas agua-sosa y agua-potasa.

Los diagramas teóricos obtenidos en dichas mezclas, a 25°C y 100°C, por Chouaib, F (1) se muestran en las figuras 1,2,3,4 y 5.

La observación de los mismos permite inferir que:

-El grado de oxidación III ($\text{Cr}(\text{OH})_3$ y Cr_2O_3) existe en un intervalo muy grande de potenciales.

En las mezclas agua-potasa sólo existe la forma hidróxido - $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La forma óxido Cr_2O_3 puede existir en las mezclas concentradas agua-sosa ($N_{\text{NaOH}} > 0.4$) a 100°C. (N = fracción molar de sosa en la mezcla).

- En concentraciones elevadas de hidróxido, el grado de oxidación IV (como CrO_2) se puede tener en valores de potenciales que coinciden con los de formación del oxígeno a partir del disolvente.

- El óxido Cr_5O_{12} (de grado de oxidación intermedio, formado por la mezcla de Cr (IV) y Cr (V)) existe en todo el intervalo.

lo de composición de las mezclas agua-hidróxido, pero el intervalo de potencial correspondiente es muy pequeño (es decir que una pequeña variación de potencial provocada por la presencia de un oxidante o de un reductor lo transforma en Cr (III) o en Cr (VI)).

- El óxido Cr_8O_{21} (también de grado de oxidación intermedio, mezcla de Cr (V) y Cr (VI)) existe en un dominio muy pequeño tanto de potencial como de composición.
- El Cr (VI) se encuentra en las formas H_2CrO_4 y CrO_3 en las mezclas agua-sosa y únicamente en la forma H_2CrO_4 en las mezclas agua-potasa a 25°C.

I.4 TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS

Las técnicas electroanalíticas se basan en la producción de reacciones electroquímicas, es decir, oxidaciones o reducciones que resultan de una transferencia de carga eléctrica entre un conductor iónico (electrolito) y un conductor electrónico (que constituye un electrodo).

Para que una reacción electroquímica se efectúe se requiere imponer al electrodo un potencial diferente del potencial de equilibrio ($E \neq E_{eq}$).

La producción de las reacciones electroquímicas está regida por dos leyes fundamentales:

- a) Una ley cuantitativa (ley de Faraday) que relaciona el número de moles de sustancia transformada (N), como consecuencia de la

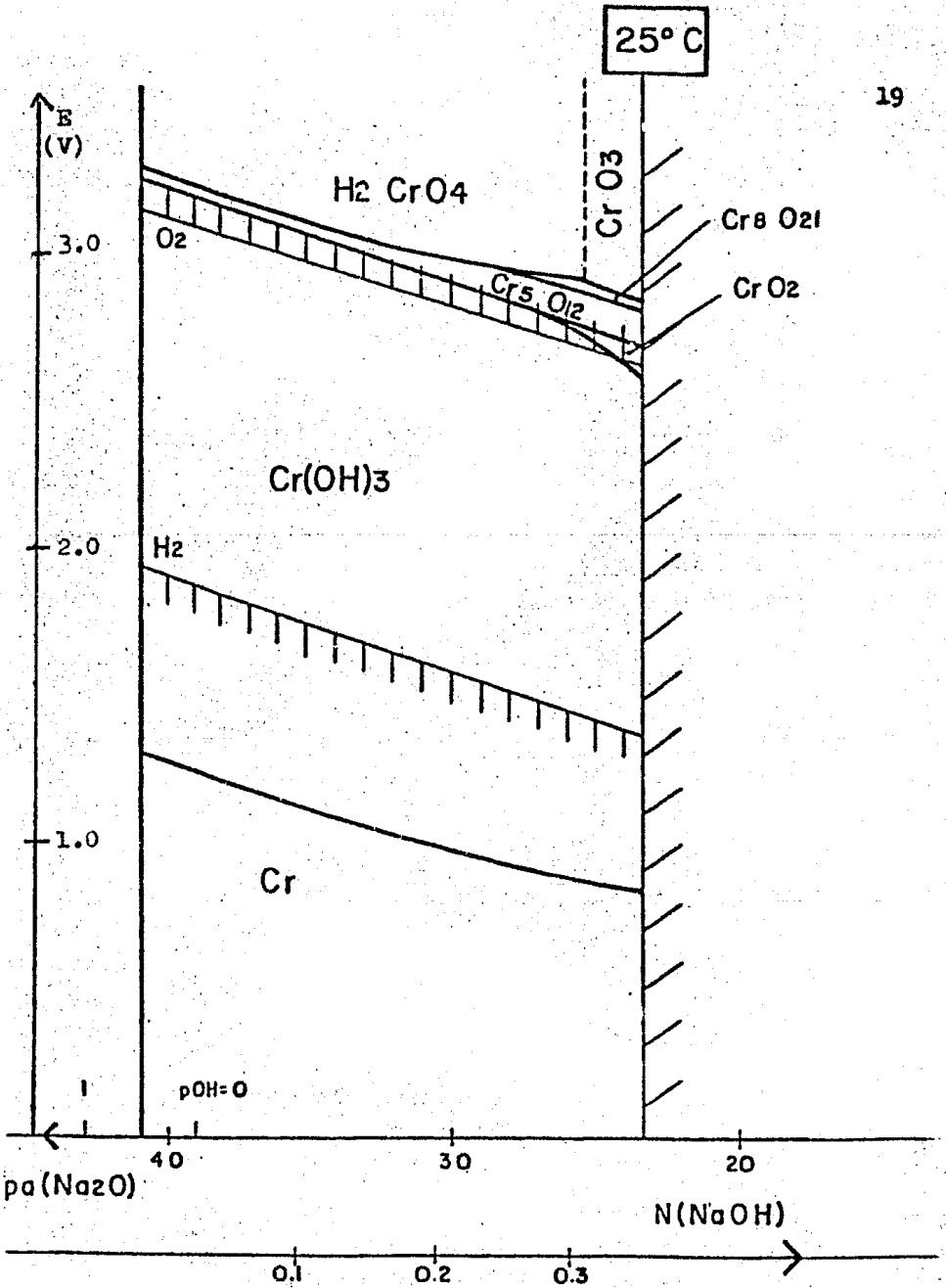


Figura I.2 Diagrama potencial-basidad para el cromo en las mezclas agua-sosa a 25 °C.

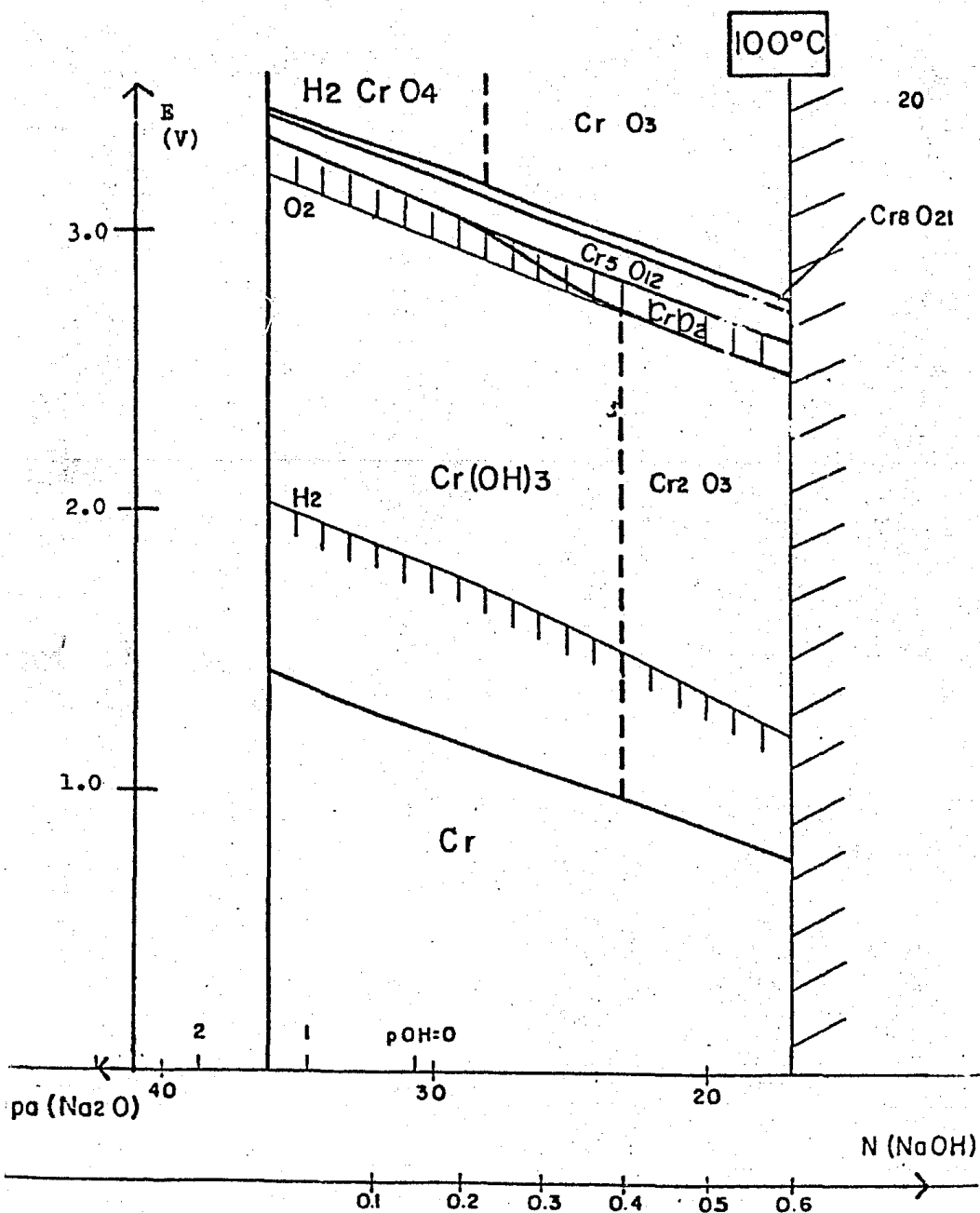


Figura I.3 Diagrama potencial-basicidad para el cromo en las mezclas agua-sosa a 100 °C.

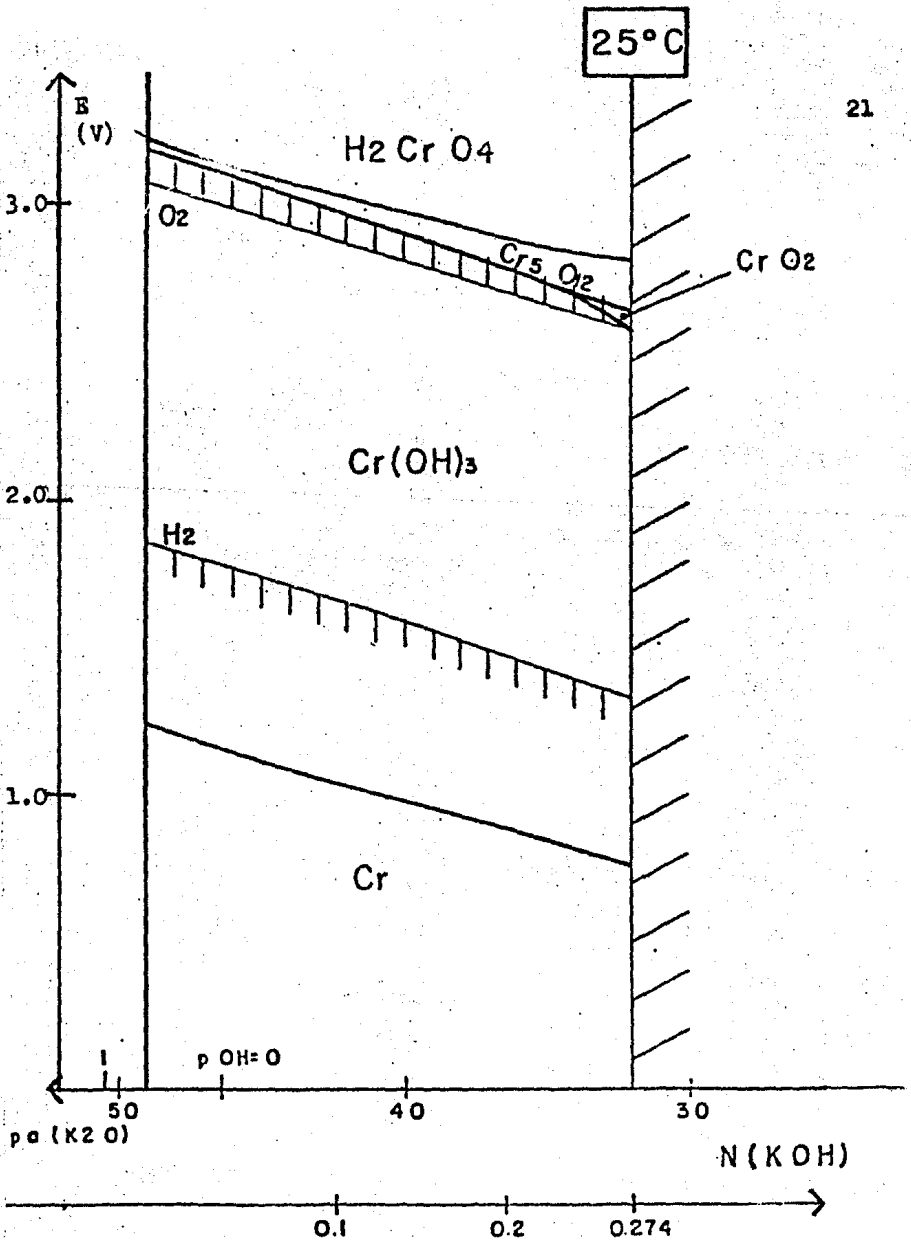


Figura I.4 Diagrama potencial-basicidad para el cromo en las mezclas agua-potasa a 25 °C.

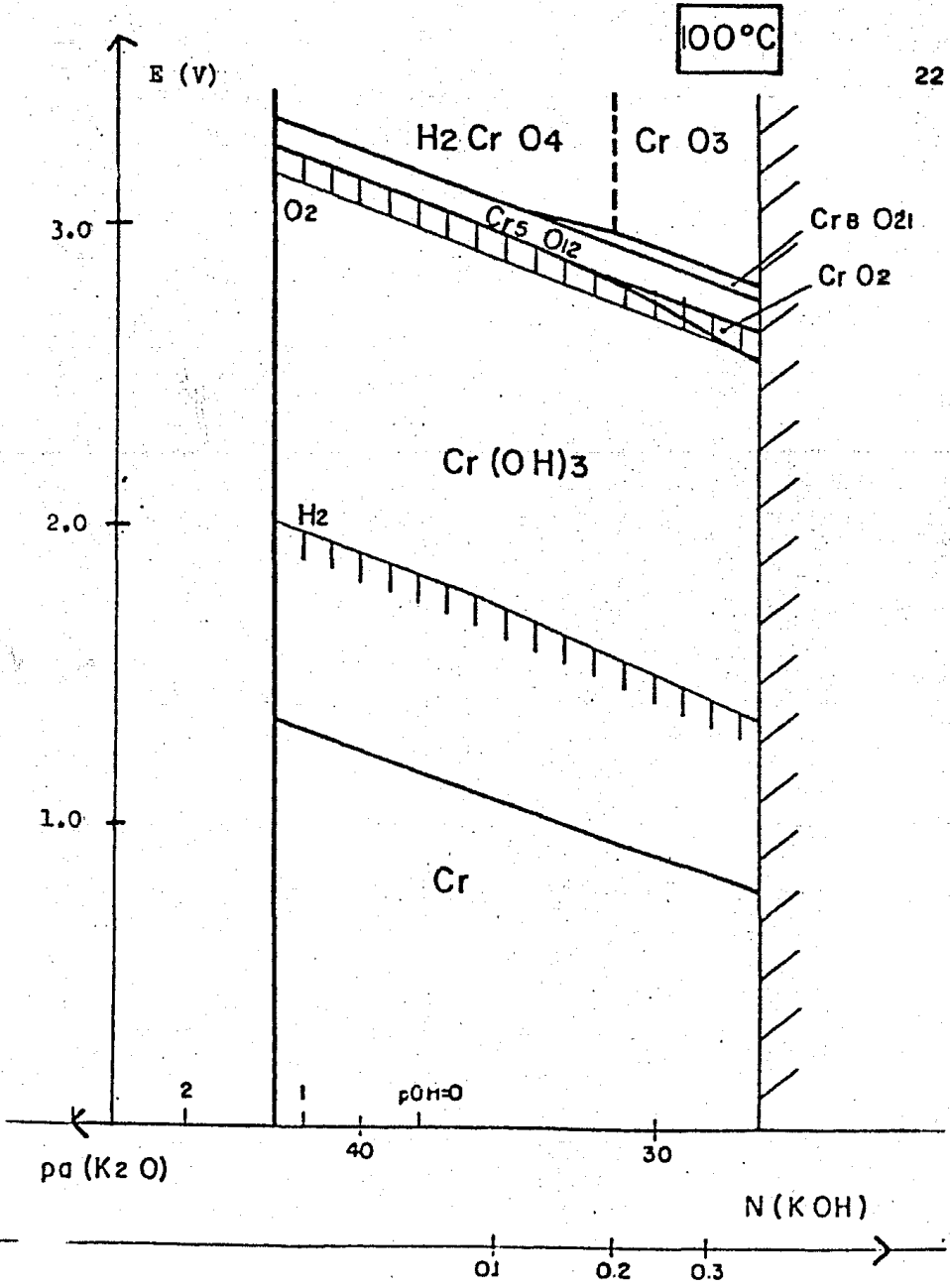


Figura I.5 Diagrama potencial-basicidad para el cromo en las mezclas agua-potasa a 100 °C.

reacción electroquímica, con la cantidad de carga eléctrica (Q) transferida a través de la interfase electrodo-disolución y que se representa por:

$$N = \frac{Q}{nF}$$

donde n es el número de electrones involucrados en la ecuación que representa la transformación y F corresponde a la constante de Faraday.

b) Ley de velocidad de reacción. La transferencia de carga que ocurre como consecuencia de la reacción electroquímica se traduce en una corriente eléctrica (I) que atraviesa la interfase. Esta corriente, que es un fenómeno de orden cinético y refleja la velocidad de la reacción al electrodo, se representa por:

$$I = n F \frac{dN}{dt}$$

Por otra parte, y puesto que la reacción electroquímica se realiza en la interfase electrodo-disolución, es importante considerar la forma en que se realiza el transporte de las especies involucradas. Este transporte de masa puede efectuarse en régimen de difusión pura o en régimen de difusión convectiva.

La consideración de todos estos principios da lugar a una gran variedad de métodos particulares que consisten en la medida de propiedades eléctricas (Q, I, E) cuya magnitud está relacionada con la concentración de las especies que intervienen en la reacción electroquímica.

1.4.1 LA POLAROGRAFIA (9,10,11).

El conjunto de métodos electroanalíticos que tienen por objeto la obtención e interpretación de las curvas I-E recibe el nombre genérico de "Voltamperometría". Las voltamperometrías pueden realizarse con diferentes tipos de electrodos; en el caso en que se utilice un electrodo de mercurio, sus propiedades le confieren características particulares que han permitido su amplia utilización. Por su importancia, estos métodos se conocen con el nombre especial de métodos polarográficos.

La polarografía fue introducida por Heyrovsky en 1922; desde entonces se ha desarrollado ampliamente y es en la actualidad un método de uso común.

En la polarografía, el electrodo empleado es el electrodo de gota de mercurio (EGM). El EGM está constituido por cada una de las pequeñas gotas de mercurio que fluyen a través del extremo de un tubo capilar vertical (generalmente de vidrio, de diámetro interno de 0.06 a 0.08 mm y de unos 10 a 15 cm de longitud), a velocidad constante con el extremo inferior del capilar sumergido en la disolución a estudiar y el superior unido a un depósito de mercurio (a 30-90 cm de altura) a través de un tubo flexible. La presión hidrostática que se establece entre los niveles superior e inferior de mercurio hace que éste fluya a través del capilar formándose en el extremo inferior una gota prácticamente esférica que aumenta de tamaño hasta caer obligada por su propio peso o por un dispositivo electromecánico.

Los movimientos hidrodinámicos que provoca la gota durante su

caída hacen que la concentración de especies alrededor del extremo del capilar se homogenice eliminando así el efecto de empobrecimiento de las especies involucradas en las reacciones electroquímicas que tienen lugar al electrodo. De esta manera cada gota que se forma entra en contacto con una disolución renovada.

Tanto en el caso de electrodos sólidos planos como en el caso del EGM, existe una relación lineal entre la intensidad de la corriente y la concentración de las especies electroactivas; esta intensidad de corriente se ve además afectada por otros parámetros de la disolución.

Para electrodos sólidos planos (bajo el régimen de difusión convectiva) se ha establecido que la intensidad de corriente máxima o límite (i_1) puede expresarse como:

$$i_1 = n F S \frac{D}{\delta} C^* = n K_D C^*$$

donde n corresponde al número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, F corresponde a la constante de Faraday, S es la superficie del electrodo, D es el coeficiente de difusión, δ es el espesor de la capa de difusión de Nernst, C^* es la concentración de la especie en disolución y K_D es la constante de difusión convectiva.

Cuando se utiliza un EGM, es posible considerar un régimen de difusión similar al régimen de difusión convectiva y establecer una relación lineal entre i_1 y C^* ; sin embargo, es necesario incorporar en el valor de K_D la influencia de la forma del electrodo

y del movimiento de la gota en la disolución. En 1934, D. Ilkovič estableció dicha relación en una ecuación que actualmente - lleva su nombre:

$$i_1 = 708 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C^* = n K_D C^*$$

En la ecuación de Ilkovič se observa también que hay dos - factores que influyen en el valor de la intensidad de la corriente límite: por un lado, los parámetros de la disolución (C^* , D , n) y por el otro los parámetros del electrodo (flujo de mercurio m , tiempo de vida de la gota, t).

Para una reacción electroquímica reversible, la forma de - las curvas I-E puede conocerse combinando las ecuaciones de Nernst y de Ilkovič.

Así por ejemplo, para la siguiente reacción simple:



puede expresarse:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]}{[B]}$$

donde $[A]$ y $[B]$ corresponden a la concentración de las especies A y B al electrodo.

Si A difunde al electrodo y la concentración de B en disolución es igual a cero (es decir, sólo se encuentra presente en

disolución el oxidante A), por combinación con la ecuación de Ilkovic, se llega a:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{i_1 - i}{i} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{D(B)}}{K_{D(A)}}$$

donde $K_{D(B)}$ y $K_{D(A)}$ corresponden a las constantes de difusión - convectivas de las especies B y A respectivamente; dado que estas constantes son generalmente del mismo orden de magnitud, su cociente es aproximadamente igual a la unidad y se puede escribir:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{i_1 - i}{i} \right]$$

Cuando $i = i_1/2$, $E = E_{1/2}$ y se conoce como potencial de onda media, y está dado por:

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{D(B)}}{K_{D(A)}} \approx E^{\circ}$$

Si se representa gráficamente la función $E = f \left(\log \left[\frac{i_1 - i}{i} \right] \right)$ se obtiene una recta de pendiente $2.303 RT/nF$ y de ordenada al origen igual a $E_{1/2}$. El tipo de gráfica anterior permite evaluar la reversibilidad de la reacción electroquímica y calcular el valor de $E_{1/2}$, que es un parámetro constante e independiente de la concentración de las especies electroactivas para el caso considerado.

Para una reacción electroquímica irreversible, no es válida la ecuación de Nernst y se debe usar una teoría que tome en cuenta la velocidad de transferencia de electrones.

Para una reducción electroquímica irreversible del tipo:



se expresa:

$$E_{\text{cat}} = E^{\circ} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left[\frac{i_1 - i}{i} \right] - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{K_D(A)}{K_B^{\circ}}$$

donde α es el coeficiente de transferencia de carga y K_B° es la constante de la velocidad estándar de intercambio de electrones.

Como α es independiente del potencial, al representar gráficamente la función $E = f(\log[i_1 - i/i])$ obtenemos una línea recta de pendiente mayor que la que obtendríamos si el sistema fuese reversible ya que α es un número menor a la unidad.

—Control de la reacción electroquímica por difusión.

Es importante establecer si la corriente límite está controlada o no por la difusión. Aparte de la relación entre i_1 y la concentración, un criterio usado comúnmente para comprobar si la corriente límite está controlada por la difusión es su dependencia lineal con la raíz cuadrada de la altura del depósito de mercurio. En efecto, es posible determinar el tipo de fenómeno que

limita el valor de la corriente límite con base en el tipo de gráficas que se obtengan al determinar la dependencia de la corriente límite con la altura (h) del depósito de mercurio. Así, es posible determinar si la reacción electroquímica a la que se asocia una onda está controlada por la difusión, por la cinética o por adsorción.

Los diferentes tipos de gráficas que se obtienen se muestran en la figura I.6

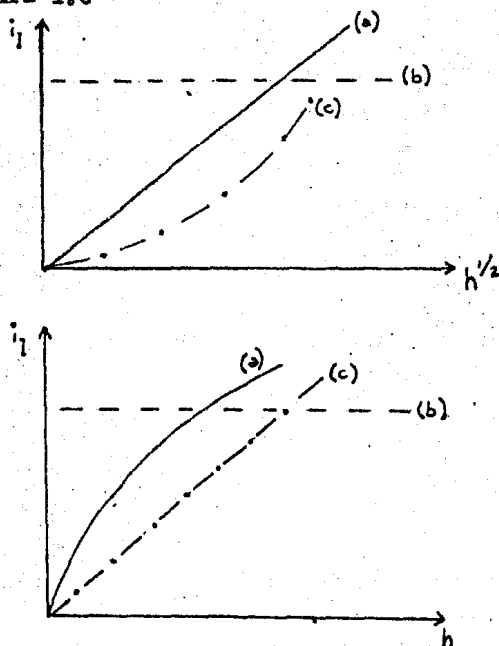


Figura I.6

Tipos de gráficas obtenidas al estudiar la dependencia de i_l con h y $h^{1/2}$ para: (a) i_l controlada por difusión (—); (b) i_l controlada cinéticamente (- - -); (c) i_l controlada por adsorción (-.-.-).

De esta forma, el estudio de la variación de la intensidad de la corriente límite con la altura (o con la raíz cuadrada de la altura) del depósito de mercurio, permite distinguir si la reacción electroquímica está o no controlada por la difusión - con lo cual podemos saber si es válido o no aplicar la ecuación de Ilkovič.

I.4.2 LA CULOMBIMETRIA (9, 11).

De una manera muy general los métodos electroquímicos se pueden agrupar en dos grandes grupos:

- Aquellos que involucran solamente microelectrólisis, de manera que la concentración de especies en disolución no se ve afectada por efecto de las reacciones electroquímicas.
- Aquellos en los que nos interesa realizar un consumo total de la especie en disolución. Estos métodos se conocen como métodos electrolíticos exhaustivos y se caracterizan - porque en la práctica se tiene un valor grande de la relación entre el área del electrodo y el volumen de la disolución. Entre éstos se encuentra la coulombimetría en sus diferentes modalidades.

Las técnicas coulombimétricas se basan en la transformación completa de una especie por intermedio de una reacción electroquímica de oxidación o de reducción sobre un electrodo de trabajo; esta transformación puede ser directa o indirecta.

El fundamento de estas técnicas lo constituyen las leyes de

Faraday, enunciadas en 1833-1834, que expresan la relación que existe entre la cantidad de materia transformada y la cantidad de electricidad puesta en juego en el transcurso de la transformación electroquímica.

Si se considera una reacción electroquímica del tipo:



de acuerdo con las leyes de Faraday se cumple que la masa (m) de Ox que se reduce es proporcional a la cantidad de electricidad (Q) que se pone en juego, a su peso equivalente (P), al número de electrones involucrados en la reacción electroquímica (n) y a una magnitud constante llamada constante de Faraday (F); esta proporcionalidad se expresa por la siguiente relación:

$$m = \frac{P}{n F} \cdot Q$$

Las técnicas coulombimétricas pueden ser empleadas con dos objetivos principales:

- Determinar el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica.
- Determinar la masa de sustancia electrolizada e inicialmente presente en disolución, lo cual exige el conocimiento previo de la reacción electroquímica.

Una particularidad importante en las determinaciones coulombimétricas es que...

bimétricas está ligada al carácter absoluto de las determinaciones ya que la constante F , involucrada en la expresión de las leyes de Faraday, es una constante fundamental:

$$F = N_a \cdot e$$

(donde N_a es el número de Avogadro y e es la carga del electrón) lo que hace de las técnicas coulombimétricas el único método de análisis absoluto y, por lo tanto, permite la calibración de otras técnicas instrumentales.

Las técnicas coulombimétricas se basan en la transformación completa de la sustancia a electrolizar y pueden llevarse a cabo directamente sobre la sustancia a determinar o bien sobre otra que al ser transformada electroquímicamente en disolución reacciona con ella químicamente; esto da lugar a dos modalidades de técnicas coulombimétricas:

- Técnicas coulombimétricas directas a E o I constante
- Técnicas coulombimétricas indirectas a E o I constante

Para determinar las condiciones en las que se utilizará una u otra modalidad es necesario hacer un análisis de las curvas $I-E$ de la sustancia a electrolizar, obtenidas en condiciones iguales a aquellas en las que se efectuará la coulombimetría (electrodos, electrolito soporte, disolvente, etc.).

Para el uso de las técnicas coulombimétricas hay que tener en cuenta que es necesario conocer:

- El final de la reacción electroquímica, lo cual es posible si se conoce la variación de la corriente de electrólisis o del potencial en función del tiempo (dependiendo si la coulombimetría se realiza a potencial o a corriente controlada, respectivamente).
- Cuál es la reacción electroquímica involucrada (en el caso de usar la coulombimetría con el fin de hacer determinaciones cuantitativas).
- Que no hay reacciones electroquímicas interferentes o parásitas para que la cantidad de electricidad puesta en juego se utilice en un 100 % en la reacción electroquímica de nuestro interés.
- La cantidad de electricidad (Q), puesta en juego en la reacción electroquímica y que está dada por:

$$Q = \int_{t=0}^t I dt$$

Q puede determinarse por varios métodos gráficos, por medio de un coulombímetro químico y eléctrica o electrónicamente (en la expresión anterior I es la intensidad de corriente instantánea en cualquier momento de la electrólisis y t el tiempo transcurrido en su realización.)

La alta exactitud y sensibilidad que pueden obtenerse con las técnicas coulombimétricas justifican su utilidad en Electroquímica Analítica.

I.4.3 EL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO .

El empleo de métodos electroquímicos para el estudio de compuestos electroactivos ha sido bastante desarrollado y en principio no presenta gran dificultad cuando el compuesto a estudiar se encuentra en disolución; sin embargo, esta situación se complica cuando se trata de un compuesto insoluble.

En este caso, el estudio se realiza generalmente en cualquiera de las siguientes formas:

- Depositando el compuesto insoluble sobre un conductor metálico.
- Dispersando el compuesto en una disolución conductora (electrolítica) que se mantienen en agitación constante.

Algunos autores (12,13), han demostrado que el electrodo de pasta de carbono es un instrumento ideal para el estudio electroquímico de compuestos insolubles y que es posible utilizarlo tanto para la identificación como para la cuantificación de este tipo de compuestos.

Este electrodo ha sido utilizado con fines analíticos desde finales de los años 50 y consiste en una pasta formada por C grafito, un líquido aglutinante y el compuesto a estudiar. Inicialmente se empleó como aglutinante un líquido orgánico no conductor y con ciertas características de viscosidad como por ejemplo nujol, fluorolube, etc; en este caso el intercambio electrónico se lleva a cabo en la interfase electrodo-solución. Posteriormente se comenzaron a utilizar electrolitos como aglutinan-

tes y esto hizo de este electrodo un instrumento potencial para aplicaciones analíticas: en esta forma el intercambio electrónico tiene lugar en toda la masa de la pasta, con lo cual es posible hacer intervenir mayores intensidades de corriente.

Las curvas intensidad-potencial que se obtienen con este electrodo son similares en su aspecto a las obtenidas por voltamperometría cíclica en régimen de difusión pura. Por ejemplo, si se encuentra un reductor electroactivo dispersado en la pasta de carbono y se efectúa el barrido de potencial hacia el sentido en el cual los potenciales aumentan, aparece un pico de altura pequeña; al invertir el sentido del barrido se registra un pico catódico más grande que corresponde al proceso $Ox + ne \rightarrow Red$. En los siguientes barridos cíclicos las superficies y alturas de los picos son iguales y no se alteran.

Este comportamiento ha sido verificado con sistemas perfectamente conocidos y ampliamente estudiados, como por ejemplo el sistema ferroceno-ferrocinio (13). En este caso, el tipo de curvas obtenidas se muestra en la figura I.7

Los diversos estudios que se han realizado con este electrodo han permitido proponer un modelo para explicar el comportamiento electroquímico dentro de un electrodo de pasta de carbono (13).

La ecuación de la curva I-E es de la forma

$$i = A \frac{\exp \left[(E - E^{\circ}) nF/RT \right]}{\left[1 + \exp (E - E^{\circ}) nF/RT \right]^2}$$

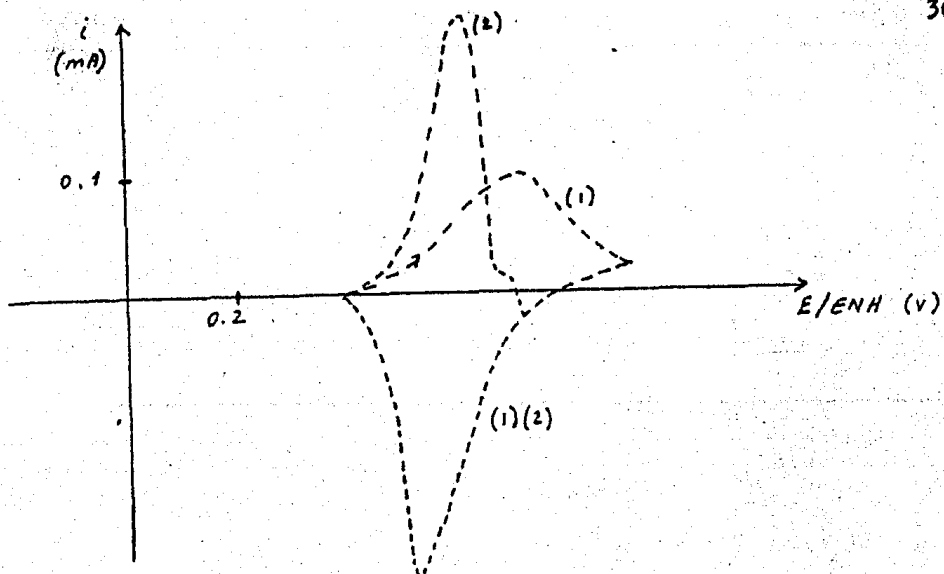


Figura I.7 Curvas I-E del ferroceno obtenidas con el electrodo de pasta de carbono. Aglutinante: H_2SO_4 2 M. (1) Primer barrido cíclico (2). Segundo y subsecuentes barridos.

Bauer y Gaillochet (13) han estudiado la influencia de ciertos factores en la forma de las curvas I-E obtenidas con este electrodo con objeto de comprobar la factibilidad de su utilización con fines analíticos. Entre dichos factores se encuentran:

- velocidad de barrido
- masa de especie electroactiva
- volumen de la pasta
- intercambios entre la masa del electrodo y la disolución electrolítica externa

- cantidad de electricidad puesta en juego.

Desde el punto de vista analítico, el empleo de este electrodo -como electrodo de trabajo- permite hacer estudios cualitativos y cuantitativos. En efecto, los picos que aparecen en las curvas I-E tienen un potencial de pico definido para cada sistema y cuando el barrido es cíclico, la semisuma de los potenciales de los picos anódico y catódico de un mismo sistema redox corresponde al potencial normal condicional y, por tanto, es posible identificar al compuesto electroactivo. Además, y a condición de que el barrido se efectúe lo suficientemente lento para que la electrólisis sea total, la integración del área bajo el pico permite conocer la cantidad de electricidad puesta en juego - en el proceso redox correspondiente y, por tanto, puede cuantificarse de manera precisa la masa de la sustancia electroactiva - correspondiente a dicho pico (o si se conoce la masa de sustancia electroactiva es posible determinar el número de electrones involucrados en el proceso redox asociado a dicho pico).

Además, este electrodo nos permite trabajar con cantidades muy pequeñas de sustancia electroactiva y el hecho de que sea posible analizar sustancias electroactivas insolubles evita el problema de atacar la muestra para su solubilización.

El electrodo de pasta de carbono ha sido empleado en las mezclas agua-hidróxido alcalino en diversos estudios electroquímicos con buenos resultados (1,6,7,8). También ha sido utilizado empleando técnicas electroanalíticas diversas (no solamente

en voltamperometría lineal cíclica) como por ejemplo voltamperometría diferencial de pulsos y voltamperometría de pulsos simples para el estudio de la oxidación de la hidroquinona (14).

C A P I T U L O I I

PARTE EXPERIMENTAL.

II.1 REACTIVOS Y EQUIPO.

II.1.1 REACTIVOS.

Hidróxido de sodio R.A. (Merck)
Biftalato de potasio R.A. (Merck)
Oxido de cromo (III) R.A. (Merck)
Oxido de cromo (VI) R.A. (J.T. Baker)
Oxido de mercurio (II) R.A. (Mallinckrodt)
Mercurio tridestilado (J.T. Baker)
Carbono grafito grado espectrográfico (Le Carbone-Lorraine)
Disolución de fenolftaleína (Merck) en etanol al 0.1 %
(P/V):
Nitrógeno AGA

II.1.2 EQUIPO.

Polarógrafo Impulsional tipo PRG-5 Tacussel
Generador de señales triangulares tipo GSTP 3 Tacussel
Graficador X - Y tipo 3036 YEW
Integrador tipo IG - 5 Tacussel

Milivoltímetro tipo MINISIS Tacussel
Agitador magnético Tacussel
Motor giratorio tipo RZ R1 - 64 Caframo

II.2 PREPARACION DE LAS MEZCLAS AGUA-SOSA .

Se mezclaron volúmenes diferentes de agua desionizada, libre de CO_2 , y de una disolución saturada de hidróxido de sodio (19 M a 25°C), previamente decantada y filtrada. En esta forma se prepararon nueve disoluciones cuyas concentraciones variaron en el intervalo de concentraciones comprendido entre 1 M y 17.4 M.

Estas disoluciones se valoraron utilizando biftalato de potasio (patrón primario) y fenolftaleína como indicador del punto final de la valoración. Las determinaciones de normalidad - para cada disolución se efectuaron por triplicado y las disoluciones preparadas fueron de las siguientes concentraciones: 1.04 , 2.14 , 3.01 , 4.02 , 5.08 , 6.00 , 7.00 , 13.50 , 17.40 N.

II.3 DETERMINACION CUALITATIVA DE LA SOLUBILIDAD DE LOS OXIDOS DE CROMO EN LAS DIVERSAS MEZCLAS-AGUA SOSA PREPARADAS .

Con el objeto de seleccionar, en base a la solubilidad de los óxidos de cromo (III) y (VI), la técnica más apropiada para el estudio electroquímico, se determinó cualitativamente la solu

bilidad de cada uno de los óxidos en las diferentes mezclas - agua-sosa preparadas.

Para ello se colocaron aproximadamente 10 mg de óxido en un tubo de ensayo y se agregaron cantidades conocidas de disolución de sosa hasta un volumen total de 5 ml. Este procedimiento se repitió tanto con CrO_3 como con Cr_2O_3 en cada una de las mezclas agua-sosa preparadas. Se observaron los siguientes hechos:

- Cr_2O_3 es insoluble en todas las mezclas agua-sosa preparadas
- CrO_3 es soluble en todas las mezclas agua-sosa preparadas.

(En estas condiciones la concentración de Cr (VI) en disolución es aproximadamente 0.01 mM).

Cabe señalar que el orden óptimo de concentraciones para - efectuar estudios electroquímicos utilizando las técnicas analíticas en régimen de difusión estacionario o pseudoestacionario es de 0.01 M a 0.1 mM. Por tal motivo, y en el caso particular del CrO_3 , se hicieron pruebas de solubilidad adicionales aumentando la concentración del óxido. Los resultados obtenidos mostraron que con todas las mezclas agua-sosa preparadas es posible obtener disoluciones de Cr (VI) de concentración 0.01 M.

II.4 PREPARACION DE LOS ELECTRODOS.

II.4.1 ELECTRODO DE REFERENCIA

Para la preparación del electrodo de referencia de HgO/Hg se procedió de la siguiente manera: en un tubo de teflón se co-

locaron 1 ml de Hg metálico, aproximadamente 100 mg de HgO y 3 ml de la mezcla agua-sosa en concentración igual a la de la disolución por estudiar; se introdujo un pequeño tubo de vidrio dentro del tubo de teflón y el contacto eléctrico se logró mediante la introducción de un alambre de cobre unido en su extremo inferior a un alambre de platino. El extremo superior del tubo de vidrio se cerró con un tapón de hule y se selló posteriormente con Parafilm (para evitar que saliera la disolución del electrodo).

El esquema del electrodo se muestra en la figura II.1

El electrodo así preparado se introdujo en la celda que contenía la disolución a estudiar; el contacto entre el electrodo y la disolución se logró a través del orificio pequeño en el tubo de teflón del electrodo.

II.4.2 ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO.

Debido a la insolubilidad del óxido de cromo (III) en todas las mezclas agua-sosa preparadas se utilizó, como electrodo de trabajo para su estudio, el electrodo de pasta de carbono.

La pasta se preparó aglutinando una mezcla previamente homogeneizada de 50 mg de carbono grafito y de 0.3 a 1 mg de Cr_2O_3 con aproximadamente 40 μl (1 ó 2 gotas) de la mezcla agua-sosa en concentración igual a la utilizada en cada estudio. (*)

La pasta se introdujo en el extremo inferior de un tubo de vidrio en forma de "J" y se recubrió con sílice en polvo para

evitar su dispersión al introducir el electrodo en la disolución. El contacto eléctrico se logró mediante una barra de carbono vítreo situada también en el extremo inferior del tubo de vidrio.

El esquema de este electrodo se muestra en la figura II.2 (*) Este procedimiento se utiliza cuando se quiere hacer el estudio del compuesto de interés; para la determinación del dominio de electroactividad, la pasta se prepara solamente con carbono grafito y la mezcla agua-sosa correspondiente.

II.5 TRAZO DE CURVAS INTENSIDAD POTENCIAL.

II.5.1 MONTAJE EXPERIMENTAL.

Para el trazo de las curvas intensidad-potencial (I - E), se utilizó el clásico sistema de tres electrodos. La celda utilizada fue una celda de teflón en la cual se introdujeron los electrodos y la mezcla agua-sosa a estudiar.

Esta celda se colocó dentro de un recipiente aislante con paredes dobles de vidrio, a través de las cuales se hizo circular un flujo de agua durante el trazo de las curvas.

En esta forma fue posible mantener una temperatura constante e igual a 25°C.

El esquema de la celda así montada se representa en la figura II.3

El trazo de las curvas experimentales cuando se usó como electrodo de trabajo el electrodo de gota de mercurio (EGM) requirió un dispositivo que comprende: un polarógrafo, un grafica

dor X - Y y un millivoltímetro. Cuando se usaron como electrodos de trabajo los electrodos de pasta de carbono, de tungsteno o de molibdeno (estos dos últimos, de disco giratorio) se requirió, además del equipo mencionado anteriormente, un generador de señales triangulares; en el caso particular de los electrodos de W y Mo, se usó también un motor giratorio.

El diagrama del conjunto potencioestático utilizado se muestra en la figura II.4

II.5.2 DETERMINACION DEL DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD.

Para determinar el dominio de electroactividad, en cada una de las mezclas agua-sosa preparadas y con cada uno de los diferentes electrodos de trabajo, se procedió de la siguiente manera: en la celda de teflón se colocaron aproximadamente 150 ml de la mezcla a estudiar, se sumergieron en ella el electrodo de trabajo correspondiente (ECM, de pasta de carbono, de Mo o de W), el electrodo de referencia (H_2O/Hg) y el electrodo auxiliar (que en todos los casos fue un pequeño electrodo de lámina de platino). Se burbujeó N_2 durante 15 minutos para eliminar el O_2 disuelto en la mezcla y se mantuvo sobre ella una atmósfera de N_2 durante el trazo de las curvas.

Dependiendo del electrodo de trabajo utilizado, las curvas I-E trazadas corresponden a:

a) Régimen de difusión estacionario, con los electrodos de W y Mo (estos electrodos sólidos de disco se acoplaron a un motor para obtener un giro uniforme sin producir turbulencia en -

la disolución).

b) Régimen de difusión pura, con el electrodo de pasta de carbono y

c) Régimen de difusión pseudoestacionario, con el EGM.

A título de ejemplo se muestran en la figura II.5 las curvas I-E obtenidas con los diferentes electrodos utilizados en la mezcla agua-sosa de concentración 4 M.

II.5.3 CURVAS I-E CON EGM .

II.5.3.1. A fin de conocer la corriente residual, se trazaron inicialmente las curvas I-E en ausencia de compuesto electroactivo. Para ello se colocaron 150 ml de la mezcla agua-sosa y se efectuó el barrido de potencial, operando en forma análoga a la descrita en II.5.2

Posteriormente se añadieron 10 ml de la disolución de CrO_3 0.01 M en la mezcla agua-sosa de concentración igual a la de la mezcla a estudiar (concentración de Cr (VI) aproximadamente 1 mM); la disolución obtenida se desoxigenó burbujeando nitrógeno durante 15 minutos y se trazó la curva correspondiente.

En presencia de Cr (VI), las curvas I-E obtenidas en todas las mezclas agua-sosa presentan una onda en la región catódica cuyo valor de potencial de media onda varía en el intervalo comprendido entre -450 y -620 mV (vs. electrodo de HgO/Hg), dependiendo de la concentración de la mezcla estudiada.

En la figura II.6 se muestran las curvas I-E obtenidas en la mezcla agua-sosa de concentración 2.14 M, en presencia y en ausencia de CrO_3 .

Cuando se trazan las curvas I-E en las mezclas agua-sosa de concentraciones menores o iguales a 6 M, después de algún tiempo de haber preparado la disolución de Cr (VI), se observan algunas modificaciones en ella:

- a) Aparece una segunda onda en la región catódica cuyo valor de potencial de media onda es más negativo que para la primera onda (vs. electrodo de $\text{HgO}/\text{Hg}^\circ$). Figura II.7
- b) El valor de potencial de media onda de la primera onda se desplaza a valores de potencial ligeramente menores y la intensidad de la corriente límite para esta onda disminuye en relación con la obtenida cuando sólo se observa una onda. (Figura II.7)
- c) El valor total de la corriente de reducción (correspondiente a la suma de las corrientes límite para la primera y segunda ondas) es igual al obtenido cuando sólo se observa una onda.

En la figura II.7 se muestran las curvas I-E obtenidas en la mezcla agua-sosa de concentración igual a 4.01 M para una disolución de CrO_3 10^{-3} M recién preparada y para la misma disolución después de haber transcurrido 15 días.

II.5.3.2 ESTUDIO DE LA VARIACION DE LA CORRIENTE LIMITE EN FUNCION DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO (h).

Se trazaron las curvas I-E con el EGM a diferentes alturas de columna de mercurio para una disolución de CrO_3 2×10^{-4} M en mezcla agua-sosa de concentración 4.01 M recién preparada y para una disolución de CrO_3 10^{-3} M en mezcla agua-sosa de concentración 6 M, 20 días después de haber sido preparada.

En las curvas obtenidas se midieron los valores de las corrientes límites de las ondas observadas (una en la disolución de Cr (VI) en la mezcla agua-sosa 4.01 M y dos en la disolución de Cr (VI) en la mezcla agua-sosa 6M).

Los resultados obtenidos se representaron gráficamente en función de h y de $h^{1/2}$. En la figura II.8 se muestra la variación de la corriente límite de la onda obtenida con la disolución de Cr (VI) recientemente preparada (mezcla agua-sosa 4.01 M) y en la figura II.9 los resultados correspondientes a la disolución de Cr (VI) 20 días después de preparada (mezcla agua-sosa 6 M).

II.5.4. CURVAS I-E CON ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO.

Se trazaron las curvas I-E con el electrodo de pasta de carbono en las mezclas agua-sosa de concentraciones 2, 4 y 6 M.

Al igual que en el caso del EGM, se registraron inicialmente las curvas I-E en ausencia de sustancia electroactiva, con el fin de conocer la corriente residual. Para esto, se preparó un electrodo de pasta de carbono sin Cr_2O_3 y se efectuaron i_{r} a pH

tir del potencial de corriente nula- barridos cíclicos alternos hacia valores de potencial más negativos y más positivos. La inversión de los barridos cíclicos de potencial se realizó al llegar a los valores de potencial correspondiente a las barreras catódica y anódica respectivamente. Como electrodos de referencia y auxiliar se utilizaron los mismos mencionados en el inciso II.5.2

En las curvas así obtenidas se observan, en el primer barrido hacia la región catódica, tres picos que no aparecen posteriormente en los barridos sucesivos; en la región anódica no se observan picos.

En presencia de Cr_2O_3 operando idénticamente, y sin considerar el primer barrido, se observa un pico en aproximadamente -450 mV (vs. HgO/Hg) (E_{pc}) en la región catódica y un pico en aproximadamente 200 mV (vs. HgO/Hg) (E_{pa}) en la región anódica; los valores de E_{pc} y E_{pa} varían en función de la concentración de la mezcla agua-sosa estudiada.

Las curvas obtenidas en la mezcla agua-sosa de concentración igual a 4 M se muestran en la figura II.10

En forma análoga a la anterior se realizaron otros experimentos en lo que se partió del potencial de corriente nula y se realizó el barrido hacia potenciales más negativos pero sin llegar a la barrera de reducción; igualmente y partiendo también del potencial de corriente nula se realizó el barrido hacia valores más positivos sin llegar a la barrera de oxidación.

En ambos casos, después del primer barrido y en todas las

mezclas estudiadas con este electrodo, no se observan picos ni en la región catódica ni en la región anódica.

II.6 CULOMBIMETRIA A POTENCIAL CONSTANTE DE DISOLUCION DE Cr (VI) EN MEZCLAS AGUA-SOSA DE CONCENTRACIONES 4 Y 5 M.

En mezclas agua-sosa de concentraciones 4 y 5 M se llevaron a cabo electrólisis exhaustivas de disoluciones de CrO_3 utilizando un electrodo de mercurio de gran superficie. Los valores de potencial fueron -700 y -1000 mV respectivamente, (vs. HgO/Hg), elegidos en base a los polarogramas obtenidos en II.5.3

Para ello, se utilizó como celda un vaso de precipitados de 100 ml, que se introdujo en un portaceldas de acrílico. Se utilizó como electrodo de trabajo un cátodo de mercurio, constituido por 20 ml de mercurio metálico colocados en el fondo de la celda, como electrodo de referencia el electrodo de HgO/Hg , y como electrodo auxiliar un alambre de cobre en forma de rizo (para aumentar la superficie efectiva del electrodo) colocado dentro de un compartimento separado (tubo de vidrio con disco de vidrio sinterizado fino en un extremo), que contenía mezcla agua-sosa de concentración igual a la de la mezcla en la que se efectuó la electrólisis.

Durante la culombimetría, la disolución se mantuvo en agitación uniforme y bajo intensa atmósfera de N_2 (después de eliminar previamente el O_2 disuelto). La culombimetría se reali-

zó utilizando un dispositivo que comprende: el generador de se-
ñales triangulares (potenciostato cuyas características perm-
iten mantener fija la diferencia de potencial entre los electro-
dos de trabajo y de referencia) y un integrador conectado en -
serie con el potenciostato y la celda.

En la figura II.11 se muestra un esquema del dispositivo
utilizado y en la figura II.12 se representa la celda empleada
para las coulombimetrías.

Antes de iniciar la coulombimetría de cada una de las di-
soluciones de CrO_3 se realizó, en las mismas condiciones seña-
ladas y posteriormente utilizadas con la muestra, una electról-
lisis con 50 ml de la mezcla agua-sosa correspondiente. Esta
electrólisis se prosiguió durante algún tiempo hasta obtener
lecturas de Q constante, lo que permitió conocer el valor de -
la Q residual para un intervalo de tiempo dado.

Posteriormente se procedió a la electrólisis del Cr (VI)
para lo cual se añadió un ml de disolución de CrO_3 10^{-2} M.

Durante el curso de la electrólisis se trazaron diversos
polarogramas a fin de seguir la evolución de las curvas como -
consecuencia de la variación en la concentración de Cr (VI) di-
suelto. Para esto se hicieron interrupciones de la electról-
lisis en diversos intervalos de tiempo y después de haber circu-
lado ciertas cantidades de Q ; en estas condiciones se trazaron
las curvas con el EGM como electrodo de trabajo, el electrodo
 HgO/Hg como referencia y usando como electrodo auxiliar el mis-
mo que se usó en la coulombimetría.

En las dos mezclas estudiadas, los resultados obtenidos son similares.

En la figura II.13 se muestran las curvas I-E obtenidas en la mezcla agua-sosa de concentración 5.08 M a lo largo de la electrólisis.

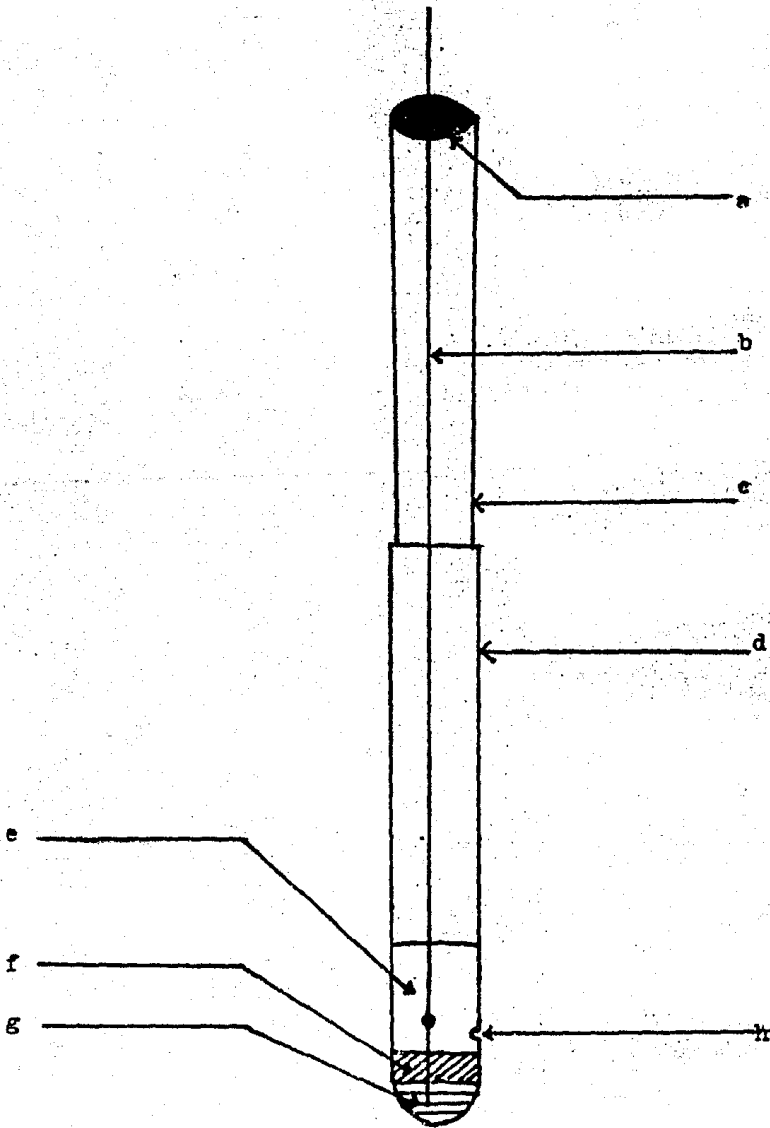


Figura II.1

Electrodo de referencia. (a) Tapón de hule (b) Alambre de Cu con Pt soldado en el extremo inferior (c) Tubo de vidrio (d) Tubo de teflón (e) Mezcla agua-sosa (f) HgO (g) Hg metálico (h) Orificio pe-
queño.

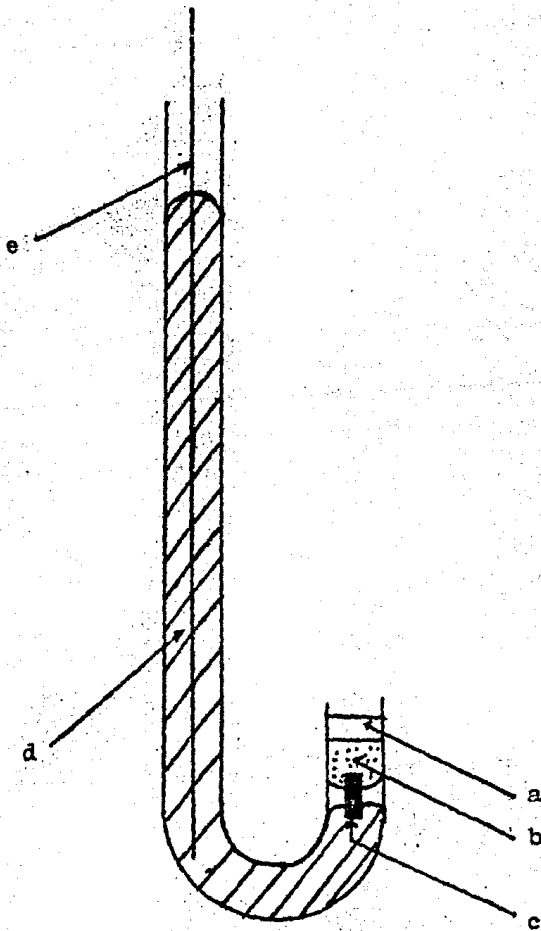


Figure II.2

Electrodo de pasta de carbono. (A) Recubrimiento de SiO_2 (b) Pasta de carbono (c) Barra de carbono ví - treo (d) Mercurio metálico (e) Hilo metálico.

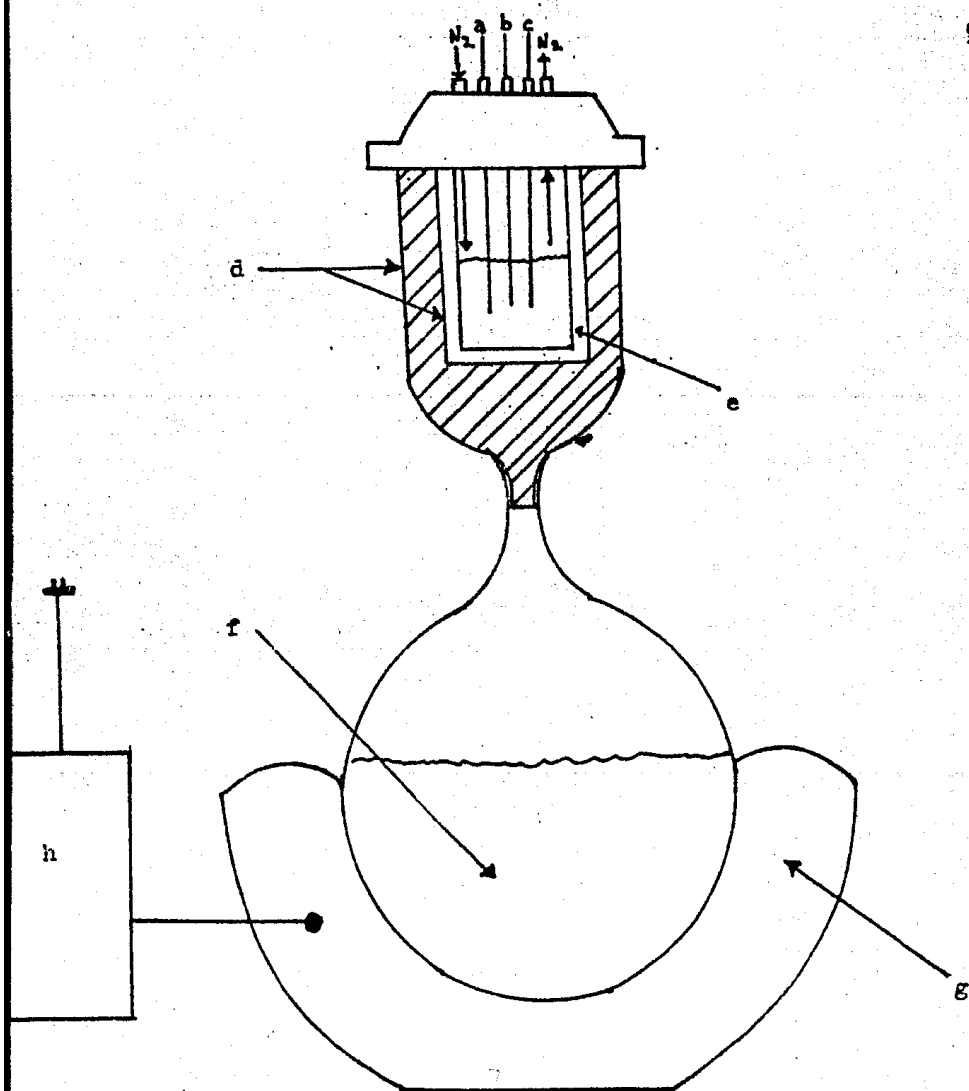


Figura II. 3

Celda utilizada para el trazo de las curvas I-E. (a)(b) y (c) Electrodo de referencia, de trabajo y auxiliar. (d) Recipiente de vidrio con paredes dobles (e) Celda de teflón (f) Metra de bola con agua (g) Canasta de calentamiento (h) Regulador de calentamiento.

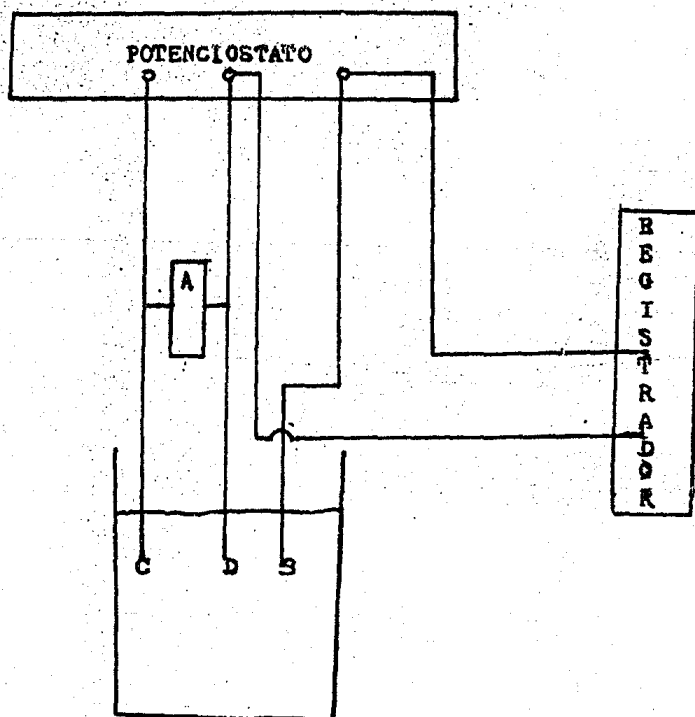


Figura II.4

Montaje potencioestático. (A) Milivoltímetro
(B) Electrodo auxiliar (C) Electrodo de referencia (D) Electrodo de trabajo .

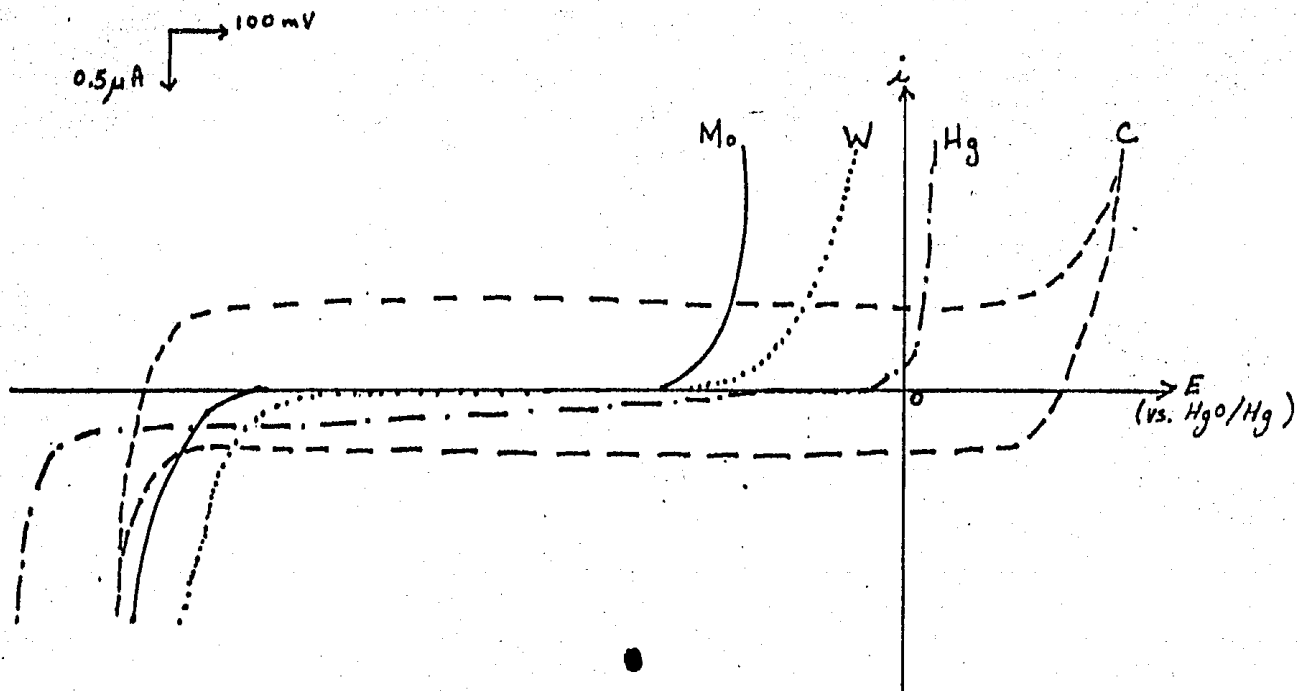


Figura II.5 Dominios de electroactividad de la
mezcla agua-sosa de concentración 4 M , con dife-
rentes electrodos a 25 ° C .

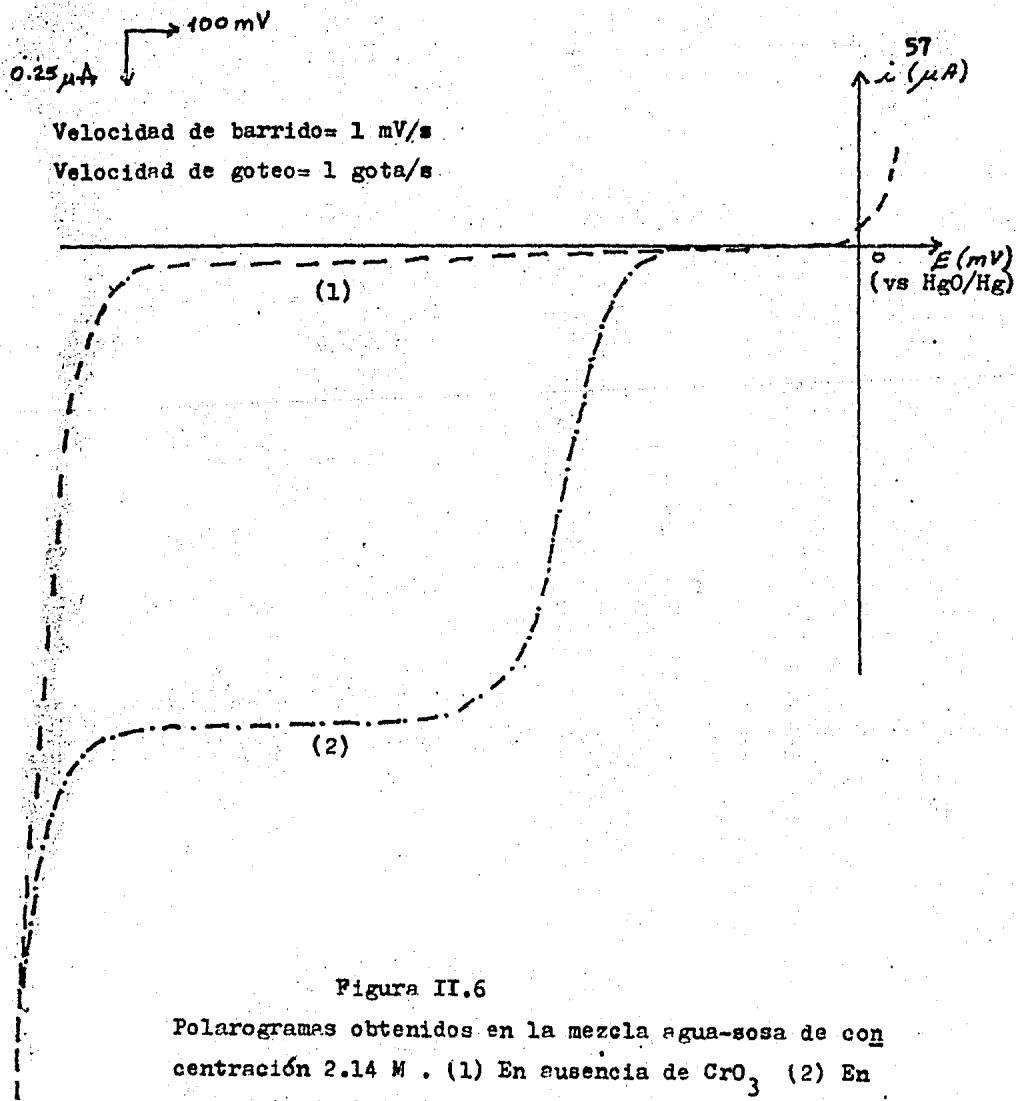


Figura II.6

Polarogramas obtenidos en la mezcla agua-sosa de con-
 centración $2.14 M$. (1) En ausencia de CrO_3 (2) En
 presencia de CrO_3 , con una concentración igual a $9.53 \times 10^{-4} M$.

$5 \mu A$ \rightarrow $100 mV$

Velocidad de barrido= 1 mV/s

Velocidad de goteo= 1 gota/s

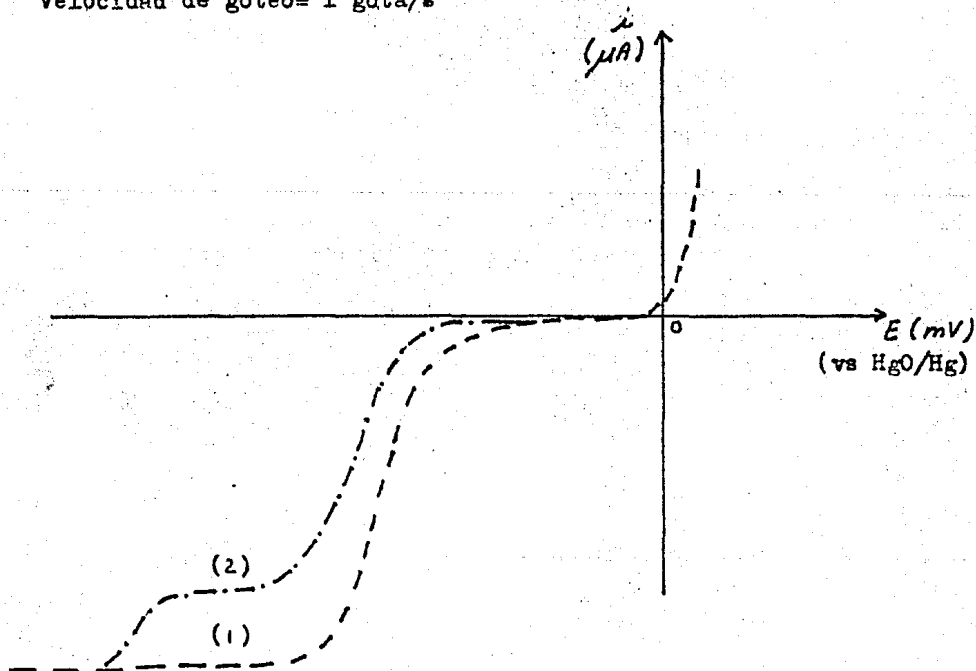


Figura II.7

Polarogramas obtenidos en la mezcla agua-sosa de concentración 4.01 M, con una disolución de CrO_3 10^{-3} M. (1) Recién preparada (2) 15 días después de haber sido preparada.

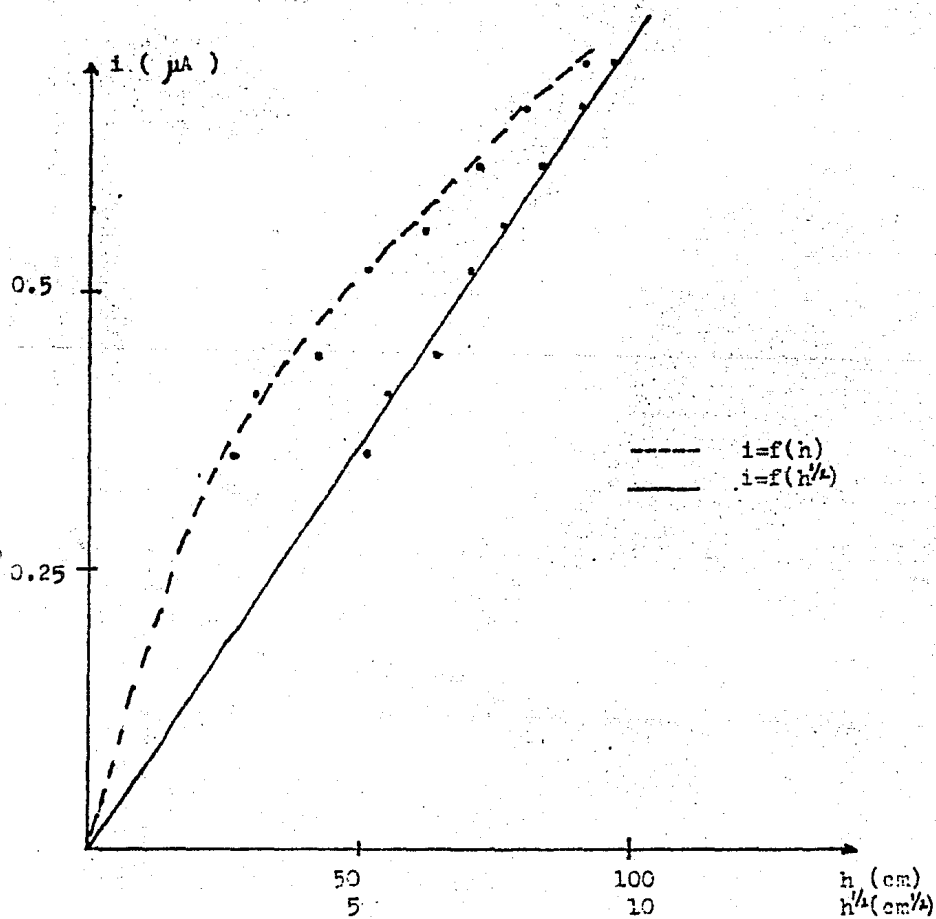


Figura II.8

Gráfica i_{lim} vs h ; i_{lim} vs $h^{1/2}$ para una disolución de CrO_3 2×10^{-4} M en mezcla agua-sosa de concentración 4.61 M .

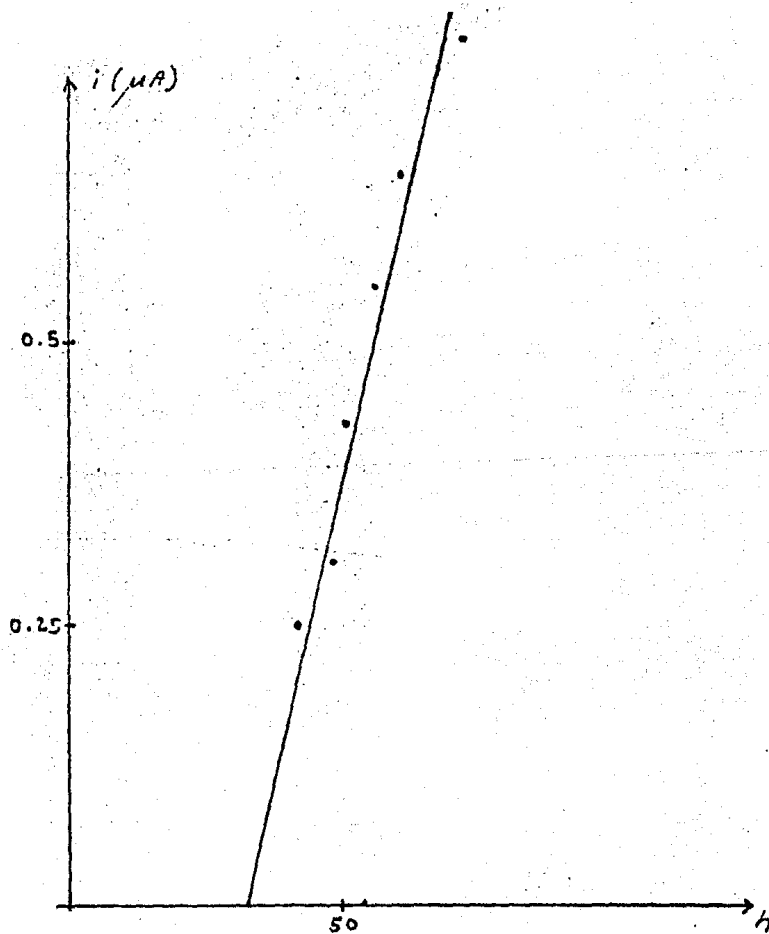


Figura II.9

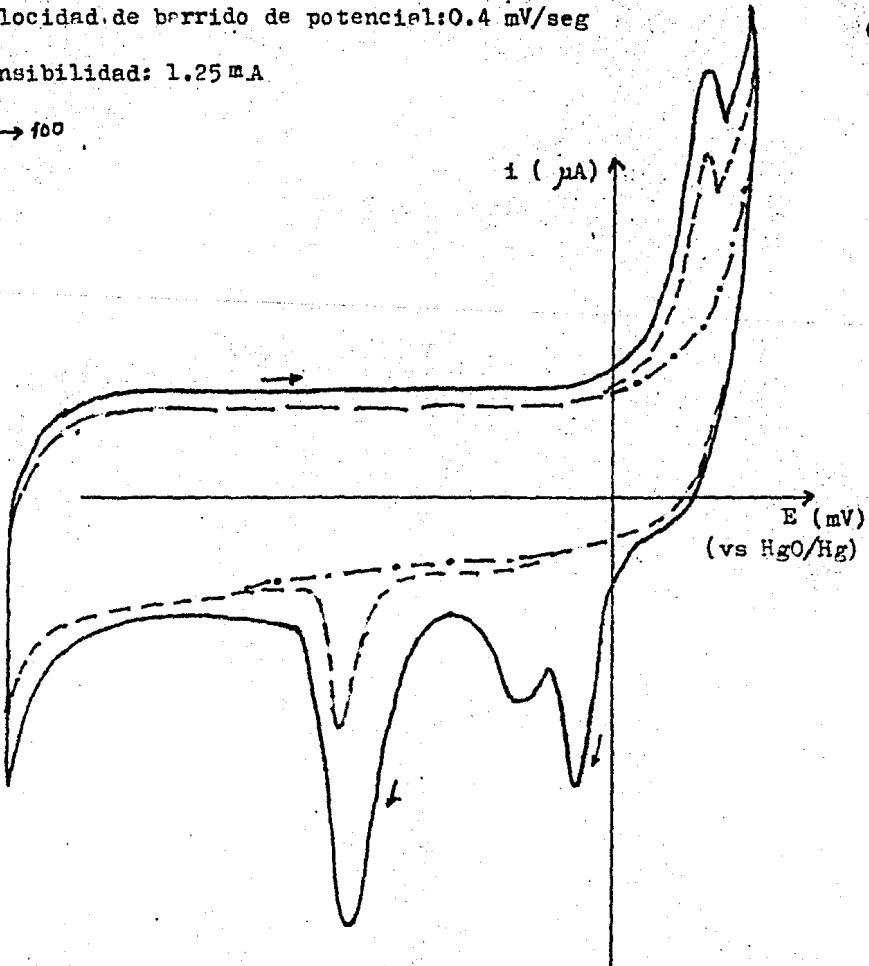
Gráfica i_{lim} vs h para la onda observada a potenciales más negativos en una disolución de Cr(VI) de concentración 10^{-3} M en la mezcla agua-sosa 6 M, 20 días después de haber sido preparada.

Velocidad de barrido de potencial: 0.4 mV/seg

61

Sensibilidad: 1.25 mA

100
5



- .-.-. Pasta de carbono sin cromo (después del 1er. barrido)
- Segundo y sucesivos barridos con Cr_2O_3
- Primer barrido con Cr_2O_3 (0.55 mg)

Figura II.10

Curvas I-E obtenidas con electrodo de pasta de carbono en la mezcla agua-sosa de concentración 4 N.

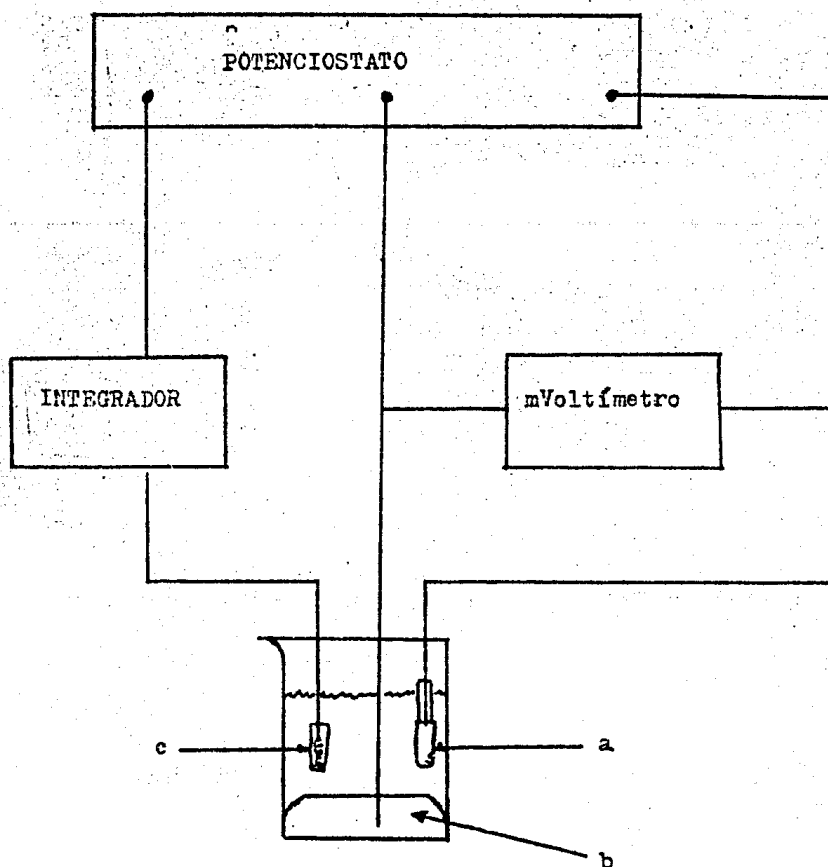


Figura II.11
Montaje utilizado para la coulometría
(a) Electrodo de referencia (b) Electrodo
de trabajo (c) Electrodo auxiliar.

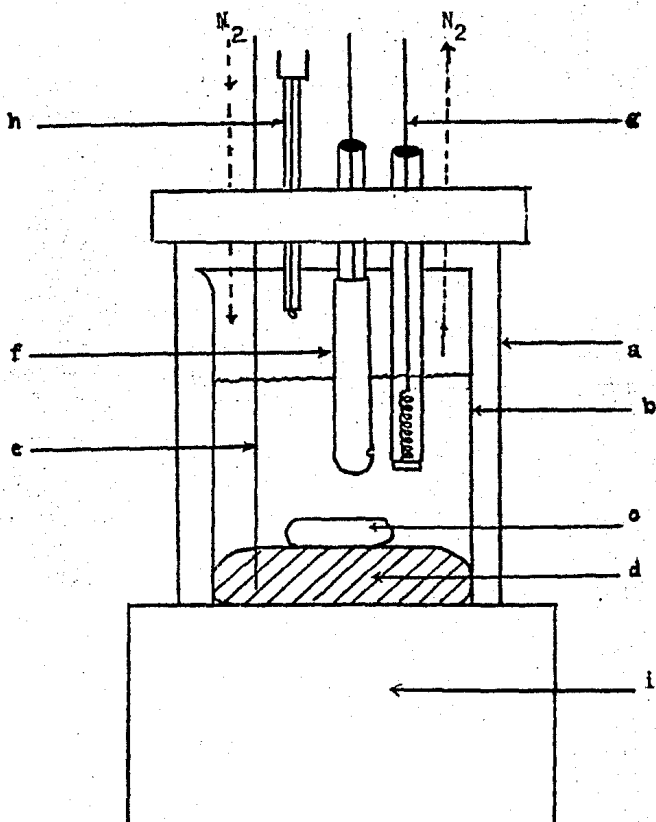


Figura II.12

Celda utilizada para la culombimetría. (a) Portaceldas de acrílico (b) Vaso de precipitados (celda) (c) Barra magnética (d) Cátodo de mercurio (e) Alambre de Pt (f) Electrodo de referencia (g) Electrodo auxiliar (h) Electrodo de gota de mercurio (i) Agitador magnético .

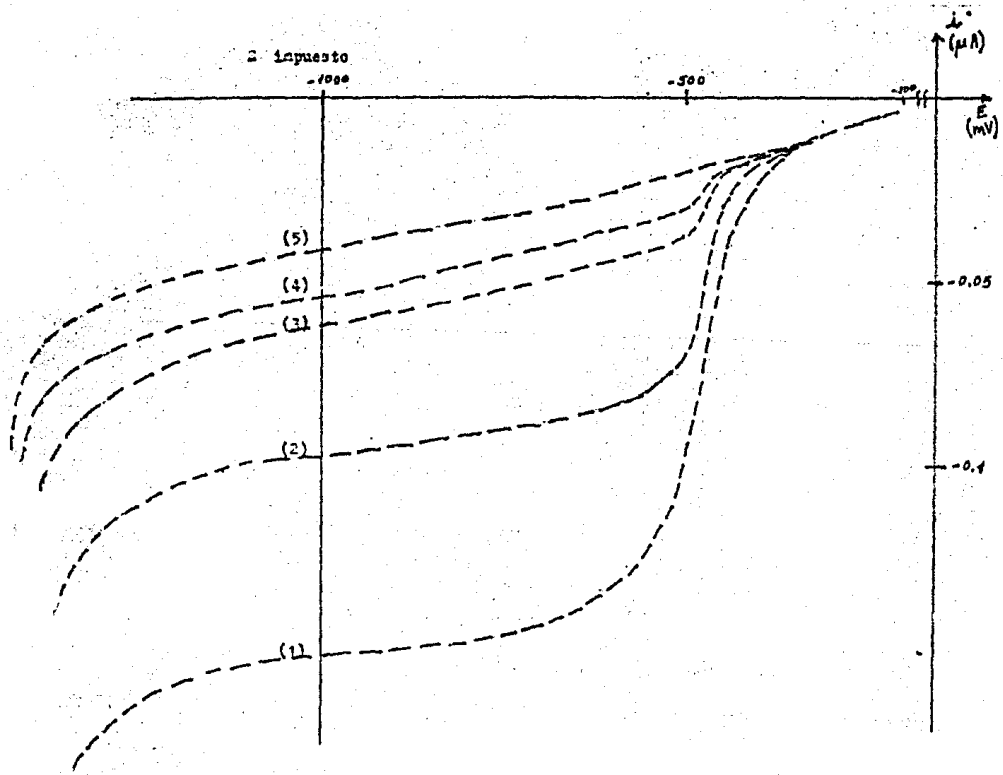


Figura II.13 Polarogramas obtenidos a lo largo de una coulombimetría de 10^{-2} mmoles de CrO_3 en 50 ml de mezcla agua-sosa de concentración 5.018 M.

Cantidad de electricidad pasada
a través del circuito (mC)

Curva correspondiente

- 0
 - 1150.24
 - 2159.15
 - 2358.50
- Corriente residual

- (1)
- (2)
- (3)
- (4)
- (5)

C A P I T U L O I I I

RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD

Los experimentos descritos en II.5.2 permitieron determinar el dominio de electroactividad con diversos electrodos en las diferentes mezclas agua-sosa preparadas. Se observó que, para un mismo electrodo, el intervalo comprendido entre las barreras anódica y catódica era semejante para las diferentes mezclas estudiadas. A título de ejemplo, en la tabla III.1 se muestran los resultados obtenidos en la mezcla agua-sosa de concentración 4.0 M.

Los resultados que se encuentran en la tabla III.1 muestran que el dominio anódico más limitado se tiene con los electrodos de W y Mo; en estos casos la barrera anódica corresponde a la oxidación del metal, como ha sido informado por Chouaib, F. (1).

Con el EGM, la barrera anódica corresponde a la oxidación del Hg en HgO (1,2). Este es el electrodo metálico que permite llegar a valores de potencial mayores.

Con el electrodo de pasta de carbono es posible llegar a valores de potencial aún mayores y la barrera anódica correspon-

de a la oxidación del disolvente (1,2).

Electrodo	E barrera catódica (V) para $i = - 2 \mu\text{A}$ (*)	E barrera anódica (V) para $i = 2 \mu\text{A}$ (*)	ΔE (mV)
W	- 1.250	- 0.150	1100
Mo	- 1.350	- 0.320	1030
Hg	- 1.550	0.050	1500
Pasta de C	- 1.375	0.350	1725

Tabla III.1 Resultados obtenidos en la determinación del dominio de electroactividad con diferentes electrodos de trabajo, en la mezcla agua-gosa 4.0 M.

(*) E medido con respecto al electrodo de referencia HgO/Hg.

Con los electrodos de pasta de carbono, W y Mo se obtienen barreras catódicas muy cercanas que corresponden en todos los casos a la reducción del disolvente en H₂ (1,2). Las diferencias observadas se deben a las distintas sobretensiones de la reducción del disolvente.

En el caso del EGM, la barrera catódica corresponde a la reducción de Na^+ en sodio amalgamado (1,2). (la sobretensión de reducción del disolvente sobre este electrodo es muy grande).

Los resultados obtenidos muestran que los electrodos con los que se obtiene un dominio de electroactividad más amplio y la posibilidad de efectuar barridos hacia valores más positivos son el electrodo de pasta de carbono ($\Delta E = 1.725 \text{ V}$) y el EGM ($\Delta E = 1.5 \text{ V}$).

Por esto, y tomando en consideración la solubilidad de los óxidos de cromo, se eligieron el electrodo de pasta de carbono para los estudios del Cr_2O_3 y el EGM para los correspondientes al CrO_3 .

III.2 CURVAS I-E CON EGM

III.2.1 CURVAS I-E OBTENIDAS EN DISOLUCIONES DE Cr (VI) RECIENTEMENTE PREPARADAS Y EN DISOLUCIONES ENVEJECIDAS.

De las curvas I-E obtenidas de acuerdo a lo descrito en el apartado II.5.3.1 se pueden hacer las siguientes inferencias:

- En disoluciones recientemente preparadas, el Cr (VI) se reduce en una sola etapa, ya que solamente se observa una onda en la región catódica.
- Por el hecho de que aparece una segunda onda en disoluciones de Cr (VI) envejecidas y que el valor total de la corriente de reducción (correspondiente a la suma de las corrientes límites para la primera y segunda ondas) es igual

al obtenido cuando se tiene una sola onda, i.e. en disoluciones frescas, puede pensarse que el Cr (VI) interviene en un equilibrio ácido-base lento, tal que con el transcurso del tiempo se forma una especie de Cr (VI) más difícil de reducir que la especie inicialmente presente.

III.2.2 ESTUDIO DE LA VARIACION DE LA CORRIENTE LIMITE EN FUNCION DE LA ALTURA DE LA COLUMNA DE MERCURIO.

Los resultados obtenidos en el apartado II.5.3.2 permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- el comportamiento lineal de la corriente límite en función de $h^{1/2}$ para la onda observada ($E_{1/2} \approx -500$ mV) en disoluciones frescas, indica que para dicha onda la corriente límite está controlada por la difusión.
- el comportamiento lineal de la corriente límite en función de h para la onda observada a potenciales más negativos ($E_{1/2} \approx -900$ mV) en disoluciones envejecidas, indica que para esta onda hay un fenómeno de adsorción que controla la corriente límite.

El hecho de que la corriente límite de la onda observada en disoluciones frescas esté controlada por la difusión permite el empleo de esta onda con fines analíticos para la cuantificación de Cr (VI) en estos medios. En efecto, en este caso, la corriente límite varía linealmente en función de la concentración de Cr (VI) en disoluciones. (Kolthoff et al han propuesto un método para la

cuantificación de Cr (VI) por polarografía en sosa 1 M (15)).

Un estudio profundo del fenómeno de adsorción que controla la corriente límite para la segunda onda observada en disoluciones envejecidas está fuera de los objetivos de este trabajo, pero puede ser objeto de posteriores e interesantes trabajos.

III.2.3 ESTUDIO DE LA FUNCION $E = f [\log (i_1 - i/i)]$

El estudio de la función $E = f [\log (i_1 - i/i)]$ para las curvas I-E obtenidas con el EGM en disoluciones de Cr (VI) en las diferentes mezclas agua-sosa obtenidas según lo descrito en el apartado II.5.3.1 permite obtener ecuaciones de rectas cuyo análisis arroja los siguientes resultados:

Conc. de mezcla	paNa ₂ O	pendiente	ordenada al origen
1.05	39.4	0.094	2.225
2.14	38.6	0.086	2.260
3.00	37.9	0.078	2.303
4.00	36.8	0.073	2.250
5.08	36.3	0.063	2.270
6.00	35.6	0.057	2.210
7.00	34.8	0.052	2.180
13.50	29.7	0.052	2.000
17.40	26.7	0.042	1.890

En el caso de que el sistema tuviera un comportamiento nernstiano, el valor de la pendiente sería cercano a $0.059/n$ (a 25°C).

Los resultados obtenidos indican que el sistema no tiene un comportamiento nernstiano y que, por lo tanto, se trata de un sistema - lento; según la composición del medio, los valores de pendiente - varían entre 0.094 y 0.042 V lo que indica que en la reacción electroquímica hay influencia de la basicidad: a medida que esta disminuye el sistema se vuelve más lento (valores mayores de pendiente).

Por otra parte, la existencia de valores de pendiente de 0.042 V descartan la posibilidad de que el producto de reducción sea Cr_8O_{21} o Cr_5O_{12} (que corresponden a los grados de oxidación inmediatos inferiores al VI a la temperatura de 25°C , en el diagrama teórico y que - para sistemas rápidos - tendrían valores de pendiente de 0.073 y 0.049 V respectivamente).

III.2.4 VARIACION DE $E_{1/2}$ EN FUNCION DE pNa_2O

Los resultados presentados en el apartado anterior, muestran que el valor de $E_{1/2}$ (correspondiente a la ordenada al origen) varía con la composición de la mezcla agua-sosa.

Esta variación se muestra en la figura III.1

De esta gráfica pueden hacerse las siguientes observaciones:

- En el intervalo de composición comprendido entre valores de pNa_2O de 26.7 y 37.9, se observa una variación lineal de $E_{1/2}$ con respecto a pNa_2O con un coeficiente de correlación de 0.9965 y una pendiente de 0.03653.
- Para valores de pNa_2O mayores a 37.9, también se observa una variación lineal de $E_{1/2}$ con respecto a pNa_2O , pero -

con una pendiente de - 0.03665.

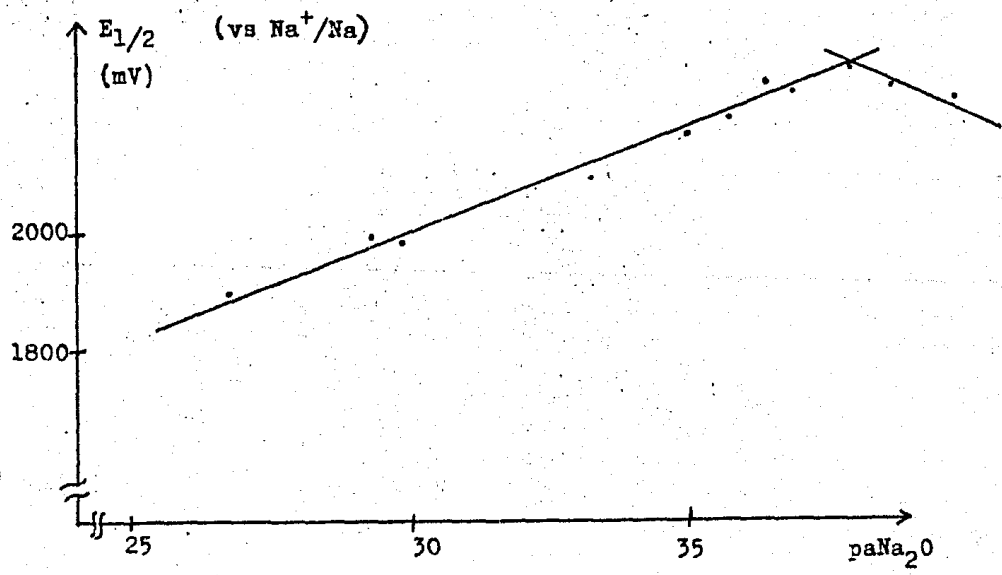
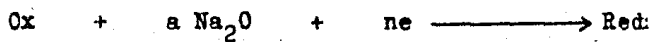


Figura III.1

Variación de E_{1/2} en función de paNa₂O

Para una reacción electroquímica del tipo:



Si se trata de un sistema electroquímico lento y si se está en condiciones tales que Na₂O se encuentre en concentración tal - que no limite la reacción electroquímica, el potencial de onda me dia está dado por la siguiente relación:

$$E_{1/2} = A - \frac{0,059}{\alpha n} a \text{ pNa}_2\text{O}$$

Por lo tanto, los valores de pendiente obtenidos permiten calcular los valores de $a/\alpha n$ correspondientes a los intervalos considerados y que son iguales a:

$$\begin{array}{ll} \text{pNa}_2\text{O} > 37.9 & a/\alpha n = - 0.611 \\ \text{pNa}_2\text{O} < 37.9 & a/\alpha n = 0.62 \end{array}$$

Las dos tendencias observadas en la gráfica de la figura III.1 pueden explicarse si se considera que a cada intervalo corresponde un sistema electroquímico diferente (i.e. al cambiar de intervalo las especies de Cr pueden encontrarse en una forma ácido-base diferente y por tanto el sistema redox asociado también lo es).

III.3 CURVAS I-E CON ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO.

Los tres picos observados al efectuar los barridos de potencial con el electrodo de pasta de carbono en ausencia de sustancia electroactiva, se atribuyen a la reducción sucesiva del oxígeno disuelto (1,6) cuya presencia es imposible evitar al preparar el electrodo.

Cabe señalar que la suma del área de los dos primeros picos es aproximadamente igual al área del tercer pico, de lo cual se deduce que el número de electrones involucrados en las reducciones

correspondientes a los dos primeros picos es igual al número involucrado en la reducción correspondiente al tercero.

Con base en esto, se propone el siguiente mecanismo para la reducción del oxígeno en este electrodo:

Reacción electroquímica	Señal asociada
$O_2 + e \longrightarrow O_2^{\cdot -}$	1er. pico
$O_2^{\cdot -} + e \longrightarrow O_2^{2-}$	2do. pico
$O_2^{2-} + 2e \longrightarrow 2O^{2-}$	3er. pico

El ion hiperóxido ($O_2^{\cdot -}$) ha sido caracterizado por algunos autores (16,17), mediante métodos electroquímicos, en el eutéctico - NaOH-KOH a 227°C. Por otra parte, se sabe que esta especie ($O_2^{\cdot -}$) es inestable en medios ácidos o neutros. Así pues, en las mezclas concentradas agua-sosa, que pueden considerarse como intermedias entre las disoluciones diluídas y el hidróxido fundido, era incierta la presencia del ion hiperóxido. Los resultados observados en este trabajo permiten deducir la existencia del ion hiperóxido en estos medios.

En presencia de Cr_2O_3 las curvas I-E se obtuvieron -como se menciona en el apartado II.5.4- haciendo la inversión alternada de los barridos cíclicos:

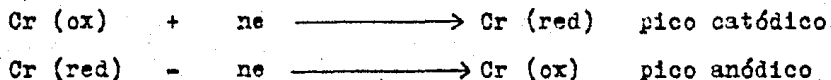
- a) en potenciales correspondientes a las barreras catódicas y anódica respectivamente y
- b) sin llegar a los potenciales correspondientes a las barre-

ras.

Los resultados obtenidos en ambos casos fueron diferentes y se discutirán a continuación. Cabe señalar que estos resultados se refieren a las curvas obtenidas a partir del segundo barrido cíclico (i.e. después de eliminar el oxígeno disuelto).

- Se observa un pico catódico y un pico anódico cuando la inversión se efectúa en las condiciones señaladas en (a).

Como primera hipótesis podría proponerse que estos dos picos corresponden a un mismo sistema redox, de acuerdo a las siguientes reacciones electroquímicas:



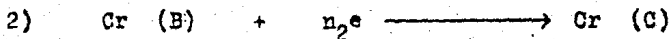
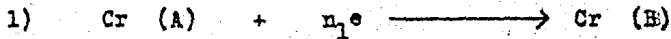
Para comprobar la correspondencia entre estos dos picos se hicieron los barridos cíclicos en las condiciones señaladas en (b):

- La inversión de barrido de potencial se efectuó una vez alcanzado un valor de potencial ligeramente mayor al potencial en el que terminaba el pico catódico; en este caso, no aparece ningún pico en la región anódica, lo cual significa que la formación de la especie Cr (red) requiere mayor energía y, por tanto, se efectúa a potenciales más reductores que aquel en que se efectuó la inversión.

Esto muestra que los picos observados en reducción y en oxidación no corresponden al mismo sistema redox.

- Cuando la inversión del barrido anódico se lleva a cabo sin llegar a los potenciales de barrera, se observa un fenómeno similar.

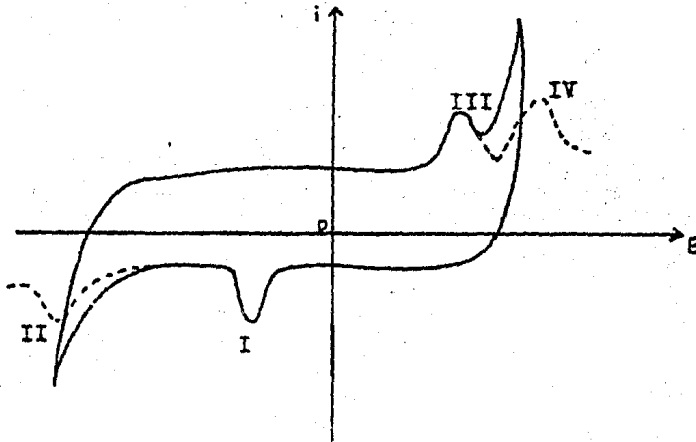
Con base en lo anterior, es posible suponer la existencia de dos sistemas redox sucesivos:

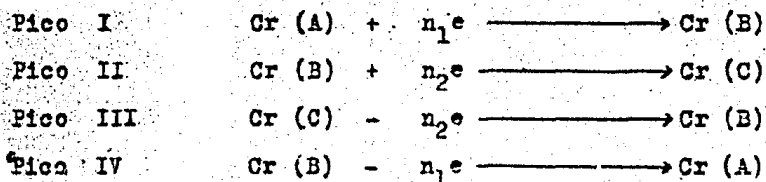


en donde A, B y C representan grados de oxidación diferentes que deben cumplir la siguiente relación:

$$\text{VI} \geq \text{A} > \text{B} > \text{C}$$

La aparición de un sólo pico anódico y un sólo pico catódico puede explicarse si se considera que alguna de las reacciones involucradas se lleva a cabo en potenciales cercanos a los valores de potencial de las barreras catódica y anódica, de acuerdo al siguiente esquema:



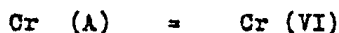


En estas condiciones, se puede explicar la no aparición del pico anódico III cuando no se llega a los valores de potencial en los que se efectúa la reducción de Cr (B) a Cr (C).

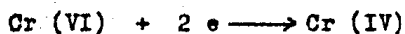
Una consideración análoga permite explicar que el pico I no aparece cuando no se llega a los valores de potencial en los que tiene lugar la oxidación de Cr (B) a Cr (A).

Cabe señalar que el potencial de pico para el pico I aparece en valores de potencial que corresponden al $E_{1/2}$ de reducción de Cr (VI) con EGM (apartado III.2). Por otra parte hay que tomar en consideración que los resultados que se discuten fueron los obtenidos después de haber eliminado el oxígeno y que implica haber llegado a valores de potencial en donde puede efectuarse la oxidación del Cr (III) inicialmente presente en el electrodo.

Lo anterior permite proponer que el Cr se reduce en este electrodo de acuerdo a uno de los dos siguientes mecanismos:



Mecanismo I



(B=IV) y C=III)

Mecanismo II



(B=III y C=II)

III.4 CULOMBIMETRIA A POTENCIAL CONSTANTE

Los resultados obtenidos en el estudio de la variación de la corriente límite en función de la altura de la columna de mercurio indican que la onda observada en disoluciones de Cr (VI) recién preparadas está controlada por la difusión y que, por tanto, las intensidades de corriente límite son proporcionales a la concentración de Cr (VI) en disolución. Con base en estos resultados, es posible deducir a partir de los polarogramas trazados en diversas etapas de la coulombimetría, el número de electrones involucrados en la reacción de reducción asociada a dicha onda.

Si se conoce la variación de la corriente límite para una cierta cantidad de electricidad pasada a través del circuito, podemos conocer el número de moles de Cr (VI) que han sido electrolyzadas y por lo tanto es posible determinar, al aplicar las leyes de Faraday, el número de electrones involucrados en el proceso de reducción.

El número de moles de Cr (VI) que permanece en disolución, después de que ha pasado una cierta cantidad de electricidad a través del circuito (al tiempo t de electrólisis), puede determinarse a partir del cociente entre la corriente límite inicial ($i_{lim, t=0}$) y la corriente límite al tiempo t ($i_{lim, t=t}$):

$$\frac{i_{lim, t=t}}{i_{lim, t=0}} = \frac{-n k_D [Cr(VI)]_{t=t}}{-n k_D [Cr(VI)]_{t=0}} = \frac{[Cr(VI)]_{t=t}}{[Cr(VI)]_{t=0}} = \frac{\text{moles remanentes}/V}{\text{moles iniciales}/V}$$

Por lo tanto,

$$\frac{i_{lim, t=t}}{i_{lim, t=0}} = \frac{\text{moles remanentes } t=t}{\text{moles iniciales } t=0}$$

$$\left[\frac{i_{lim, t=t}}{i_{lim, t=0}} \right] (\text{moles iniciales } t=0) = \text{moles remanentes de Cr(VI) en disolución.}$$

A partir de ello, se puede conocer el número de moles electrolizadas:

$$\begin{array}{rcl} \text{moles iniciales} & \text{moles remanentes} & \text{moles electrolizadas} \\ \text{de Cr (VI)} & \text{de Cr (VI)} & \text{de Cr (VI)} \end{array} =$$

En la práctica se observó que la eficiencia de la coulombimetría disminuía considerablemente cuando el tiempo de electrólisis se prolongaba demasiado (quizá debido a la reducción del oxígeno redissuelto). Por ello, para el cálculo del número de electrones únicamente se consideró el polarograma obtenido antes de comenzar la coulombimetría y el polarograma obtenido después de la primera interrupción de la coulombimetría.

Los resultados obtenidos en las mezclas agua-sosa empleadas se muestran a continuación:

Moles iniciales	$i_{lim, t=t}$ $i_{lim, t=0}$	Q netos (mC)	n calculado	Conc, de mezcla
1×10^{-5}	0.5000	1082.64	2.24	5 M
1.062×10^{-5}	0.4838	1062.02	2.008	4 M

Estos resultados nos permiten concluir que el número de electrones involucrados en el proceso de reducción es dos y por lo tanto corresponde a:



Por otra parte, dado que la evolución de las curvas I-E durante la coulombimetría muestra como único cambio disminución de la altura de la onda de reducción, puede pensarse en dos posibilidades:

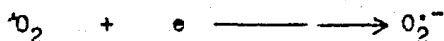
- que el producto de reducción no permanece en disolución,
- como la onda de oxidación no puede observarse dentro del dominio de electroactividad, la especie reducida (o el producto global de reducción) no es electroactiva y por lo tanto se trata de un sistema lento.

C A P I T U L O IV

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- En las mezclas concentradas agua-sosa, el dominio de electroactividad más amplio se obtiene con los electrodos de pasta de carbono y de gota de mercurio. Se recomienda el uso del primero para el estudio de compuestos insolubles y del segundo para las especies solubles.
- Sobre el electrodo de pasta de carbono y en estas mezclas, el oxígeno disuelto al preparar el electrodo se reduce en las siguientes etapas:



- La reducción del Cr (VI) se efectúa en una sola etapa (so-

bre el EGM) que corresponde a un sistema redox que involucra más de un electrón.

Este hecho descarta la posibilidad de existencia de las especies Cr_5O_{12} y Cr_8O_{21} que con base en el diagrama teórico podrían tener una limitada zona de existencia.

- Los resultados obtenidos en la coulombimetría muestran que la reducción del Cr (VI) involucra dos electrones; por tanto el sistema en que interviene es:



- El potencial de onda media del sistema Cr (VI)/Cr (IV) varía en función de la composición de la mezcla agua-sosa. Se observa que la función $E_{1/2} = f(\text{pNa}_2\text{O})$ varía con una pendiente positiva para valores de pNa_2O inferiores a 37.9 y con una pendiente negativa para valores superiores a éste. Este hecho concuerda con la posibilidad de existencia de dos formas ácido-base diferentes para el Cr (VI).
- Tanto en el electrodo de pasta de carbono como en el EGM, la reducción del Cr (VI) corresponde a un sistema redox lento.
- La sobretensión que se observa sobre ambos electrodos para la oxidación del medio, hace que el Cr (VI) sea una especie estable y electroactiva en estos medios. Estos hechos no se pueden inferir a partir de la observación del diagrama teórico.
- La onda de reducción de Cr (VI) a Cr (IV), observada en di-

soluciones de Cr (VI) recién preparadas, está controlada por la difusión y, por tanto, es posible utilizarla con fines analíticos cualitativos y cuantitativos.

- De los resultados obtenidos por culombimetría y por la variación de $E_{1/2}$ en función de $p\text{aNa}_2\text{O}$, puede proponerse que los sistemas redox involucrados son:

Sistema redox	Pendiente correspondiente a la función $E_{1/2}=f(p\text{aNa}_2\text{O})$	Interlo de $p\text{aNa}_2\text{O}$
$2 \text{Na}^+ + 2 e + \text{H}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow \text{CrO}_2 + 2 \text{NaOH}$	negativa	> 37.9
$2 \text{Na}^+ + 2e + \text{CrO}_3 \longrightarrow \text{CrO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$	positiva	< 37.9

- La posibilidad de existencia de la especie CrO_2 en mezclas agua-sosa de concentración 1.05 M ($p\text{aNa}_2\text{O} = 39.4$) indica que el dominio de existencia de esta especie es mucho más amplio que el que puede inferirse del diagrama teórico.
- El dominio de existencia de la especie H_2CrO_4 es menor que el predicho por el diagrama teórico; por el contrario, el de CrO_3 es mayor que el que se infiere a partir de dicho diagrama.
- Se propone que el mecanismo más probable para la reducción del cromo sobre el electrodo de pasta de carbono es el siguiente:



Esta proposición se basa en los resultados obtenidos por -
culombimetría y en el hecho de que el diagrama teórico des-
carta la posibilidad de existencia en estos medios de espe-
cies de Cr con grado de oxidación II. (aún considerando una
gran sobretensión para la reducción del medio).

- Los valores de los potenciales normales para los sistemas -
redox en que intervien el cromo no han podido ser calcula-
dos a partir de los datos experimentales ya que, con los -
electrodos indicadores usados, el cromo interviene en siste-
mas redox lentos.
- De la información anterior, se infiere que las zonas de pre-
dominio de las diversas especies del cromo no coinciden -
con la información proporcionada por el diagrama teórico:
en particular, el Cr (IV) y el Cr (VI) son estables en es-
tos medios en una amplia zona de potencial-composición.

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

1. Chouaib, F. Analyse des propriétés électrochimiques dans les -
mélanges eau-hydroxyde alcalin concentré. Application spé-
ciale au cas du manganèse. Thèse de Doctorat d'Etat es Scien-
ces Physiques. Université Pierre & Marie Curie. Paris VI -
(1982).
2. Fleck, G.M. Equilibrios en disolución. Ed. Alhambra, S.A. Ma-
drid (1967).
3. Tremillon, B. et Doisneau, R. J. Chim. Phys. 10, 1379, (1974).
4. Doisneau, R. et Tremillon, B. J. Chim. Phys. 11, 1445 (1974).
5. Ives, D.J.G. and Janz, G.J. Reference electrodes. Academic -
Press New York (1969).
6. Felipe Cedillo, L. Dominio de electroactividad en las mezclas
agua-sosa y agua-potasa. Tesis. Facultad de Química. UNAM.
México (1981).
7. Chouaib, F., Cauquil, O. et Lamache, M. Electrochim. Acta 26,

- 325, (1981).
8. Picard, G. et al. J. Electroanal. Chem. 127, 179 (1981)
 9. Costa, J.M. Fundamentos de electródica. Ed. Alhambra, S.A. Madrid (1981).
 10. Bond, A.M. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. Marcel Dekker, Inc. New York (1980).
 11. Sánchez Batanero, P. Química Electroanalítica. Ed. Alhambra, S.A., Madrid (1981)
 12. Dosal, M.A. y Chauaib, F. Rev. Soc. Quim. de Mex. 24, 3 , (1980).
 13. Bauer, D. et Gaillochet, Ph. Electrochim. Acta. 19, 597, (1974).
 14. Söderhjelm, P.J. Electroanal. Chem. 71, 109, (1976).
 15. Lingane, J.J. and Kolthoff, I.M. J. Am. Chem. Soc. 62, 852, (1940).
 16. Nurnberg, H.W. (Ed). Electroanalytical Chemistry. Volume 10 Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation. Chapter

V. Analytical aspects of Voltammetry in non-aqueous solvents and melts. Badoz-Lambling, J. and Cauquis, G. John Wiley & Sons (1975).

17. Goret, J. et Tremillon, B. Bull. Soc. Chim. France 67, (1966).