

19
28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS:
CRONOAMPEROMETRIA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A

REYNA GOYCOCHEA PINEDA



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



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

	PAG.
Introducción.....	1
Objetivo.....	3
Capítulo 1	
Bases Teóricas.	
1.1 Electroquímica.....	4
1.2 Celda Electroquímica.....	4
1.3 Electroactividad de las Especies.....	6
1.4 Composición de la Disolución.....	7
1.5 Doble Capa Electroquímica.....	8
1.6 Electroodos.....	13
1.7 Fenómenos de Transporte.....	13
1.8 Transporte por Difusión.....	14
1.9 Ecuación de Cottrell.....	19
1.10 Procesos de Electrodo.....	20
1.11 Esquemas de Reacción.....	22
1.12 Clasificación de Reacciones.....	24
1.13 Mediciones Electroanalíticas.....	31
1.14 Control Automático del Potencial.....	32
1.15 Métodos Electroquímicos Experimentales.....	34
1.16 Métodos Estacionarios.....	35
1.17 Métodos No Estacionarios.....	37

Capítulo 2

Cronoamperometría

2.1 Conceptos Generales.....	40
2.2 Descripción del método.....	42
2.3 Teoría Cronoamperométrica.....	45
2.4 Complicaciones.....	46
2.5 Análisis de Cronoamperogramas.....	48
2.6 Cálculo de Coeficientes de Difusión.....	48
2.7 Importancia y Aplicaciones.....	49

Capítulo 3

Técnica Experimental y Descripción del Equipo Utilizado

3.1 Preparación de Disoluciones.....	50
3.2 Determinación del Intervalo de Tiempo Adecuado para la Aplicación del Escalón de Potencial.....	51
3.3 Obtención de Cronoamperogramas.....	52

Capítulo 4

Resultados y Análisis de Resultados.....	57
--	----

Capítulo 5

Conclusiones.....	75
Bibliografía.....	77

INTRODUCCION

La aplicación de los fenómenos electroquímicos al análisis químico ha permitido la elaboración de una serie de procedimientos para la identificación y la determinación de especies químicas, así como el desarrollo de variadas técnicas instrumentales, que conducen a diversos métodos electroquímicos de análisis. Estos métodos, ciertamente numerosos, están basados en unos pocos principios fundamentales, cuya combinación da lugar a cada método específico.

En general, los métodos electroanalíticos aplican las leyes de Faraday o interpretan las curvas *corriente-potencial*, y consisten en la medición de propiedades eléctricas cuya magnitud está relacionada con las características y la concentración de la especie a analizar. Estas mediciones se obtienen con rapidez, y son de alta precisión, gran sensibilidad y muy reproducibles.

La química electroanalítica, con sus técnicas instrumentales, es en la actualidad una de las aplicaciones más importantes y activas de la Electroquímica.

Una de estas técnicas es la *Cronoamperometría*, un método sencillo que consiste en la aplicación de un impulso de potencial al electrodo y el registro de la corriente resultante en función del tiempo. El objetivo primordial de este trabajo de tesis es realizar el estudio de esta técnica en lo referente a sus aplicaciones como lo son:

- 1.- *Determinación de coeficientes de difusión y*
- 2.- *Seguimiento de reacciones que tienen un mecanismo E.C.E.*

El trabajo realizado en esta tesis, contempla el estudio de la técnica electroquímica "*Cronoamperometría*", aplicada en la determinación de coeficientes de difusión de especies electroactivas y en el seguimiento de reacciones que tienen un mecanismo E.C.E, esto es un mecanismo en el cual existe una reacción química interpuesta entre dos reacciones electroquímicas.

Existen diversos tipos de *Cronoamperometría* los cuales se describirán con detalle en el capítulo 2, en este trabajo se emplea la llamada *Cronoamperometría de doble escalón de potencial*.

es una técnica sencilla, la cual consiste en la aplicación de un doble escalón de potencial y el registro de la corriente resultante en función del tiempo: estos registros son llamados *cronoamperogramas* y permiten analizar diversos parámetros de una reacción electroquímica como son; pico de corriente anódica, pico de corriente catódica, reversibilidad de una reacción, etc.

Para la obtención de un *Cronoamperograma* es de suma importancia determinar el tiempo de aplicación del potencial.

Una vez determinado el intervalo de tiempo de aplicación de potencial, para cada una de las especies electroactivas se realizaron varios *cronoamperogramas*.

Las soluciones electroactivas utilizadas para la determinación de coeficientes de difusión son las siguientes:

- | | |
|--|---------------------------|
| 1.- FeCl_2 | (cloruro ferroso) |
| 2.- FeCl_3 | (cloruro férrico) |
| 3.- $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ | (ferrocianuro de potasio) |
| 4.- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ | (ferricianuro de potasio) |
| 5.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ | (hidroquinona) |

Para el seguimiento de la reacción con mecanismo E.C.E. se utilizó como reactivo $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (o-nitrofenol).

Es importante mencionar que en electroquímica, el empleo de la "*Cronoamperometría*" puede ser de gran utilidad, ya que tiene diversas aplicaciones como son:

- Determinación de coeficientes de difusión
- Seguimiento de reacciones que tienen un mecanismo E.C.E. , E.C.
- Medidas de corrosión, etc.

El estudio de la *cronoamperometría*, tiene como finalidad el ampliar el número de técnicas de que se dispone en el laboratorio 223, para el estudio de electrodos metálicos y semiconductores así como de soluciones electrolíticas, propuestas para ser utilizadas en celdas fotoelectroquímicas.

OBJETIVO

Estudiar la técnica de *Cronoamperometría*, con el fin de poder establecer los beneficios y/o problemas que presenta.

CAPITULO 1 BASES TEORICAS

1.1.- ELECTROQUIMICA

La Electroquímica es una rama de la Fisicoquímica que trata de la interacción de los fenómenos químicos y eléctricos, así como del estudio de las propiedades eléctricas de las soluciones electrolíticas estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica de tales sistemas.

1.2.- CELDA ELECTROQUIMICA <9>

Un par de electrodos que se sumergen en una solución iónica y que se conectan mediante un conductor metálico externo constituyen la celda electroquímica típica, esta celda puede ser de dos tipos:

a).-Celdas Galvánicas.

En estas celdas ocurre una reacción espontánea por lo que el ΔG es negativo, y por medio de la reacción química, la celda entrega energía eléctrica al exterior. Este es el caso de una pila o de un acumulador que se descargan. El término "espontáneo" significa que existe la tendencia, bajo ciertas condiciones, de que la reacción se efectúe sin necesidad de suministrar energía al sistema.

$$\Delta G < 0$$

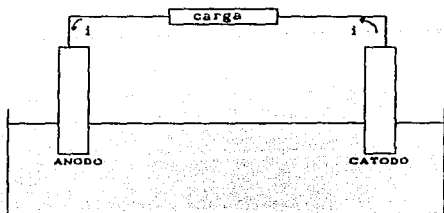


Fig.[1.1].- CELDA GALVANICA

b).- Celdas Electrolíticas.

En una celda electrolítica ocurre una reacción no espontánea, así que el ΔG es positivo, por lo que la celda requiere de energía eléctrica del exterior para que la reacción pueda efectuarse.

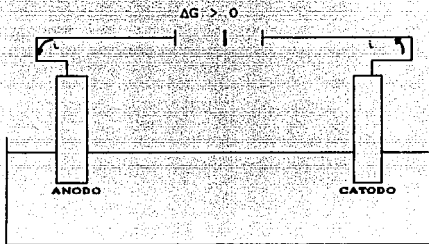


Fig.(1.2).- CELDA ELECTROLITICA

El aspecto fundamental en un sistema electroquímico, es la transferencia de carga eléctrica entre diversos materiales con características distintas, por un lado los electrodos, donde los portadores de carga son únicamente los electrones a través de los cuales se da la conducción electrónica y por otro lado el electrolito, en donde los portadores de carga son los iones positivos o cationes, y los iones negativos o aniones, a través de los cuales se da la conducción iónica. Las reacciones químicas que ocurren en la interfase, (entendiendo por interfase, las fronteras entre regiones homogéneas llamadas fases) electrodo-electrolito, generan el flujo de corriente eléctrica que proporciona la celda.

La interconversión de la energía química y la energía eléctrica, se lleva a cabo por medio de un fenómeno denominado *Electrólisis*, a su vez, la descomposición de la materia que acompaña al paso de la electricidad a través de ella.

La corriente implicada en una reacción de electrodo se llama corriente Farádica mientras que la corriente no Farádica, es aquella correspondiente a la carga y descarga de la doble capa electroquímica, de la que se hablará más adelante.

1.3.- ELECTROACTIVIDAD DE LAS ESPECIES <4>

Los métodos electródicos se basan en el proceso de transferencia de carga que tiene lugar en el electrodo, por esta razón su aplicabilidad está sujeta a que la sustancia a estudiar pueda reducirse u oxidarse electroquímicamente dentro del intervalo de potencial definido por el disolvente, el electrólito indiferente contenido en la disolución y el electrodo empleado. En general, la transformación electródica de la especie electroactiva consiste en el paso de un estado de oxidación a otro, y en los sistemas orgánicos suele involucrar la ruptura de un enlace con los correspondientes cambios en la molécula.

En los procesos sencillos, la transferencia de carga se produce a partir de un potencial determinado, característico de la especie en estudio, originando un paso de corriente, cuya intensidad depende de la velocidad del proceso y, en ausencia de otras complicaciones, es proporcional a la concentración de dicha especie en la disolución. En estos casos el análisis se realiza directamente, y sólo requiere disolver la sustancia problema en el medio adecuado y efectuar las medidas correspondientes.

También se puede operar por procedimientos indirectos, consistentes en transformar previamente la sustancia problema, electroquímicamente inactiva, en una especie electroactiva, por vía química mediante un reactivo adecuado, o bien hacer reaccionar la especie problema inactiva con un reactivo que sea electroactivo. La reacción química de que se hace uso en los procedimientos indirectos ha de tener un alto rendimiento, es decir, debe ser prácticamente cuantitativa. Una variante de estos procedimientos es la formación de complejos entre iones inorgánicos y el compuesto inactivo, inorgánico u orgánico, a determinar. Si la sustancia problema es un ligando que reacciona cuantitativamente con el ion metálico, a partir del comportamiento electródico del complejo se puede determinar la especie problema.

En análisis orgánico, a veces, se consigue transformar la especie en estudio en una molécula electroactiva con solo cambiar el medio de ácido a básico ó viceversa, y también por adición de un grupo funcional activo a la molécula.

Cuando el proceso que tiene lugar en el electrodo no es sencillo, como en el caso de reacciones catalíticas o de fenómenos de adsorción, las corrientes originadas pueden también aprovecharse con fines analíticos. En general, estos procesos permiten la detección de cantidades muy pequeñas de la especie responsable del fenómeno y su determinación cuantitativa. Sin embargo, frecuentemente no es posible discernir el efecto que corresponde a cada una de las especies presentes en la disolución.

1.4.- COMPOSICION DE LA DISOLUCION

El desarrollo de un proceso electródico es función lógicamente de la especie electroactiva, pero, como es bien sabido, también depende de la composición de la disolución.

La mayoría de las medidas electródicas se realizan en medio acuoso, pero la insolubilidad en agua de muchas sustancias orgánicas obliga a recurrir a disolventes no acuosos. Tales disolventes presentan el inconveniente de una baja conductividad, por lo que, como solución de compromiso, se utilizan frecuentemente disolventes mixtos hidroorgánicos. Los disolventes orgánicos precisan una cuidadosa purificación con el objeto de evitar la presencia de agua, que en el caso de sistemas orgánicos puede ocasionar importantes cambios en el proceso, y para prevenir la presencia de contaminantes en la disolución, que sean sustancias electroactivas en el mismo intervalo de potencial que la especie en estudio. En las determinaciones analíticas, además de los efectos del disolvente, hay que tener en cuenta las posibles interferencias de éstos con la propia reacción electródica, directamente o a través de reacciones químicas entre las moléculas del disolvente y las otras especies presentes en la disolución.

El electrólito indiferente que forma parte de la disolución representa una especie extraña a la que se está estudiando, que puede afectar a la estructura de la doble capa electroquímica y

entrar en competencia con la especie electroactiva. De forma directa puede influir sobre la solvatación del problema y su actividad o tomar parte en procesos de adsorción o complejación, en forma de pares iónicos o como ácido de Lewis, especialmente en el caso de disolventes orgánicos, y de forma indirecta a través de la actividad del ion hidrógeno y la cinética de las posibles reacciones en las que participe.

El control del pH de la disolución tiene mucha importancia en electroanálisis, por su posible efecto sobre el potencial y sobre la intensidad de corriente.

1.5.- DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA

En la zona comprendida entre dos fases conductoras contiguas se originan diferencias de potencial. Como cada fase considerada individualmente ha de ser eléctricamente neutra, en la interfase debe presentarse una separación de cargas. En el sistema metal-disolución, la ordenación de partículas cargadas y dipolos orientados es función de los iones presentes en la interfase y de los efectos de atracción o repulsión a que están sometidos. La ordenación estructural de la interfase metal-disolución, denominada doble capa electroquímica, permite explicar el comportamiento cinético de los procesos de electrodo, pues la velocidad de la reacción electroquímica varía con el potencial en la interfase y depende del número de especies electroactivas presentes en dicha zona.

Estructura de la doble capa electroquímica

El modelo más sencillo de distribución de los iones en la interfase metal-disolución fue propuesta por HELMHOLTZ en 1879. Supone la existencia de una doble capa de cargas, unas situadas en el lado del metal y las otras en el lado de la disolución, que en conjunto se comporta como un condensador de placas paralelas. El exceso de carga sobre el metal está equilibrado por una cantidad equivalente de iones de carga opuesta en la disolución, situados a una distancia mínima fija del metal, y todas las cargas están uniformemente distribuidas. La figura (1.3) representa este

modelo. Bajo estas condiciones la capacidad de la doble capa debe

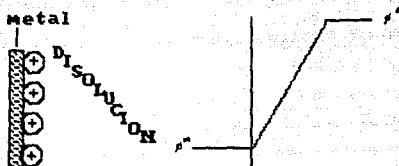


Fig.[1.3].- DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA. MODELO DE HELMHOLTZ.

ser constante, dependiendo sólo de la superficie y de la separación de las dos capas, de modo que el potencial debe variar linealmente con la distancia al metal, con un gradiente dado por la densidad de carga superficial, tal como indica la figura. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que la capacidad de la doble capa depende de la densidad de carga superficial y, por tanto, de la concentración de la disolución.

Cabe pensar que las cargas del lado de la disolución están distribuidas estadísticamente, y no de modo uniforme. Aparece así un nuevo modelo de doble capa, propuesto en 1910-1913, que se conoce como " modelo de Gouy-Chapman ", y viene reproducido en la figura [1.4]. La distribución de los iones es análoga a la postulada por la teoría de Debye-Hückel, en cuanto considera la carga del espacio de la interfase como la atmósfera iónica de la

superficie del metal cargada y supone que los iones son cargas puntuales. Al admitir que los iones son cargas puntuales, estos pueden estar a una distancia cualquiera del metal, por pequeña que

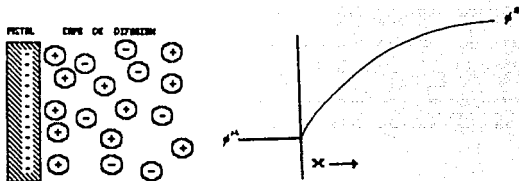


Fig. [1.4].- DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA. MODELO DE GOUY-CHAPMAN.

sea, de modo que la distribución de carga es continua hasta su misma superficie. Esta simplificación no es correcta, como queda de manifiesto por los valores de la carga calculados mediante este modelo, los cuales resultan ser mucho más altos que los establecidos a partir de datos experimentales. Los cálculos teóricos de la capacidad conducen también a valores superiores a los experimentales.

Para salvar estas dificultades, STERN propuso un modelo donde combina los dos primeros. Supone que los iones pueden llegar hasta una determinada distancia del metal, que define el llamado *plano de máxima aproximación*, determinada por el radio de hidratación de los iones. De este modo, la distribución continua de cargas está cortada en el plano de máxima aproximación y, en consecuencia, tal como aparece en la figura [1.5], la doble capa queda dividida en dos regiones: la *capa compacta*, llamada también *capa de Helmholtz* o *capa interna*, que va desde el metal al plano de

máxima aproximación, y la *capa difusa*, que se extiende desde el plano de máxima aproximación hasta el seno de la disolución.

Para explicar el comportamiento experimental de la interfase de determinados sistemas hay que recurrir a suponer la existencia de iones adsorbidos específicamente junto al metal, modificando el modelo anterior. Para ello, GRAHAME introduce un *plano interno de máxima aproximación* hasta el que pueden llegar los aniones adsorbidos, situado a una distancia x_1 del metal, menor que x_2 , distancia del electrodo hasta donde pueden llegar los cationes, que define el *plano externo de máxima aproximación*. Estos dos planos también se denominan *plano de HELMHOLTZ interno*, y *plano de HELMHOLTZ externo*, respectivamente. El plano externo separa la capa compacta de la capa difusa.

En la figura [1.6] se representa el modelo de Grahame, junto con la variación del potencial en función de la distancia al metal.

Los modelos de doble capa descritos no dan cuenta de la posible influencia del disolvente en la ordenación de la interfase. BOCKRIS, DEVANATHAN y MULLER han presentado un nuevo modelo, en el que intervienen los iones y los dipolos del disolvente. La capa difusa queda prácticamente igual que en el modelo de Grahame, pero la capa compacta viene sustancialmente modificada al suponer que los cationes ya no se consideran cargas puntuales, y con sus envolturas de solvatación primaria, permanecen fuera de la capa de dipolos de disolvente orientados, mientras que los aniones adsorbidos específicamente pueden penetrar en dicha capa de disolvente. La figura [1.7] representa esquemáticamente el modelo. Este modelo permite explicar los fenómenos de adsorción de moléculas orgánicas en la interfase.

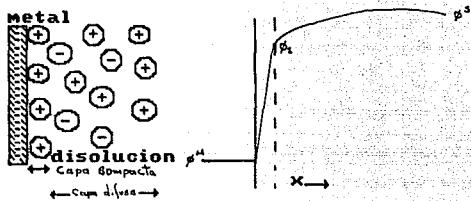


Fig. [1.5].- DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA. MODELO DE STERN.

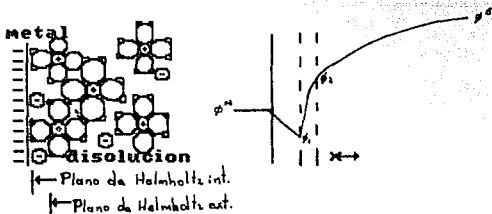


Fig. [1.6].- DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA. MODELO DE GRAHAME.

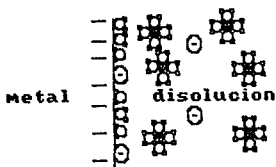


Fig. [1.7].- DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA. MODELO DE BOCKRIS, DAVANATHAN Y MULLER.

1.6.- ELECTRODOS

Los electrodos pueden ser de tres tipos distintos, en primer término estan los electrodos de trabajo, los cuales se llaman atacables cuando participan directamente en una reacción electroquímica e inatacables cuando solo intercambian electrones con la disolución iónica. En segundo lugar se encuentran los electrodos de referencia, que tienen un potencial constante en una disolución, aún cuando pase corriente eléctrica a través de ellos. Finalmente están los electrodos auxiliares que son complementarios a el electrodo de trabajo y en general son inatacables.

1.7.- FENOMENOS DE TRANSPORTE

El transporte de las sustancias electroactivas hacia el electrodo de trabajo, juega un papel muy importante en el estudio de las reacciones electroquímicas. Existen tres formas básicas de transporte:

1.-Transporte por migración iónica.-Las especies iónicas situadas en un campo eléctrico se mueven en la dirección del mismo cuando son positivas y en sentido inverso cuando son negativas. Dicho campo eléctrico es el gradiente de potencial eléctrico entre los electrodos.

2.-Transporte por difusión.- Las especies en solución pueden difundir en las zonas de mayor concentración, hasta que el potencial químico tenga el mismo valor en cualquier punto de la disolución.

3.-Transporte por convección.-Las sustancias en disolución pueden transportadas por agitación, diferencia de temperatura o por cualquier otro fenómeno distinto al de migración o difusión.

Existen una gran cantidad de variables que afectan a las reacciones electroquímicas y podemos clasificarlas en cinco grupos principales:

1.-Variables de electrodo:

materia, superficie, geometría, condiciones de superficie y otras.

2.-Variables externas: temperatura, presión, tiempo, etc.

3.-Variables de solución: concentraciones de oxidante y de reductor en el seno de la disolución, concentración de otras especies, pH, solvente y muchas más.

4.-Variables eléctricas: potencial, corriente, etc.

5.-Variables de transferencia de masa: modo de transporte, concentración en la superficie y en el electrodo, otras.

1.8.- TRANSPORTE POR DIFUSION <a>

En cualquier solución líquida, todas las partículas del solvente y de los solutos, están en movimiento caótico constante. En un líquido homogéneo y sin agitación, que este en equilibrio, éste movimiento es totalmente aleatorio y no existirá ningún transporte neto de ninguna especie, de una a otra región. Considérese, no obstante, el efecto de perturbar este equilibrio dinámico por la electrodeposición de un metal como se muestra en la figura [1.8].

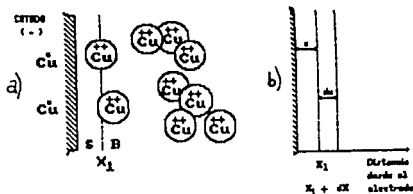


Fig [1.8].- a) LOS IONES Cu^{++} SE DESCARGAN EN UN ELECTRODO DE MERCURIO. LOS ATOMOS DE COBRE REDUCIDOS SE DISUELVEN EN EL MERCURIO Y SE DIFUNDEN ALEJANDOSE DE LA INTERFASE.

b) DEFINICIONES DIFERENCIALES.

Por consiguiente, en la región identificada como "S", cerca de la superficie del electrodo, la concentración promedio de los cationes reducibles es menor que en el volumen de la solución, "B". Por lo tanto, la probabilidad de que dichos iones pasen en la dirección de B a S es evidentemente mayor que de S a B. El número neto de iones, N (en moles), que pasan a través de cada área unitaria, A, del plano de X_1 , por segundo, se llama flujo, \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial N}{\partial t} \quad \dots(1)$$

En la figura anterior se puede observar directamente que el flujo aumenta con la diferencia de la concentración entre B y S; se puede suponer que es directamente proporcional al perfil de la concentración:

$$\bar{x} = -D \frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \quad \dots(2)$$

En donde D es una constante de proporcionalidad, el coeficiente de difusión, que tiene las unidades ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). (El signo negativo aparece debido a que la difusión neta ocurre en dirección a la menor concentración.)

No obstante, el verdadero interés está en el flujo y la concentración, ambas como funciones de dos variables, la distancia x desde la superficie del electrodo y el tiempo t, así se puede volver a plantear la ecuación (2) y se obtiene:

$$\bar{x}(x,t) = -D \frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial x} \quad \dots(3)$$

Esta relación, conocida como la *primera ley de Fick de la difusión*, fue establecida originalmente en 1855.

Como son dos las variables implicadas, es útil deducir una segunda ecuación de difusión. Esto se puede efectuar considerando la acumulación de materia en un punto dado. (La variación de la concentración en las direcciones Y y Z se considera como nula.) El cambio en la concentración de una porción de espesor dx paralelo al electrodo, con respecto al tiempo, dependerá de la diferencia

entre los flujos de entrada y salida, de. Por lo cual, se puede escribir:

$$\frac{\partial \bar{x}}{\partial x} = \frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial t} \dots (4)$$

y

$$\frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial x} \right) \dots (5)$$

de donde

$$\frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C_{ox}(x,t)}{\partial x^2} \dots (6)$$

Esta es La segunda ley de Fick de la difusión.

Para resolver las ecuaciones diferenciales, se deben asignar las condiciones iniciales, que se muestran con las siguientes consideraciones. Supóngase que antes de empezar un experimento es uniforme la concentración en todas las partes, lo cual quiere decir que para el tiempo $t = 0$, $C_{ox}^0 = C_{ox}^{\infty}$. Asimismo, el efecto de la electrólisis en cualquier momento sólo se puede extender a una cierta distancia finita a partir del electrodo, dejando sin cambiar el resto de la solución. Por consiguiente, se puede escribir una ecuación combinada para las dos condiciones de frontera:

$$C_{ox}(x,0) = C_{ox}^0 = C_{ox}(\infty,t) \dots (7)$$

Se resolverá la ecuación (6) con sus condiciones límite de manera tal que se obtenga un ecuación generalizada de la cual se pueda deducir las relaciones de operación correspondientes a los estados electroquímicos específicos. De acuerdo con los objetivos se considerará una reducción tal, que tanto OX como RED sean solubles, ya sea en solución acuosa o en mercurio.

El flujo de iones resultante de la difusión [ecuación (3)] debe equilibrar exactamente al flujo de electrones que pasan a través del electrodo. [ecuación (1)]. Por tanto, se puede escribir:

$$\bar{x} = \frac{i}{A} \frac{dN}{dt} = \frac{i(t)}{nFA(t)} = -D \left[\frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \right]_x^s \dots (8)$$

Combinando así las leyes de Fick y Faraday. Para asegurar la generalidad, se considera que tanto la corriente como el Área del electrodo son dependientes del tiempo. No obstante para simplificar, se omitirá la notación de las variables (x,t). A menos que se requiera resaltar su importancia.

Como la concentración es una función del tiempo y de la distancia de un electrodo, se deduce que:

$$dC_{ox} = \left[\frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \right] dx + \left[\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} \right] dt \dots (9)$$

Para tratar en forma matemática el efecto del cambio en el área del electrodo, es necesario especificar la forma que toma este cambio. Se supondrá que su variación puede ser descrita por una función de potencias del tiempo.

$$A(t) = at^p \dots (10)$$

En donde a y p son constantes positivas. Notese que un electrodo de área fija es un caso especial en el que p = 0.

El efecto de un aumento en el área es crear un mecanismo convectivo que se deberá añadir al término difusivo:

$$\frac{dC_{ox}}{dt} = \left[\text{transporte difusivo} \right] + \left[\text{transporte convectivo} \right] \dots (11)$$

Se puede calcular el efecto de esta convección haciendo uso del principio de la conservación de la materia. Se define una superficie paralela al electrodo a una distancia x_1 del mismo, de manera que el volumen $x_1 A$ contenido entre los dos es constante, es decir:

$$d(x_1 A) = 0 \dots (12)$$

$$A dx_1 + x_1 dA = 0 \dots (13)$$

Sustituyendo A por su equivalente tomado de la ecuación (10) se tiene:

$$a \frac{p}{t} dx_i = -a x_i \frac{(p-1)}{t} dt \quad \dots(14)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = - \frac{px_i}{t} \quad \dots(15)$$

Esta ecuación implica que una molécula colocada sobre el plano en x_i en realidad se está moviendo hacia el electrodo a una velocidad dx_i / dt . Este movimiento representa el transporte convectivo mencionado en la ecuación (11). Notese que esta disposición es válida para cualquier plano, de manera que se puede eliminar el subíndice ⁽¹⁾.

Si se deja de considerar durante un momento el efecto de la difusión, se puede establecer que la concentración de OX en la superficie móvil, definida anteriormente, es constante: $dC_{OX} = 0$ y la ecuación (9) se puede escribir como:

$$\left[\frac{\partial C_{OX}}{\partial t} \right]_x = - \left[\frac{\partial C_{OX}}{\partial t} \right]_t \cdot \frac{dx}{dt} \quad \dots(16)$$

Se puede incluir el valor de dx / dt de la ecuación (15) para obtener:

$$\left[\frac{\partial C_{OX}}{\partial t} \right]_x = \frac{px}{t} \left[\frac{\partial C_{OX}}{\partial t} \right]_t \quad \dots(17)$$

A esta expresión, en la que se deduce solamente el efecto de la regulación del electrodo, se deberá añadir el efecto de la difusión, según se obtiene con la ecuación (6):

$$\left[\frac{\partial C_{OX}}{\partial t} \right]_x = \frac{px}{t} \left[\frac{\partial C_{OX}}{\partial t} \right]_t + D \cdot \left[\frac{\partial^2 C_{OX}}{\partial x^2} \right]_t \quad \dots(18)$$

Las dos ecuaciones previamente mencionadas, se deberán aplicar a esta expresión, a saber:

$$C_{OX}(x,0) = C_{OX}^* = C_{OX}(w,t) \quad \dots(7)$$

Hasta ahora solo se ha puesto interés en la especie oxidada, OX, pero para completar el cuadro, se deberá incluir el producto de la reducción, RED. Es obvio que, como se comienza solo en la presencia de OX, se puede decir que:

$$C_{RED}(x,0) = 0 \quad \dots(19)$$

Si se supone que RED es soluble, entonces las ecuaciones (9), (18), y (19) también servirán para OX, pero en general, los coeficientes de difusión serán diferentes. Esto se puede considerar mediante la relación (1):

$$C_{OX}^a(t) = C_{OX}^* - \left[\frac{D_{RED}}{D_{OX}} \right]^{1/2} C_{RED}^a(t) \quad \dots(20)$$

La sustitución de condiciones adecuadas puede llevar a la deducción de muchas ecuaciones, entre ellas la ecuación de Cottrell.

1.9.- ECUACION DE COTTRELL

$$I = nF\dot{Q}^a = nFA \left[\frac{D_{OX}}{\pi t} \right]^{1/2} C_{OX}^* \quad \dots(21)$$

Esta es la ecuación de Cottrell, una relación importante para muchas técnicas electroquímicas. Representa el efecto de un escalón de voltaje que ocurre en el tiempo $t = 0$, y que pasa súbitamente de un voltaje positivo con respecto a E^* , a un voltaje mucho más negativo como se ilustra en la figura [1.9]. La disminución de la corriente sigue una ley del tipo $1/\sqrt{t}$ que representa la dependencia básica, con respecto al tiempo, de las soluciones no agitadas. La medición de dichas corrientes se

conoce como *Cronoamperometría*.

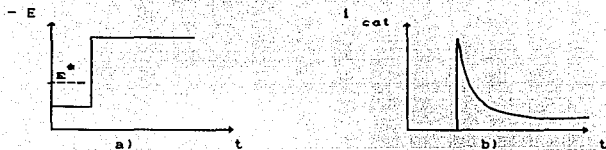


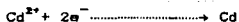
Fig (1.9)

a) Un escalón de potencial, y b) la respuesta de un electrodo en una solución no agitada.

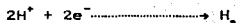
1.10.- PROCESOS DE ELECTRODO <4>

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico, metal, y la otra, un conductor iónico, disolución, se denominan procesos de electrodo, y agrupan el conjunto de cambios que acompañan a dicha transferencia. Los procesos de electrodo son muy variados y comprenden:

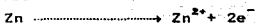
Depósito de metales



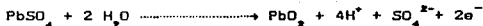
Desprendimiento de gases



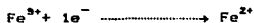
Disolución de metales



Transformaciones de sólidos



Intercambio electrónico



Reacciones acompañadas de intercambio protónico



Cuando en el proceso se transfiere carga positiva al electrodo, se habla de un proceso catódico o de reducción, y se trata de un proceso anódico o de oxidación cuando se transfiere carga negativa al electrodo.

METAL	INTERFASE	DISOLUCION
seno del metal	gradiente de potencial	seno de la disolución
composición constante	seno de la reacción del electrodo	composición constante

Fig [1.10].- SISTEMA ELECTRODICO FUNDAMENTAL

La interfase metal-disolución indicada en la figura anterior viene caracterizada por un gradiente de potencial que da lugar a una redistribución de carga, responsable de la estructura de la doble capa electroquímica. La reacción que se produce en esta interfase se llama reacción de electrodo, y puede agrupar varias etapas, entre las que deben estar, la etapa de transferencia de carga, correspondiente a la etapa en la que la carga pasa de una fase a otra, y en ella participan los constituyentes de las dos fases.

La naturaleza de las reacciones de electrodo hacen que se presenten características especiales que no se hallan en las reacciones químicas corrientes. Si bien, las reacciones químicas se pueden interpretar como la ganancia, pérdida o intercambio de electrones, en general, las moléculas no reaccionan directamente con los electrones. En cambio, en las reacciones de electrodo, la interacción entre la especie electroactiva y el electrón se puede considerar directa, con lo que el proceso de transferencia de carga debe tener lugar necesariamente junto a la superficie del metal, que según el caso, puede ser considerado químicamente inerte. Las reacciones de electrodo son reacciones heterogéneas que, suelen formar parte de un proceso de electrodo. El análisis de los procesos de electrodo permite distinguir los siguientes pasos posibles:

- 1.- Transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo
- 2.- Adsorción de las mismas en el electrodo
- 3.- Transferencia de carga
- 4.- Desorción de los productos de reacción del electrodo
- 5.- Difusión de dichos productos hacia el seno de la disolución
- 6.- Reacciones químicas secundarias
- 7.- Formación de nuevas fases

En un proceso determinado no siempre se dan necesariamente todas estas etapas. A veces no tienen lugar las etapas 6) ó 7); otras veces las etapas 2), 3) y 4) vienen reunidas en la forma de un complejo de transición. En el depósito y la disolución de los metales, las etapas 4) y 5) suelen ser frecuentemente el paso inverso de las etapas 1) y 2). El paso 7) consiste, por lo general, en nucleación y crecimiento de cristales ó en formación de burbujas de gas.

1.11.- ESQUEMAS DE REACCION

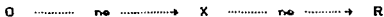
En el transcurso de un proceso de electrodo, frecuentemente, se forman y se rompen enlaces, de modo que la transferencia de carga esta acompañada de otras reacciones químicas. A continuación, se presentan los principales esquemas para diversos procesos electroquímicos.

- 1) Una reacción de transferencia de carga puede depender solo del transporte de la especie electroactiva hacia el electrodo.

De este modo podemos escribir:



- 2) Las reacciones de transferencia de carga en las que intervienen varios electrones, se explica mediante varias etapas sucesivas, en la forma:

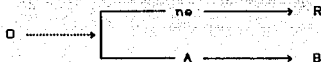


en la cual X es una etapa intermedia.

- 3) En el caso de un proceso de dos etapas, la etapa química puede tener lugar antes o después de la etapa de transferencia de carga. Si ocurre antes, significa que una especie electroinactiva se transforma en una especie electroactiva (proceso precinético), es decir:

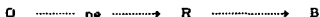


- 4) También se pueden presentar simultáneamente las dos reacciones, en la forma:



Donde la misma especie reacciona químicamente y electroquímicamente, y representa un proceso de competición.

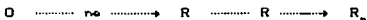
- 5) Si la etapa química sucede a la etapa de transferencia de carga, se dice que el proceso es postcinético, y hay que distinguir el caso en que el producto de la etapa de transferencia de carga se transforma químicamente.



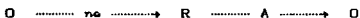
- 6) Del caso en que el producto reacciona con otra tercera sustancia.



Donde A puede ser una especie presente en la disolución o el propio disolvente. Cabe mencionar otras muchas posibilidades, como los procesos de dimerización, de la forma;



- 7) Los procesos catalíticos, en los que la especie formada mediante la etapa de transferencia de carga reacciona químicamente generando la especie electroactiva inicial.



- 8) A medida que se incrementa el número de etapas a considerar, mayor es el número de posibles combinaciones para establecer los esquemas de reacción. Entre las reacciones de tres etapas hay que destacar la integrada por una etapa de transferencia de carga, seguida por una etapa química y una etapa final de transferencia de carga.



- 9) La adsorción de especies en el electrodo, como etapa de un proceso electroquímico, puede dar lugar a esquemas de reacción muy variados. Entre los más sencillos cabe considerar la transformación electroquímica de una especie adsorbida para

dar un producto de reacción adsorbido sobre el metal.



También son frecuentes los esquemas de reacción en los que la especie adsorbida en un intermedio de la reacción electroquímica. Normalmente, cuando la adsorción es débil, los procesos tienen lugar al mismo potencial que sin adsorción, pero si la adsorción es fuerte, la diferencia entre los correspondientes potenciales es importante.

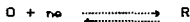
1.12.- CLASIFICACION DE REACCIONES <1>

Es conveniente la clasificación de las diferentes reacciones químicas posibles en la cual las reacciones homogéneas son asociadas con pasos heterogéneos de transferencia de electrones.

E representa la transferencia de electrones en la superficie del electrodo, y C representa una reacción química homogénea. Un mecanismo de reacción en el cual la secuencia involucra una reacción química del producto después de la transferencia del electrones es designada como una reacción E.C.

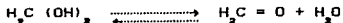
En las ecuaciones siguientes, las sustancias designadas por W, X, Y, y Z se asume que son especies no electroactivas en el rango de potencial de interés.

a) Reacción C.E.



Aquí la especie electroactiva O es generada por una reacción que precede a la transferencia del electrón en el electrodo.

Un ejemplo de reacción C.E es la reducción de formaldehído en mercurio en solución acuosa. El formaldehído existe en forma de un hidrato no reducible, $H_2C(OH)_2$ en equilibrio con la forma de un hidrato reducible $H_2C=O$

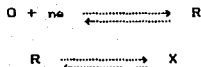


La constante de equilibrio de la reacción anterior favorece la

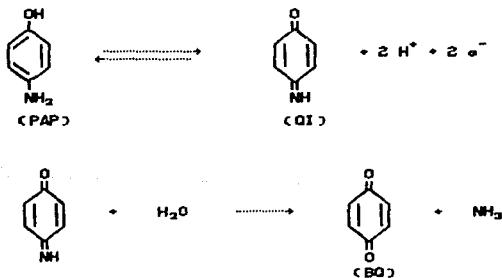
forma hidratada. Esta reacción precede la reducción de $H_2C = O$ y bajo algunas condiciones la corriente debería estar gobernada por la cinética de esta reacción.

Otros ejemplos de este caso involucran la reducción de algunos ácidos débiles y sus bases conjugadas, la reducción de aldosas y la reducción de complejos metálicos.

b) Reacción E.C.

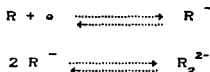


En este caso el producto de la reacción de electrodo, R, reacciona (con el solvente) para producir una especie que no es electroactiva a el potencial donde ocurre la reducción de O. Un ejemplo de esta reacción es la oxidación de p-aminofenol (P.A.P) con un electrodo de platino en solución ácida acuosa.



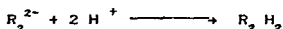
Donde la quinona-imina (Q.I) formada en la reacción inicial de transferencia de electron es hidrolizada a la forma benzoquinona (B.Q), las cuales ninguna es oxidada o reducida a este potencial. Este tipo de secuencia de reacciones ocurre muy frecuentemente, la oxidación o reducción electroquímica de sustancias producen frecuentemente una especie reactiva. Por ejemplo la reducción de

un electrón y las oxidaciones que son características de compuestos orgánicos en solventes apróticos (ejemplo; acetonitrilo ($C H_3 C N$) o N,N-dimetilformamida ($Me_2 NHC=O$)) produce radicales o iones radicales que tienden a dimerizarse:



(Ejemplo: donde R es una olefina activada ,la cual es dietil-fumarato). En este ejemplo, la reacción que sigue a la transferencia de electron es una reacción de segundo orden, y este caso es designado algunas veces como una reacción E.C₂.

De este modo en la dimerización de olefinas ,seguida por una reacción de protonación :

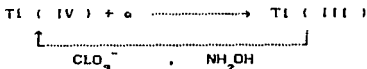


Esta secuencia es una reacción E.C.C (o E.C₂C)

c) Reacción Catalítica (E.C ')



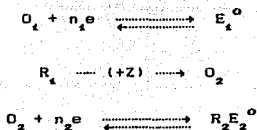
Un tipo especial; de reacción E.C involucra reacción del producto con una especie no electroactiva , Z, en solución para generar O. Si la especie Z esta presente en gran exceso comparada con O, entonces la reacción anterior es una reacción de pseudo-primer-orden. Un ejemplo de esta reacción es la reducción de Ti (IV) en presencia de una sustancia (ejemplo; NH_2OH ó ClO_3^-) la cual puede oxidarla a Ti (III) .



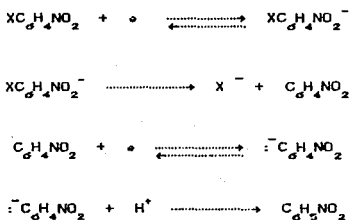
La hidroxilamina o el ión clorato puede ser reducido por TI (III), estos serían termodinámicamente reducibles con un electrodo de mercurio a este potencial. Otros ejemplos de reacciones E.C' son la reducción de Fe (III) en presencia de agua y la oxidación de I^- en presencia de oxalato.

Una importante reacción E.C' involucra reducción de mercurio donde el producto puede reducir protones ó solvente (es llamada reacción de hidrogenación catalítica).

Reacción E.C.E.



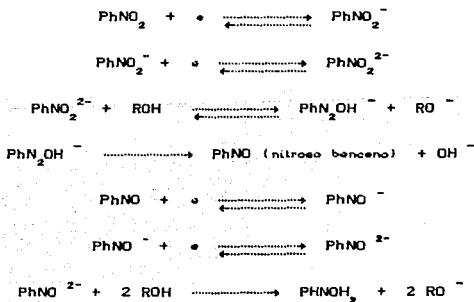
Quando el producto de las siguientes reacciones es una especie electroactiva al potencial de la reacción de transferencia del electrón, una segunda reacción de transferencia de electrón puede tener lugar. Un ejemplo de esta reacción es la reducción de compuestos halonitroaromáticos en un medio aprotico (ejemplo: en amoníaco líquido, ó N,N-dimetilformamida), donde la reacción procede como sigue: (X = Cl, Br, I).



La protonación después del paso de transferencia del electrón es actualmente una secuencia de reacción E.C.E.C.

La asignación de cada una de las secuencias en el mecanismo E.C.E. no es exacta.

Un número de otras reacciones químicas son posibles, por ejemplo, donde el producto está acoplado con el reactivo. Muchas de estas pueden ser tratadas como combinaciones o variantes de los casos anteriores. El comportamiento observado depende de la reversibilidad de la transferencia de electrones y las reacciones homogéneas (ejemplo la importancia de la reversibilidad de la reacción). Algunas variantes de reacciones E.C. pueden ser, dependiendo de que la reacción sea reversible (r), cuasi-reversible (q), ó irreversible (i): por ejemplo, ErCr, ErCl, EqCl, etc. Estos son de mucho interés en la elucidación de reacciones químicas complejas por la aplicación de métodos electroquímicos, con identificación de intermediarios por técnicas espectroscópicas. Un ejemplo complejo es la reducción de nitrobeneno (PhNO_2) a fenilhidroxilamina en amonio líquido en presencia de un donador de proton (ROH), el cual puede ser analizado como un proceso E.E.C.C.E.E.C; esto es



EFFECTOS DE LAS REACCIONES ACOPLADAS SOBRE LA MEDICION:

En general, una perturbación en la reacción química puede afectar los parámetros de medición de la reacción (ejemplo la corriente límite o corriente pico en voltametría), el potencial característico de la reacción (ejemplo: $E_{1/2}$ ó E_p) y parámetros inversos (ejemplo: i_{pa} / i_{pc}).

Un entendimiento cualitativo de los diferentes tipos de reacciones afectan los diferentes parámetros de una técnica dada.

Se asume que la característica de la reacción de electrodo no perturbada ($O + ne \rightleftharpoons R$) tiene que ser determinada y considerar que la perturbación de reacciones acopladas afecta estas características.

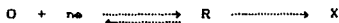
a) Efecto sobre los siguientes parámetros (I , Q , T ...)

El límite de la corriente para la siguiente reacción:

($O + ne \rightleftharpoons R$) se ve afectada por la reacción acoplada, dependiendo de la reacción química. Para una reacción E.C. el flujo de O no cambia mucho, de esta manera la corriente límite es ligeramente perturbada. Para una reacción catalítica (E.C'), el límite de la corriente debería incrementarse, porque O regenerado nuevamente por la reacción. El efecto de este incremento debería depender de la duración del experimento. Para experimentos de duración muy corta, i_l debería incrementarse continuamente con el tiempo. Consideraciones similares son aplicadas al caso E.C.E. excepto para experimentos de larga duración.

b) Efecto sobre el potencial característico ($E_{1/2}$, E_{01})

La manera en la cual el potencial de la siguiente reacción es afectado depende no solo del tipo de reacción acoplada y de la duración experimental sino también de la reversibilidad de la reacción de transferencia del electrón. Si se Considera el caso $ErCi$; esta es, una reacción de electrodo reversible seguida por una reacción química irreversible:



El potencial del electrodo durante el experimento esta dado por la ecuación de Nernst.

$$E = E^{01} + \frac{R T}{nF} \ln \frac{C_o(x=0)}{C_R(x=0)}$$

Donde $C_o(x=0) / C_R(x=0)$ es determinado por las condiciones experimentales. El efecto de las siguientes reacciones es el de disminuir $C_R(x=0)$ y de esta forma incrementa $C_o(x=0) / C_R(x=0)$. De este modo el potencial debería ser más positivo a cualquier nivel de corriente en ausencia de perturbación, y la onda debería cambiar para un potencial positivo. Para una reacción E.C. donde la transferencia de electrones es totalmente irreversible.

1.13.- MEDICIONES ELECTROANALITICAS <3>

Existen tres principales tipos de experimentos electroquímicos para los cuales existen también tres formas de control o medición para aplicarlos. Estos experimentos los podemos clasificar como:

- a) Experimentos Potenciométricos
- b) Experimentos Galvanostáticos
- c) Experimentos Potenciostáticos

Potenciometría

La potenciometría trata de un tipo de medición en la que el dispositivo de control se destina principalmente a asegurar que no se extraiga de la celda ninguna cantidad significativa de corriente. El voltaje se mide convenientemente con cualquiera de las dos alternativas de instrumento:

- 1) El potenciómetro, que es un instrumento que utiliza un voltaje igual y opuesto para compensar el voltaje de la celda.
- 2) El seguidor de voltaje, que reproduce simplemente el voltaje de la celda por medios electrónicos.

El seguidor de corriente se ha convertido en el dispositivo dominante mientras que el potenciómetro se utiliza ocasionalmente en las mediciones de alta precisión.

En ambos casos se extrae de la celda una corriente diminuta. En el caso del potenciómetro, ésta es la corriente necesaria para activar un galvanómetro que sirve para indicar si los dos voltajes opuestos son iguales.

En el caso del seguidor de voltaje se necesita corriente para poner en funcionamiento el circuito electrónico. En cualquiera de los dos casos, la medición extrae menos de 10^{-9} amperes durante el breve período necesario para hacer una lectura. Esto corresponde aproximadamente 10^{-14} moles de materia oxidada o reducida. Esta cantidad es tan pequeña que no se alteran las concentraciones y el potencial obtenido es, con mucha precisión, el potencial de equilibrio deseado.

Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no

sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición, se conoce como electrodo de referencia.

Un buen electrodo de referencia, debería ser estable respecto al tiempo y temperatura.

Mediciones Galvanostáticas

En este método, se aplica un flujo significativo de corriente, el cual, puede ser programado o puede mantenerse constante mientras se mide el voltaje.

La información obtenida mediante este método, se presenta como una gráfica de voltaje contra corriente, o de voltaje contra tiempo.

Mediciones Potenciostáticas

Este método se basa en la aplicación de un potencial, el cual también puede ser programado o puede ser constante, y la variable eléctrica que se mide, es la corriente eléctrica, misma que se reporta usualmente, como una gráfica de corriente en función del voltaje aplicado, ó de corriente en función del tiempo.

1.14.- CONTROL AUTOMATICO DE POTENCIAL <4>

El dispositivo fundamental para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema electrodo es sencillo. Consiste esencialmente en una fuente de alimentación eléctrica regulable, que permite aplicar al electrodo el valor deseado de la variable controlada y un instrumento de medida para determinar el valor resultante de la otra variable eléctrica.

En la actualidad, se dispone de aparatos para controlar automáticamente la perturbación impuesta al sistema en estudio. Estos dispositivos se denominan potenciostatos y consisten en un circuito electrónico con un amplificador operacional, conectado de manera que la salida de corriente depende de la diferencia de potencial aplicado.

El potencial programado entre la terminal del electrodo de trabajo y la terminal de control, es decir, potencial del electrodo

de trabajo respecto al electrodo de referencia, está conectado a la entrada del amplificador operacional, cuya salida alimenta al circuito que contiene los electrodos de trabajo y auxiliar con la corriente resultante. Si en el curso del ensayo, la diferencia de potencial (V) entre las terminales de trabajo y de control varía respecto al valor impuesto (V^*), el dispositivo ajusta electrónicamente la corriente de salida hasta que $V^* - V = 0$, y queda restituida la diferencia de potencial programada entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

La corriente que pasa por el circuito se suele determinar en función del potencial aplicado mediante un registrador X-Y (X es el potencial aplicado y Y es la respuesta de corriente). También es posible conocer la corriente que fluye por el circuito por medio de la caída de potencial a través de una resistencia R conocida e intercalada en el circuito. Las siguientes figuras muestran esquemáticamente el dispositivo de control potencioestático así como el montaje potencioestático utilizando una resistencia para el cálculo de la corriente que fluye por el circuito.

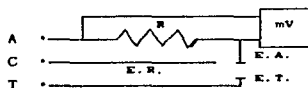


Fig.[1.11].- MONTAJE POTENCIOSTATICO

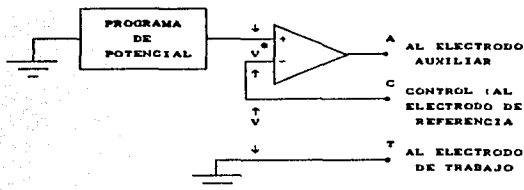


Fig.[1.12].- CONTROL AUTOMATICO DE POTENCIAL

1.15.- METODOS ELECTROQUIMICOS EXPERIMENTALES

Los métodos electroquímicos experimentales, se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida, y se diferencian por sus características operacionales.

La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico, se consigue mediante la variación del potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de especie electroactiva, cambios de presión o temperatura, etc. En general se utiliza una variación de potencial o la aplicación de una corriente. El sistema responde a estas perturbaciones con cambios en su comportamiento que se pueden seguir por las variaciones del potencial del electrodo, de la corriente ó de la carga. La magnitud de la respuesta depende de las condiciones experimentales, la naturaleza de la perturbación y de las características del sistema .

Las posibilidades de perturbaciones de potencial ó de corriente aplicables al electrodo son muy variadas, siendo la perturbación más sencilla, la aplicación de un impulso de potencial o de corriente, pero también es frecuente emplear variaciones lineales o sinusoidales de potencial o de corriente.

La respuesta global del sistema a la perturbación se puede desglosar en una serie de respuestas específicas. Como todas las respuestas no se pueden medir, hay que escoger, la variable que permita obtener la información que interesa. Para esta elección, conviene tener en cuenta la sensibilidad, selectividad, reproducibilidad, tratamiento teórico de la respuesta y el tiempo necesario para su obtención.

El dispositivo experimental de medida, depende de la respuesta particular a determinar pero en ningún caso, el procedimiento debe perturbar al sistema.

En general, los métodos electroquímicos experimentales suministran información sobre las relaciones entre la intensidad de corriente y el potencial, tiempo transcurrido desde el comienzo, y a veces a cerca de la carga transferida.

1.16.- METODOS ESTACIONARIOS

Cuando se impone al electrodo un potencial o una corriente constantes se observa, respectivamente, una variación con el tiempo de la corriente o del potencial resultantes.

Es frecuente que se alcancen valores estacionarios, al cabo de un cierto tiempo, es decir, que la intensidad de corriente o el potencial permanecen constantes. En estas condiciones se obtiene una relación entre los valores estacionarios de la corriente con el potencial, y la curva correspondiente se denomina curva de polarización estacionaria, existe el procedimiento directo y el indirecto.

En la siguientes figuras se muestran las características de los métodos estacionarios.

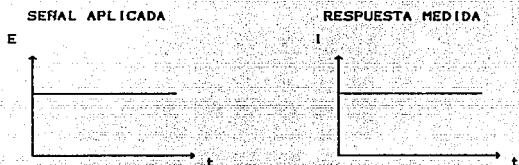


Fig (1.13).- METODO POTENCIOSTATICO

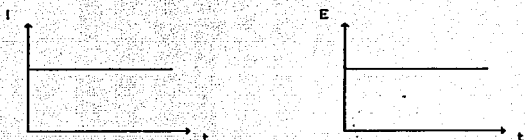


Fig (1.14).- METODO GALVANOSTATICO

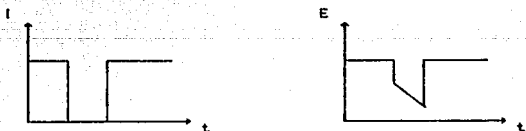


Fig (1.15).- METODO GALVANOSTATICO INDIRECTO

1.17.- METODOS NO ESTACIONARIOS

Mediante los procesos no estacionarios se puede estudiar la evolución del sistema hacia el estado estacionario. Para ello, se sigue la variación de un parámetro eléctrico con el tiempo, mientras el otro está sujeto a una determinada función del tiempo, previamente programada. La elección de la variable a controlar y su programación depende del problema que se pretende estudiar.

En general, el empleo de métodos no estacionarios es conveniente cuando la reacción de transferencia de carga tiene acoplados procesos de adsorción o reacciones químicas. Los métodos no estacionarios para el estudio de procesos de electrodo son bastante numerosos. A continuación se comentan algunos de ellos, seleccionados entre los más utilizados y que conducen a resultados de fácil interpretación.

- a) Métodos Potenciostáticos
- b) Polarografía
- c) Métodos Galvanostáticos

En los métodos potenciostáticos las señales de potencial controladas que se pueden aplicar a un sistema electrodo son muy variadas. Algunas de las posibilidades están recogidas en las ilustraciones siguientes, donde también se indica la respuesta medida en cada caso, y el nombre con que suele denominarse el método correspondiente.

El método más sencillo consiste en la aplicación de un impulso de potencial al electrodo y registro de la corriente resultante en función del tiempo. El proceso se conoce como *Cronoamperometría*. A un tiempo dado, una vez cargada la doble capa electroquímica, el potencial del electrodo toma un valor determinado que permanece estable y la corriente medida disminuye, de acuerdo con la variación de concentración de la especie electroactiva junto al electrodo, bajo la influencia de la difusión.

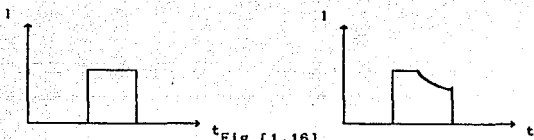


Fig (1.16)

A veces la respuesta al impulso de potencial se sigue en función de la carga que pasa por el electrodo. Este método se llama Cronocoulombimetría, y su aplicación a estudios cinéticos resulta muy útil cuando la reacción de transferencia de carga viene precedida por la adsorción de especies reaccionantes sobre el electrodo.

Cuando la señal aplicada al electrodo es un doble impulso de potencial, se puede obtener información muy interesante sobre el proceso electroquímico. El método se conoce como *Cronoamperometría de impulso doble de potencial*. Los productos de reacción o los intermedios formados durante el primer impulso, cuya respuesta permite dilucidar si estas especies, por ejemplo, toman parte en una reacción química.

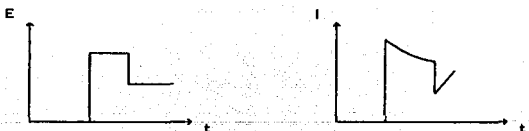


Fig (1.17)

Los productos de una reacción también se pueden estudiar mediante la aplicación de una función de potencial rectangular, es decir con impulsos repetitivos. Sin embargo los datos que aporta este método, llamado *Cronoamperometría cíclica*, no suelen compensar la complejidad matemática del procedimiento y su interpretación.

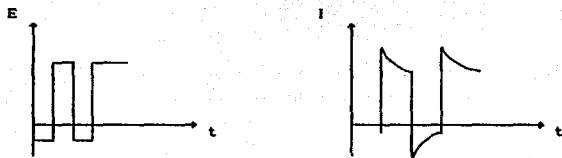


Fig (1.18)

Se describirá con más detalle el método de *Cronoamperometría* en el capítulo 2.

CAPITULO 2 CRONOAMPEROMETRIA

2.1.- CONCEPTOS GENERALES <a>

Los experimentos cronoamperométricos fueron conocidos desde hace muchos años, los métodos de escalón de potencial fueron experimentando constantemente el incremento de su uso, especialmente después de la aplicación de amplificadores operacionales revolucionando la instrumentación electroquímica. Produciendo entre otras cosas excelentes instrumentos potenciostáticos.

La *Cronoamperometria* y la *Cronocoulombimetria* son técnicas relativamente jóvenes, hoy en día son considerados por muchos como métodos de alternativa para experimentos cinéticos de transporte de masa, transferencia de carga y reacciones químicas acopladas.

La *Cronoamperometria* es también útil para determinar coeficientes de difusión de especies electroactivas. En un experimento cronoamperométrico, un escalón de potencial es aplicado al electrodo de trabajo inmerso en una solución en reposo.



Fig (2.1)

y el resultado de la respuesta corriente-tiempo es medido

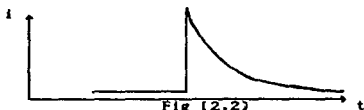


Fig (2.2)

En un caso simple el potencial inicial del electrodo de trabajo es suficientemente positivo de tal manera que la siguiente reacción no procede;



y el potencial final alcanzado es suficientemente negativo y conduce a OX a una concentración de cero. Sin embargo también es factible la aplicación de un *doble escalón de potencial*. Estos experimentos involucran la aplicación de un escalón de potencial positivo causando la reducción de OX y la condición de $C_{red}(0,t) = 0$ siguiendo a algún tiempo τ por un escalón de potencial negativo causando la reoxidación del producto RED (generado durante $t < \tau$) y la condición $C_{red}(0,t) = 0$. Las respuestas en *Cronoamperometría* son ilustradas en la figura [2.3].

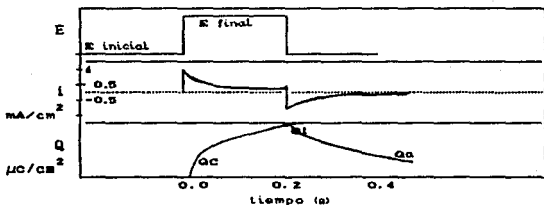


fig [2.3]

A tiempos $t < \tau$, las curvas de corriente y carga contra tiempo son descritas previamente por:

$$i = nF C_{OX}^b \left[\frac{D_{OX}}{\pi t} \right]^{1/2} \quad \text{y} \quad Q = 2nF C_{OX}^b \left[\frac{D_{OX} t}{\pi} \right]^{1/2}$$

A tiempos $t > \tau$, la oxidación de RED ocurre por la capa de difusión de RED creada durante el escalón de potencial negativo. El perfil de difusión de RED al tiempo τ se conecta de este modo a OX por la expresión de flujo de RED considerando la superficie del electrodo igual a OX.

$$D_{OX} \frac{\partial C_{OX}(0,t)}{\partial x} = - D_{RED} \frac{\partial C_{OX}(0,t)}{\partial x}$$

La corriente catódica inicial decae rápidamente conforme OX es agotado en la superficie del electrodo. La forma y amplitud de la respuesta corriente-tiempo o cronoamperograma son determinados por:

- a).-La cantidad de especie RED generadas durante el tiempo de electrólisis.
- b).-Algún factor que tienda a cambiar la cantidad de RED, como lo es la difusión de RED lejos de la superficie del electrodo, alguna inestabilidad química de RED o alguna adsorción de RED sobre la superficie del electrodo.

Un importante concepto en este método es la difusión controlada oxidación o reducción.

2.2.- DESCRIPCION <5>

Cronoamperometría es una clase de medida electroanalítica en la cual el flujo de corriente que pasa a través del electrodo indicador es medido como una función del tiempo, en tanto que la señal de excitación, usualmente el voltaje, o alguna simple función del tiempo. Solo unas pocas de las posibles variantes de *Cronoamperometría* tienen significancia analítica. Cuando es usado sin más calificación *Cronoamperometría* denota la curva corriente-tiempo para un electrodo indicador que está estacionario en una solución no agitada. La transferencia de masa en un electrodo puede ocurrir por difusión dando como resultado una curva corriente-tiempo como un decremento exponencial de la corriente con el tiempo. *Cronoamperometría* en este sentido no tiene significado, pero la técnica útil de *Cronoamperometría de un escalón de potencial* es llamada por este nombre general simple.

Cronoamperometría de Un Escalón de Potencial

El potencial del electrodo es discontinuamente escalonado por el potencial de circuito abierto a algún otro potencial final. Esta técnica no tiene ventaja sobre la *Cronoamperometría de doble escalón de potencial*.

Cronoamperometría de Doble Escalón de Potencial

Esta es la técnica en la cual un escalón de potencial es aplicado a un electrodo dado, y la corriente observada es medida como una función del tiempo. La señal de excitación y la forma del rendimiento observados son un proceso simple reversible mostrado en la figura [2.4], la técnica es normalmente aplicada a un D.M.E. (electrodo de gota de mercurio) caso en el cual este es llamado *Cronoamperometría polarográfica*.

La *Cronoamperometría polarográfica* es poco conocida y no tiene ventajas sobre la *Cronoamperometría de doble escalón de potencial*.

En *Cronoamperometría de doble escalón de potencial*, es llamada simplemente "*Cronoamperometría*"; las variables independientes o parámetros controlados son los dos potenciales, el potencial inicial E_i y el potencial final E_f . Las otras variables independientes son las de la solución, tales como la concentración y el pH. Las variables dependientes, o parámetros medibles, son la forma de la curva sobre el valor de E_f . Esta última dependencia es muy útil diagnosticarla y nunca se debe omitir.

En medidas cronoamperométricas, el potencial inicial E_i es fijado normalmente a un valor suficientemente anódico (ó catódico). El efecto de la aplicación de la señal cronoamperométrica de doble escalón debe ser, en ausencia de cualquier otra especie electroactiva, simplemente para cargar la capacitancia de la doble capa a el potencial final E_f de el potencial inicial E_i .

El flujo de la corriente de carga decae exponencialmente conforme la capacitancia de la doble capa es cargada. El límite finito es observado porque la velocidad de respuesta del mecanismo usado es registrada como lo es el subsecuente decaimiento exponencial. La parte útil del cronoamperograma es la subsecuente sección de este rápido estudio.

Cronoamperometría es útil para determinar; coeficientes de difusión, avances de procesos de electrodo, parámetros de adsorción, y avances de reacciones químicas acopladas. Existen también otros métodos para el estudio de estas determinaciones, de los cuales la voltametría cíclica es probablemente la de mayor poder.

Las gráficas usadas en análisis por curvas cronoamperométricas involucra algunas funciones de corriente, además la raíz cuadrada del tiempo, y las mediciones mayores de unos cuantos segundos no son posibles debido a interferencias de convección, normalmente se usa un osciloscopio para medir la respuesta a tiempos muy cortos.

También puede ser usado un registrador X-Y

Las medidas cronoamperométricas desarrolladas sobre un HMDE, el cual es el electrodo más popularmente usado.

Una serie de curvas cronoamperométricas obtenidas a diferentes valores de E_p por la referencia (9) son mostrados en la figura (2.4). Los máximos que aparecen en estas curvas son debidos a la nucleación en el depósito de $Tl(I)$ sobre el HMDE empleado. El polarograma construido de este cronoamperograma y otros similares tomados en soluciones a diferentes concentraciones de $Tl(I)$, son mostrados en la figura (2.5).

Los máximos de estos polarogramas son debidos a los procesos de nucleación por convección, la causa usual del máximo polarográfico.

Cronoamperometría Cíclica

Este método es llamado por algunos autores (10) Cronoamperometría de doble escalón de potencial. En cronoamperometría cíclica, el escalón de potencial es hecho primero en la dirección en que pueda ocurrir la reducción, y en algún tiempo t el potencial es escalonado otra vez, el valor de este tiempo es en el cual la reacción inversa pueda ocurrir. El potencial del segundo escalón usualmente es, pero no necesita ser, el mismo que el potencial inicial. La señal de excitación y la respuesta cronoamperométrica son mostradas en la figura (2.6). Las mediciones son hechas empezando por el primer escalón de potencial al tiempo t , en el cual el potencial es escalonado otra vez y ambos procesos electroquímicos, el que se empieza a seguir y el inverso, pueden ser estudiados. Las mejores ventajas de este método son que es muy sensitivo a la adsorción de especies formadas en el escalón inicial y a las reacciones químicas involucradas ya sea la forma oxidada o reducida. La teoría fué desarrollada por Schwarz y Shain (11)

2.3.- TEORIA CRONOAMPEROMETRICA

La ecuación fundamental de *Cronoamperometria*, es la ecuación de Cottrell:

$$i_d = ZFACD^{1/2} \pi^{1/2} t^{1/2} \quad \dots (22)$$

para el control de corriente en el caso de difusión lineal a un electrodo planar estacionario, la difusión cilíndrica o esférica sería dada en forma similar pero con expresiones más complejas <12>. La ecuación de Cottrell aplica inmediatamente en Cronoamperometría si el potencial final aplicado es suficiente para que en seguida la concentración de las especies electroactivas en la superficie del electrodo sea cero. En la mayoría de los experimentos esto no es el caso porque es usado un potencial menor. El resultado de la concentración en la superficie con respecto al tiempo para un proceso reversible es <13>;

$$C_{OX}^0 = \frac{C_{OX}(D_{OX} / D_{RED})^{1/2} \exp [ZF (E - E^0) / RT]}{(1 + [D_{OX} / D_{RED}]^{1/2} \exp [ZF (E - E^0) / RT])} \quad \dots (23)$$

$$C_{RED}^0 = \frac{C_{RED} [D_{OX} / D_{RED}]^{1/2}}{(1 + [D_{OX} / D_{RED}]^{1/2} \exp [ZF (E - E^0) / RT])} \quad \dots (24)$$

Seguimiento del proceso de reducción, si los coeficientes de difusión de las especies involucradas son tomados como la unidad. La curva de la dependencia *corriente-tiempo* es;

$$i = \frac{ZFAC_{OX} D_{OX}^{1/2} \pi^{1/2} t^{1/2}}{(1 + [D_{OX} / D_{RED}]^{1/2} \exp [ZF (E - E^0) / RT])} \quad \dots (25)$$

Esta ecuación se reduce a la ecuación de Cottrell en el límite de potencial suficientemente negativo, ya que a este potencial la

concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo es llevada a cero. Note que el potencial E , el cual para un experimento cronocamperométrico es el potencial final E_f , incrementa, la corriente aumenta también. Para un proceso reversible, éste es solo el efecto del escalonamiento del potencial en el caso de una reducción, valores sucesivamente más negativos.

2.4.- COMPLICACIONES

a) Efecto de Reacciones Cinéticas

El efecto de un proceso cinético precediendo el paso electroquímico es reducir la corriente observada a un valor menor que el predecido por la ecuación de Cottrell. El valor de la constante para la reacción precedida, o de transferencia de carga, pueden ser obtenidos de una gráfica adecuada de dichos datos.

b) Efecto de Adsorción

El efecto de adsorción, o de otros procesos tales como la nucleación es el de reducir los picos sobre las curvas corriente-tiempo como se muestra en la figura [2.4]. La integración mínima entre los picos puede producir la carga asociada con el proceso responsable de los picos. En el caso de la reducción del talio, la integración de curvas de la figura [2.4] conduce a los valores representados en la figura [2.5].

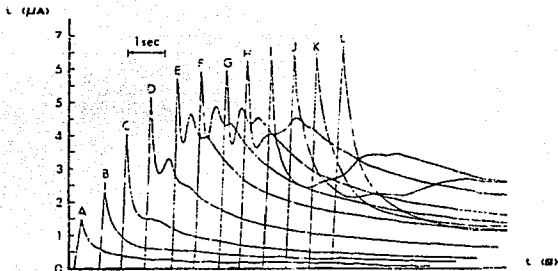


Fig. [2.4] CURVAS CRONOAMPEROMETRICAS DE LA REDUCCION DE Tl(II) / Tl(0) EN $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. 4 H_2O (5).

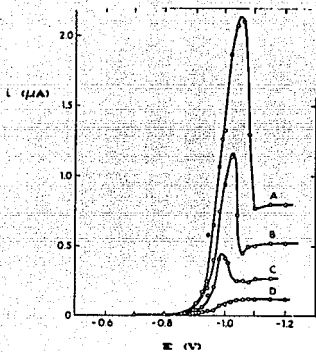


Fig. [2.5] CRONOAMPEROMETRIA: POLAROGRAMAS CONSTRUIDOS.
 HMDE, AREA 0.0176 cm^2 , CONC. DE Pb EN $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:
 A, $4.86 \times 10^{-8} \text{ M}$; B, $2.56 \times 10^{-8} \text{ M}$; C, $1.8 \times 10^{-8} \text{ M}$;
 D, $4.50 \times 10^{-4} \text{ M}$ ref <5>.

2.5.- ANALISIS DE CRONAMPEROGRAMAS

El análisis de un *Cronoamperograma*, se realiza a partir de la ubicación y medición de algunos parámetros del *cronoamperograma*.

Estos parámetros son:

- a) Pico de corriente anódica
- b) Pico de corriente cática

En la figura [2.6] se indican estos parámetros.

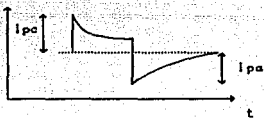


Fig [2.6]

2.6.- CALCULO DE COEFICIENTES DE DIFUSION

Los coeficientes de difusión de especies electroactivas, pueden ser determinados exactamente mediante el uso de *CRONAMPEROMETRIA*. Una vez analizado el *cronoamperograma*, se procede a la determinación del coeficiente de difusión, y para esto existen varios métodos, dependiendo del tipo de difusión que se lleve a cabo en el proceso en este caso particular, de acuerdo a la geometría del electrodo utilizado, se consideró difusión lineal (15), y los coeficientes de difusión fueron determinados por el método 1 referencia (22), graficando $it^{1/2}$ vs $t^{1/2}$. La ecuación de Cottrell predice que el producto it es una constante, $nFAD^{1/2}C$, donde; el coeficiente de difusión es determinado conociendo la concentración C , y el área del electrodo A . La cual es medida físicamente.

$$D^{1/2} = \frac{(it^{1/2})_{t=0} \pi^{1/2}}{n F A C}$$

Con el uso de ésta ecuación determinamos el coeficiente de difusión. Es la ecuación de Cottrell para un electrodo planar, ref. <21>.

Para el caso del mecanismo E. C. E. ..<21>

El comportamiento de $it^{1/2}$ como una función del tiempo, puede ser influenciado substancialmente por la presencia de reacciones químicas que son acopladas a procesos de electrodo. Consecuentemente, variaciones características de $it^{1/2}$ vs t deben ser efectivamente utilizadas para el estudio cuantitativo de tal reacción química homogénea. La reacción E. C. E. en la cual existe un paso químico interpuesto entre dos pasos de transferencia de electrones es un mecanismo que puede ser investigado por cronoamperometría.

2.7.- IMPORTANCIA Y APLICACIONES.

Los procesos electroquímicos se encuentran en muchas áreas, tales como las síntesis industriales, los estudios de corrosión, la experimentación fisiológica y la investigación de las bacterias, además de las mediciones analíticas. La *Cronoamperometría* es una técnica la que podría ser utilizada como una herramienta mas para el estudio de estos procesos electroquímicos ya que es una técnica muy sencilla, además tiene infinidad de aplicaciones ya mencionadas anteriormente.

CAPITULO 3

TECNICA EXPERIMENTAL Y DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO

La técnica experimental se puede dividir en cuatro etapas:

- 1.- Preparación de disoluciones.
- 2.- Determinación del intervalo de tiempo adecuado para la aplicación del escalón de potencial.
- 3.- Obtención de *cronoamperogramas* para la determinación de coeficientes de difusión.
- 4.- Obtención de *cronoamperogramas* para el seguimiento de la reacción que tiene un mecanismo E.C.E.

3.1.- PREPARACION DE DISOLUCIONES

En el presente trabajo se utilizan las siguientes especies electroactivas:

- 1) Cloruro Ferroso (FeCl_2)
- 2) Cloruro Férrico (FeCl_3)
- 3) Ferrícianuro de potasio ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)
- 4) Ferrocianuro de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)
- 5) Hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)
- 6) O-Nitrofenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)

Los electrolitos soporte empleados son:

- 1) Cloruro de potasio (KCl)
- 2) Acido perclorico (HClO_4)

La técnica empleada en la preparación de las disoluciones tiene la siguiente secuencia:

Inicialmente se pesan los reactivos para preparar los electrolitos soporte a la concentración requerida, para lo cual se hace uso de una balanza digital cuya precisión es de centésimas de gramo. Una vez pesados los reactivos, se disuelven en agua destilada y posteriormente se aforan a los volúmenes requeridos en matraces aforados.

Teniendo preparadas las disoluciones de electrolito soporte, se

procede a pesar la cantidad de especie electroactiva requerida para obtener las concentraciones que se indican en la tabla 1.

TABLA 1

Electrolito soporte	Concentracion (moles/l)
KCl	1.0
HClO ₄	1.03
Especie electroactiva	Concentracion (moles/l)
FeCl ₂	2.5×10^{-2}
FeCl ₃	1.0×10^{-2}
K ₄ Fe(CN) ₆	10.08×10^{-3}
K ₃ Fe(CN) ₆	5×10^{-3}
C ₆ H ₄ O ₂	10.58×10^{-3}
C ₆ H ₅ NO ₂	5×10^{-3}

Una vez pesadas las especies electroactivas, se procede a disolverlas en la disolución del electrolito soporte seleccionado para cada una de ellas, ya disueltas, son aforadas cada una de las disoluciones con su propio disolvente en matraces aforados del volumen requerido. Para el caso de la hidroquinona, esta disolución se debe emplear inmediatamente después de prepararla ya que es una especie muy inestable. La disolución de O-nitrofenol debe prepararse en un buffer de etanol-agua (pH = 6.2), con la finalidad de dar las condiciones adecuadas para que se lleve a cabo la reacción que se pretende estudiar mediante esta técnica.

Para los otros casos, se preparan las soluciones y estas pueden ser almacenadas para utilizarse más adelante.

3.2.- DETERMINACION DEL INTERVALO DE TIEMPO ADECUADO PARA LA APLICACION DEL ESCALON DE POTENCIAL.

Para determinar el intervalo de tiempo de aplicación del potencial lo que se hace es: trazar un *cronoamperograma* tomando

todo el intervalo de tiempo que tiene el aparato, esto es hacer un barrido de 0.1 a 100 (seg), una vez obtenido el *cronoamperograma* se obtienen de este los valores de intensidad de corriente para cada tiempo y se construye una gráfica de i vs tiempo, se elige el intervalo de tiempo en el cual se cumple la linealidad ya que es aquí donde se sigue el comportamiento de la ecuación de Cottrell, y es este el intervalo de tiempo que se elige para realizar el estudio de la especie, esto se hizo para cada una de las especies electroactivas, en la tabla 2 muestran los intervalos de tiempo determinados para cada especie.

TABLA 2

Especie electroactiva	Intervalo de tiempo (s)
FeCl_2	(5 - 100)
FeCl_3	(5 - 50)
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	(10 - 100)
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	(10 - 100)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	(2 - 20)

3.3. y 3.4.- OBTENCION DE CRONOAMPEROGRAMAS

Como se mencionó en el capítulo de CRONOAMPEROMETRIA, un *cronoamperograma* se obtiene mediante el registro de la respuesta de corriente sobre un electrodo, mismo que es sujeto a la aplicación de un potencial en forma de pulso. Tanto para el caso de determinación de coeficientes de difusión, como para el seguimiento de una reacción, el *cronoamperograma* se obtiene de la misma manera.

A continuación se ilustra el dispositivo por medio del cual, es posible la obtención de un *cronoamperograma*, en seguida se detalla un poco más acerca de cada una de sus partes.

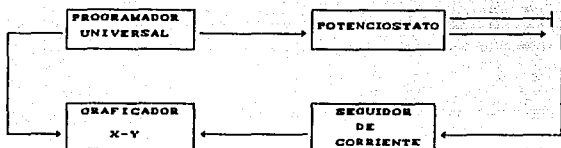


Fig [3.1].

1.- Programador Universal

Este equipo es un programador universal del tipo PAR-175, y es en donde se programa el impulso de potencial que se aplicará al electrodo de trabajo. En el programador universal, se programan los valores requeridos para completar un ciclo. Dichos valores son los siguientes:

- a) valor inicial de potencial
- b) valor límite superior del potencial
- c) valor límite inferior del potencial
- d) valor final de potencial

Este intervalo de potencial se establece de acuerdo con los valores de potencial entre los cuales es posible una reacción electroquímica de la especie en estudio. Este equipo permite también, la selección de la dirección de pulso, la aplicación constante de un potencial cualquiera dentro del intervalo seleccionado durante el tiempo deseado; el cambio de dirección en cualquier punto del barrido, la selección de la velocidad de pulso y, la repetición del ciclaje, durante el número de veces requerido. Todo ello facilita el estudio y la verificación de los procesos que tienen lugar en el electrodo.

2.- Potenciostato

Este equipo es un potenciostato-galvanostato del tipo PAR 123 que se encuentra acoplado al programador universal. El programa de potencial, pasa al potenciostato, mismo que se encarga de mantenerlo exactamente a los valores seleccionados.

En el potenciostato, se realiza la medición del potencial de reposo existente en la celda electroquímica, el cual se utiliza generalmente, como valor inicial en el intervalo de potencial del

programador universal. El potencioestado permite también, la selección de la sensibilidad del seguidor de corriente.

3.- Celda Electroquímica

La señal del potencial que se genera en el programador pasa al potencioestado y este, la transmite a la celda electroquímica por medio del electrodo de trabajo, que en este caso, es un electrodo de platino. Los potencioestados modernos utilizan tres electrodos acoplados a la celda electroquímica, uno es el electrodo de trabajo, donde tiene lugar la reacción electroquímica y al cual corresponde el estudio de las interacciones *corriente-potencial*.

Este electrodo se utiliza con otro electrodo auxiliar, de gran tamaño, y al cual corresponde una densidad de corriente pequeña, y cuya función es la de cerrar el circuito eléctrico. A este electrodo se le conoce como contraelectrodo, y en nuestro caso se utilizó un contraelectrodo de platino.

Un tercer electrodo completa el sistema, el cual funciona como un electrodo de referencia, el cual sirve para que el potencioestado mida, controle y regule, el potencial aplicado al electrodo de trabajo. El electrodo de referencia que se emplea es un electrodo de calomel saturado, al cual corresponde un potencial estándar de 0.242 V.

En la figura [3.2] se ilustran la celda electroquímica y cada uno de los electrodos empleados, así como el potencioestado.

Equipo e instalación empleados en Cronoamperometria



- a) Gráficoador X-Y.
- b) Potencioestado.
- c) Celda de reacción.

Fig [3.2].

CELDA ELECTROQUIMICA

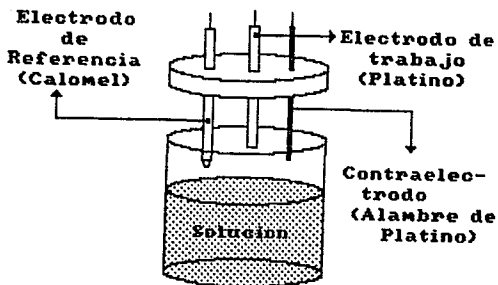


Fig 13.3).

ELECTRODO DE REFERENCIA

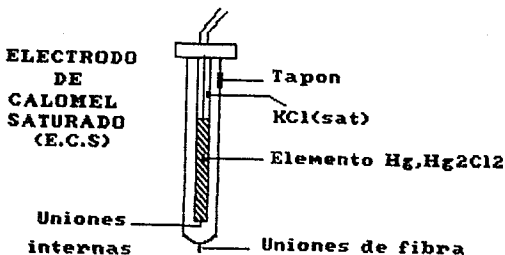


Fig 13.4).

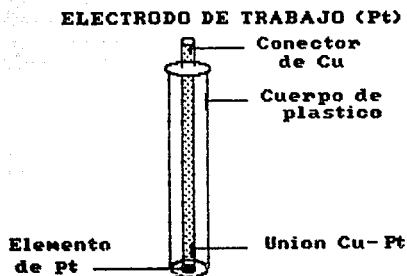


Fig 13.51.

CONTRAELECTRODO

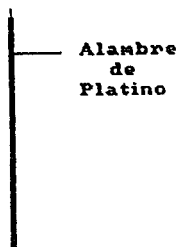


Fig 13.61.

CAPITULO 4 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

La obtención de los *cronoamperogramas* se inició trabajando con las disoluciones de electrolito soporte y después se procedió a trabajar con las disoluciones que contenían las especies electroactivas.

El primer *cronoamperograma* obtenido corresponde al electrolito soporte KCl y HClO_4 (1.0 M) y el intervalo tiene como límite inferior (-0.1 V) y como límite superior (0.8 V) utilizando como electrodo de referencia el electrodo de calomel, cuyo potencial con respecto al electrodo de hidrógeno es (0.24 V).

Todos los potenciales a que se hace referencia en adelante son con respecto al electrodo de calomel saturado (E.S.C.).

Se obtuvieron cinco *cronoamperogramas* bajo estas condiciones, a los siguientes intervalos de tiempo de aplicación del potencial (5, 10, 20, 50, y 100 s.) para cada uno de los electrolitos soporte.

Como los electrolitos soporte no contienen especies electroactivas, se espera que haya un registro de respuesta de corriente muy pequeño, a continuación se presentan los *cronoamperogramas* descritos anteriormente.

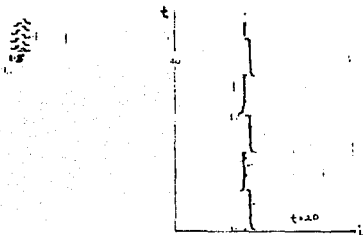
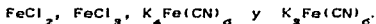


Fig (4.11).- CRONOAMPEROGRAMA DE ELECTROLITO SOPORTE KCl 1.0 M.

Utilizando el mismo electrolito soporte KCl (1.0 M) se hicieron otras series de *cronoamperogramas* a los siguientes intervalos de potencial; límite inferior (-0.6 V) y como límite superior (+0.8 V) los tiempos de aplicación del potencial fueron; (5,10,20,50 y 100 s.). Obteniéndose al igual que el caso anterior, un registro de corriente muy pequeño.

Debido a que los *cronoamperogramas* que se obtienen no varían en su forma, es decir todos nos dan un pico de corriente anódica y un pico de corriente catódica, sólo que de diferente magnitud, dependiendo de la concentración de la especie que se este estudiando. Por ésta razón, no se presentan todos los *cronoamperogramas* obtenidos ya que serían muy repetitivos y únicamente se presenta el análisis de los mismos.

Como pudimos observar, el intervalo de potencial aplicado en las dos series de *cronoamperogramas*, es diferente, debido a que éste electrolito soporte, KCl (1 M.), se utilizó en la preparación de las siguientes disoluciones:



Ahora utilizando otro electrolito soporte (HClO_4 , 1.0 M) se obtuvieron otra serie de *cronoamperogramas* con el siguiente intervalo de aplicación del potencial, límite inferior (-0.2 V) y límite superior (+ 0.75 V). El tiempo de aplicación del potencial fué; (2,5, 10, y 20)s. A continuación se presenta el análisis de estos *cronoamperogramas* para el HClO_4 .

Una vez obtenidos los *cronoamperogramas* con electrolito soporte, es posible observar, que la respuesta de corriente es muy pequeña comparada con las especies a estudiar, por lo tanto esperaremos que no interfieran en las determinaciones a realizar.

Continuando con la técnica, se procedió a obtener los *cronoamperogramas* para las disoluciones que contenían las especies electroactivas.

Tales *cronoamperogramas* se obtuvieron para cada uno de los intervalos de de tiempo de aplicación del potencial determinados previamente como óptimos.

Se obtuvieron *cronoamperogramas* bajo estas condiciones para

la especie FeCl_2 .

Para analizar el cronoamperograma correspondiente, se mide el valor del pico de corriente y se representa gráficamente $t^{1/2}$ vs $it^{1/2}$. Para el caso de FeCl_2 se obtuvo la recta representada en la gráfica 1.

La cual cumple con la ecuación de Cottrell.

$$D^{1/2} = \frac{(it^{1/2})_{t=0} \pi^{1/2}}{n \text{ FAC}}$$
 . Encontrando el valor de la ordenada al origen ($it^{1/2}$ cuando $t=0$) y sustituyendo en la ec. de Cottrell se puede calcular el valor experimental del coeficiente de difusión.

A continuación se muestran los resultados obtenidos y las gráficas correspondientes para cada una de las especies electroactivas.

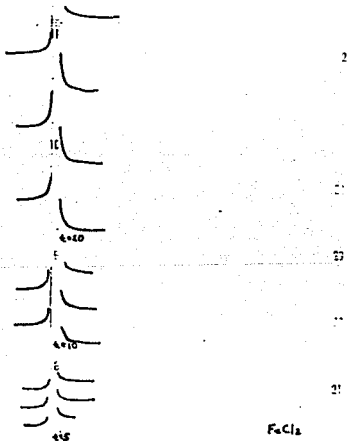


Fig [4.2].- CRONOAMPEROGRAMA DE LA ESPECIE FeCl_2 .

AL COMPARAR ESTE CRONOAMPEROGRAMA CON EL DE ELECTROLITO SOPORTE, PODEMOS OBSERVAR QUE TIENEN LA MISMA FORMA, LA UNICA DIFERENCIA ES LA RESPUESTA DE INTENSIDAD DE CORRIENTE.

TABLA 3

FeCl₂ 0.025 M en KCl 1.0 M intervalo de aplicacion de potencial (-0.1 a 0.8) v

tiempo de aplicacion de potencial	$i^*(\mu\text{A})$	$i(\text{mA})$	$\bar{i}^*(\mu\text{A})$	D exp $\times 10^{-5}$ (cm ² /s)	a =	b =	r =
5	2.23	0.30	0.67	5.6	-0.3202	0.4299	0.9998
10	3.16	0.32	1.01				
20	4.47	0.36	1.61				
50	7.07	0.38	2.69				
100	10.00	0.40	4.00				
5	2.23	0.27	0.60	7.16	-0.3621	0.4352	1.0000
10	3.16	0.32	1.01				
20	4.47	0.36	1.61				
50	7.07	0.38	2.69				
100	10.00	0.40	4.00				
5	2.23	0.30	0.67	5.6	-0.3202	0.4299	0.9998
10	3.16	0.32	1.01				
20	4.47	0.36	1.61				
50	7.07	0.38	2.69				
100	10.00	0.40	4.00				

D.S. = 9.0E-6

med. = 6.12E-5

GRAFICA # 1

FeCl₂ 0.025 M en KCl 1.0 M

Int. aplicacion potencial (-0.1 a 0.8)v

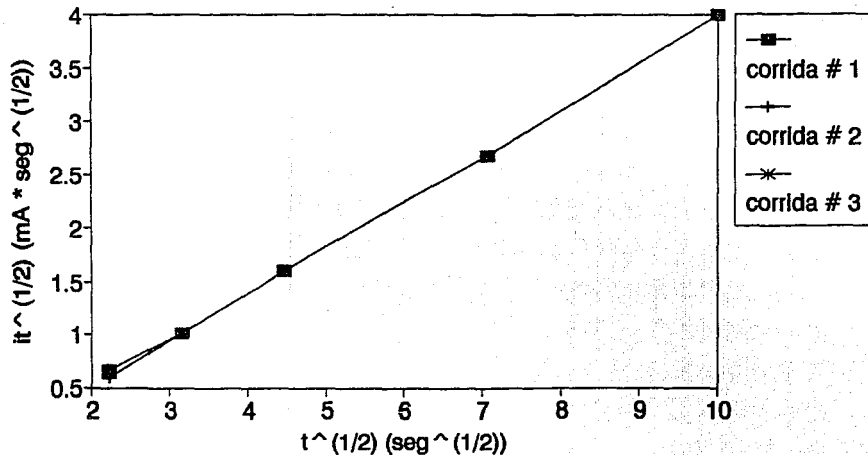


TABLA 4

FeCl₃ 0.01 M en KCl 1.0 M intervalo de aplicacion de potencial (-0.1 a 0.8) v

tiempo de aplicacion de potencial	$i^-(\%)$	$i^-(mA)$	$i^+(\%)$	$D \text{ exp} \cdot 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$		
5	2.23	0.70	1.56			
10	3.16	0.68	2.15		a =	-0.1285
20	4.47	0.68	3.04	5.64	b =	0.6423
50	7.07	0.66	4.67		r =	0.9998
5	2.23	0.68	1.52			
10	3.16	0.66	2.09		a =	-0.1158
20	4.47	0.64	2.86	4.58	b =	0.6215
50	7.07	0.64	4.52		r =	0.9998
5	2.23	0.70	1.56			
10	3.16	0.68	2.15		a =	-0.1163
20	4.47	0.66	2.95	4.62	b =	0.6414
50	7.07	0.66	4.67		r =	0.9998

D.S. = 6.0E-3

med. = 4.94E-5

GRAFICA # 2

FeCl₃ 0.01 M en KCl 1.0 M

Int. aplicación potencial (-0.1 a 0.8)v

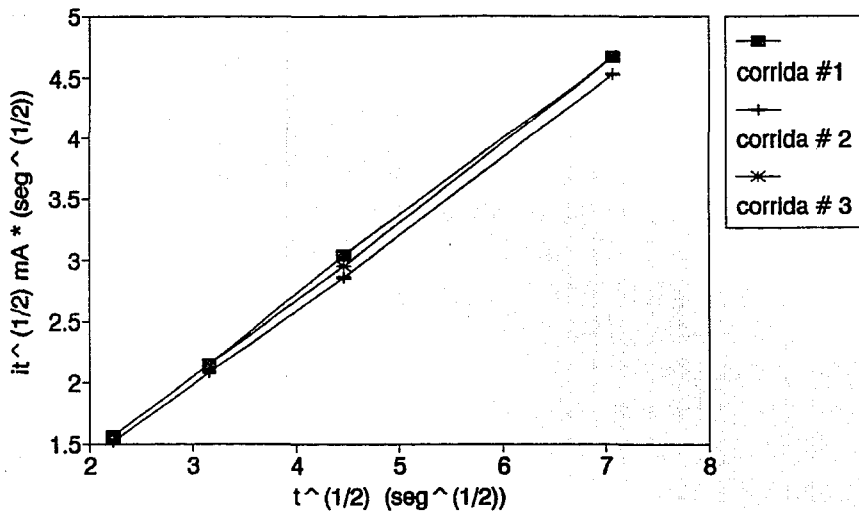


TABLA 5

K₄Fe(CN)₆ 0.01008 M en KCl 1.0 M intervalo de aplicacion de potencial (-0.6 a 0.65) v

tiempo de aplicacion de potencial	I ¹ (%)	i(mA)	I ² (%)	D exp *10 ⁻⁵ (cm ² /s)	a =	b =	r =
20	4.47	1.26	5.63		-0.1056		
50	7.07	1.26	8.91	3.75	1.2800		
100	10.00	1.27	12.70		0.9999		
20	4.47	1.26	5.63		-0.0922		
50	7.07	1.26	8.91	2.86	1.2420		
100	10.00	1.25	12.50		0.9999		
20	4.47	1.26	5.63		-0.1056		
50	7.07	1.26	8.91	3.75	1.2800		
100	10.00	1.27	12.70		0.9999		

D.S. = 5.48E-6

med. = 3.45E-5

GRAFICA # 3

K₄Fe(CN)₆ 0.01008 M en KCl 1.0 M

Int aplicación potencial (-0.6 a 0.65)v

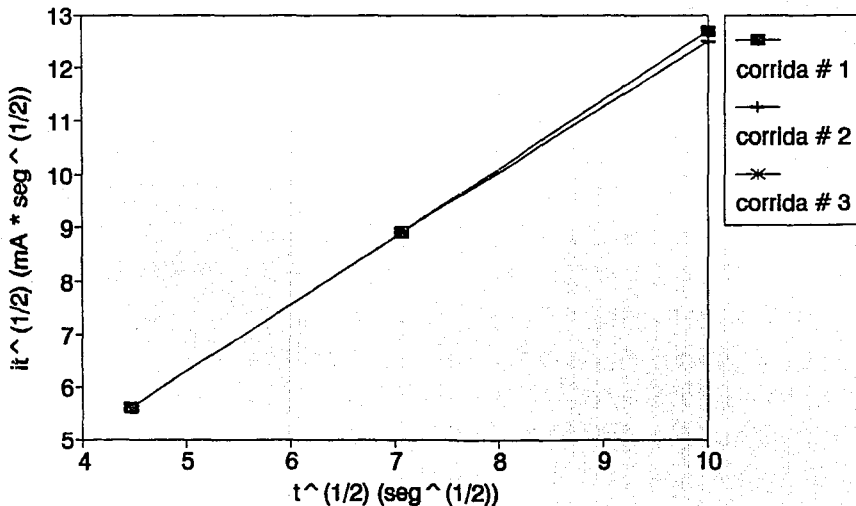


TABLA 6

K₃Fe(CN)₆ 0.007 M en KCl 1.0 M intervalo de aplicacion de potencial (-0.6 a 0.65) v

tiempo de aplicacion de potencial	$i^{\sim}(\mu\text{A})$	$i(\text{mA})$	$it^{\sim}(\mu\text{C})$	D exp $\cdot 10^{-5}$ (cm ² /s)	a =	b =	r =
20	4.47	0.37	1.65	5.07	-0.0853	0.3528	0.9998
50	7.07	0.37	2.62				
100	10.00	0.36	3.60				
20	4.47	0.37	1.65	5.07	-0.0853	0.3528	0.9998
50	7.07	0.37	2.62				
100	10.00	0.36	3.60				
20	4.47	0.37	1.65	5.07	-0.0853	0.3528	0.9998
50	7.07	0.37	2.62				
100	10.00	0.36	3.60				

D.S. = 5.48E-6

med. = 3.45E-5

GRAFICA # 4

K₃Fe(CN)₆ 0.007 M en KCl 1.0 M

Int aplicación potencial (-0.6 a 0.65)v

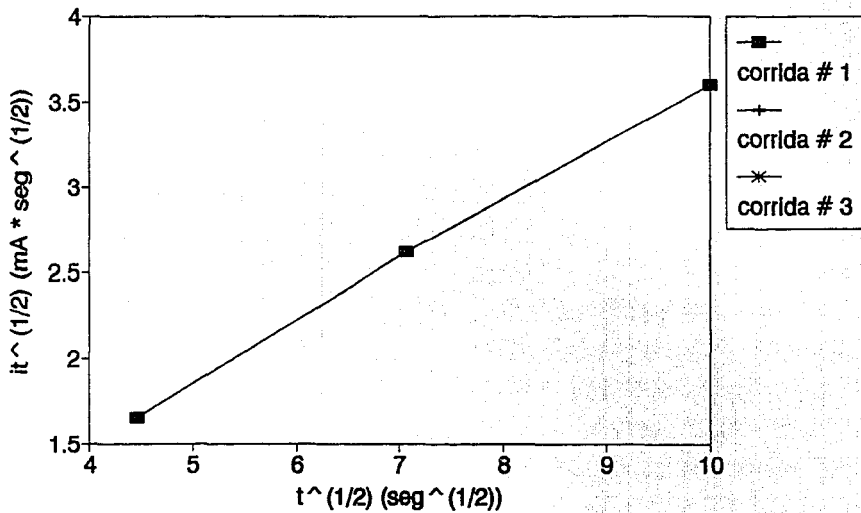


TABLA 7

C6H6O2 0.01058 M en HClO4 1.0 M intervalo de aplicacion de potencial (-0.2 a 0.75) v

tiempo de aplicacion de potencial	i^* (%)	i (mA)	it^* (μ)	D exp $\cdot 10^{-5}$ (cm ² /s)	a =	b =	r =
2	1.41	0.12	0.17	5.52	-0.0850	0.0616	0.9990
5	2.23	0.10	0.22				
10	3.16	0.09	0.28				
2	1.41	0.12	0.17	5.52	-0.0850	0.0616	0.9990
5	2.23	0.10	0.22				
10	3.16	0.09	0.28				
2	1.41	0.12	0.17	5.52	-0.0850	0.0616	0.9990
5	2.23	0.10	0.22				
10	3.16	0.09	0.28				

D.S. = 0.00

mod. = 5.52E-5

GRAFICA # 5

C6H6O2 0.01058 M en HClO4 1.0 M

Int aplicación potencial (-0.2 a 0.75)v

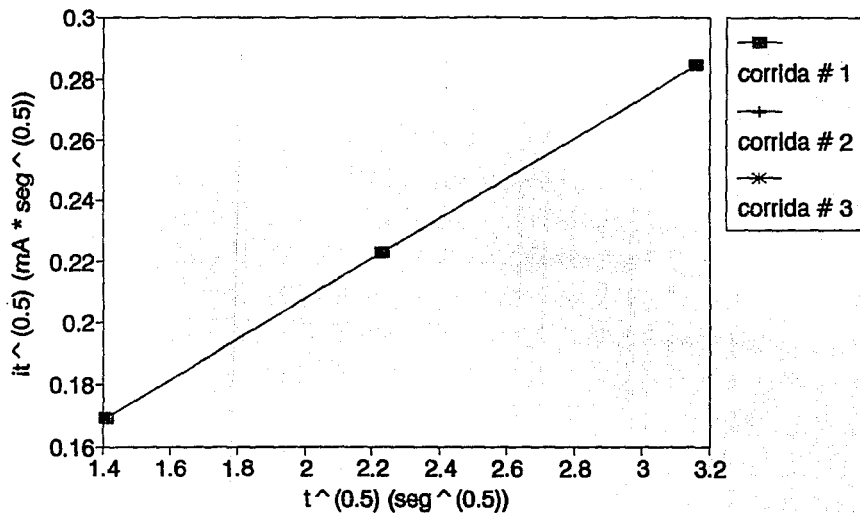


TABLA 8

En esta tabla se presentan los valores de COEFICIENTE DE DIFUSION encontrados experimentalmente para cada una de las especies electroactivas, así como los reportados en la literatura.

ESPECIE	D $\times 10^5$ EXPERIMENTAL ($\text{cm}^2/\text{s.}$)	D $\times 10^5$ REPORTADO ($\text{cm}^2/\text{s.}$)
FeCl ₂	6.20	6.69
FeCl ₃	4.94	5.19
K ₄ Fe(CN) ₆	3.45	6.66
K ₃ Fe(CN) ₆	5.07	----
C ₆ H ₆ O ₂	5.52	8.97

Los resultados de Coeficientes de Difusión obtenidos experimentalmente no son completamente comparables con los reportados en la literatura, ya que estos son a dilución infinita, y con el empleo de otro tipo de electrodo sin embargo podemos darnos cuenta que son muy parecidos, ya que son del mismo orden de magnitud.

ANALISIS DE RESULTADOS EN LO REFERENTE A DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION:

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta etapa, nos pudimos dar cuenta de que para cada especie electroactiva existe un intervalo de tiempo óptimo, de aplicación del doble escalón de potencial;

Para el caso de la especie FeCl₂ (GRAFICA 1) podemos observar que la especie sigue un comportamiento lineal en todo el intervalo de tiempo (5 a 100). y los resultados de las tres corridas son idénticos.

Para la especie FeCl₃ (GRAFICA 2) podemos observar al igual que en el caso anterior que se sigue un comportamiento lineal en todo el intervalo de tiempo de aplicación del potencial. (5 a 100)s.

Para $K_4Fe(CN)_6$ (GRAFICA 3) y $K_3Fe(CN)_6$ (GRAFICA 4) Se encontró que para tiempos de aplicación menores a 20 s. había desviaciones de una línea recta por lo cual no se cumplía la Ecuación de Cottrell para estos tiempos, sin embargo para valores mayores a éste si se seguía la linealidad, por lo tanto se determinó el siguiente intervalo de tiempo como óptimo para esta especie: (20 a 100 s).

Para la especie $C_6H_6O_2$ se encontró que para tiempos de aplicación mayores a 10 s. ocurrían desviaciones de una línea recta, y al obtener el cronoamperograma, se observaban muchas variaciones a tiempos mayores a 10 s. Esto se debe a que esta especie es muy inestable y se descompone rápidamente, por lo tanto su determinación de coeficiente de difusión debe ser a tiempos cortos y el intervalo óptimo encontrado es (2 a 10 s).

En general podemos decir que los resultados obtenidos mediante esta técnica "Cronoamperometría" son reproducibles, y además aunque no se llevaron a cabo en las mismas condiciones que los reportados en la literatura, los resultados obtenidos son del mismo orden de magnitud, por lo tanto podemos decir que la técnica es adecuada para determinar *Coefficientes de Difusión*, además es una técnica rápida, por lo cual es aplicable para el caso de sustancias electroactivas que se descompongan rápidamente. Estos resultados de Coeficiente de difusión obtenidos no pueden ser comparados con otros, ya que estos son función del Área y geometría del electrodo en este caso se utilizó un electrodo de platino de área 0.031416 cm^2 , y de acuerdo a la geometría del electrodo se consideró difusión lineal ref. (13).

RESULTADOS DE LA ETAPA DE SEGUIMIENTO DE UNA REACCION QUE TIENE UN MECANISMO TIPO (E.C.E) POR LA TECNICA DE CRONOAMPEROMETRIA:

El mecanismo a estudiar fue el de la reducción electroquímica de *O-Nitrofenol*. Se obtuvieron Cronoamperogramas aplicando un doble escalón de potencial, en la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos.

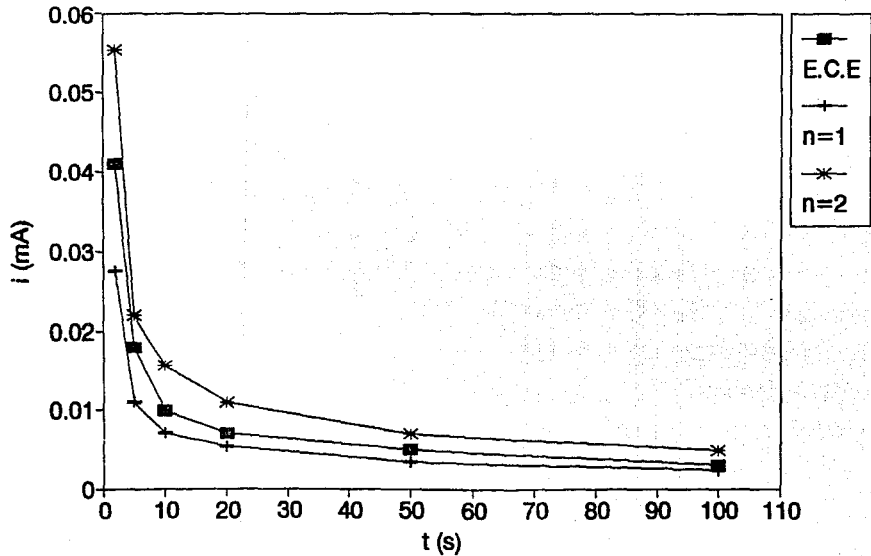
TABLA 9

Resultados Obtenidos:

t (s)	$t^{-1/2}$	i (mA)	i (n=1)	i (n=2)
2	0.7	0.0411	0.0276	0.0554
5	0.45	0.0180	0.0109	0.0219
10	0.32	0.0098	0.0070	0.0155
20	0.22	0.0070	0.0054	0.0109
50	0.14	0.0050	0.0034	0.0069
100	0.10	0.0030	0.0024	0.0046

A continuación se muestra la grafica de i vs t, donde n es el número de electrones intercambiados.

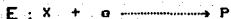
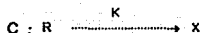
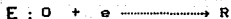
RESPUESTA CORRIENTE-TIEMPO



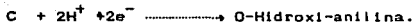
ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA ETAPA DE SEGUIMIENTO DE UNA REACCIÓN QUÍMICA CON UN MECANISMO E.C.E.

Esta etapa se hizo con la finalidad de probar la técnica en el seguimiento de una reacción tipo E.C.E. Apoyando la hipótesis de reducción del grupo nitro de la especie O-Nitrofenol a hidroxilamina.

Se propone un mecanismo E.C.E. el cual puede ser representado como <21>.



En nuestro caso específico, la reacción es la siguiente:



Como muestra la secuencia anterior, una reacción química es interpuesta entre dos reacciones de intercambio de electrones.

En la gráfica 6, la cual representa la respuesta corriente-tiempo, las líneas * y + muestran los cronoamperogramas hipotéticos para la reducción de O a R y para la reducción directa con $2e^-$ de O a P sin complicaciones cinéticas. La curva ■ muestra el cronoamperograma experimental el cual se apega a un mecanismo E.C.E., la corriente es intermedia entre $1e^-$ y $2e^-$ necesarios para la reducción.

De acuerdo al comportamiento de los resultados obtenidos, así como de una prueba de identificación del producto obtenido (Prueba de Hinsberg para aminas), podemos decir que sí se logró el seguimiento de la reacción mediante la técnica de cronoamperometría.

CAPITULO 5 CONCLUSIONES

De acuerdo al objetivo de este trabajo, podemos concluir lo siguiente;

La técnica *CRONOAMPEROMETRIA* es útil en la determinación de **COEFICIENTES DE DIFUSION** ya que se obtienen resultados muy confiables, además, es una técnica muy sencilla y rápida, por lo cual es útil para determinar coeficientes de difusión de especies que se descomponen rápidamente. Es muy importante tomar muy en cuenta lo siguiente:

- El área y geometría del electrodo, ya que los procesos de difusión están muy relacionados con éstos parámetros.
- El tiempo de aplicación del potencial, el cual debe ser determinado para cada una de las especies que se vayan a estudiar.

En lo referente al seguimiento de una reacción química;

Este trabajo propone un mecanismo de reducción electroquímica que no ha sido del todo comprobado con la experimentación realizada, para comprobarlo deberán hacerse identificaciones de los productos presentes en solución mediante técnicas como espectroscopia o cromatografía.

En lo que respecta a los resultados e interpretación de los mismos, A.C.Testa y W.H.Reinmuth <18> encontraron que la reducción de *O*-Nitrofenol se lleva a cabo de acuerdo al mecanismo propuesto por lo que sí se pudo realizar el seguimiento de la reacción, por *Cronoamperometria*.

En esta etapa del estudio, es también muy importante tomar en cuenta los parámetros mencionados anteriormente, y además, regular muy bien el pH de la reacción, ya que sólo así se obtienen buenos resultados.

Otra de las aplicaciones de esta técnica y que no se estudió en este trabajo es la de medidas de corrosión por *cronoamperometria* <29>.

Para finalizar, podríamos decir que el empleo de la técnica CRONDAMPERMETRIA abriría un campo más en el estudio de algunas especies, sobre todo de aquellas que por su rápida descomposición no es posible estudiar por otra técnica.

Además sería muy interesante continuar con este estudio en lo referente a medidas de corrosión, o bien aplicar esta técnica en el estudio de alguna especie en particular.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Allen J. Bard, L.R. Faulkner. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. Ed. John Wiley and Sons, N. Y. (1980).
- 2.- P. T. Kissinger, W. R Heineman. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. Ed. Marcel Dekker Inc. U.S.A. (1984).
- 3.- B. H. Vassos, G. W. Ewing. Electroquímica Analítica. Ed. Limusa México. (1987).
- 4.- J. M. Costa. Fundamentos de Electrónica. Ed. Alhambra España (1981).
- 5.- J. A. Plambeck. Electroanalytical Chemistry. Ed. A. Wiley Interscience Publication. U.S.A. (1982).
- 6.- P. H. Rieger. Electrochemistry. Ed. Prentice Hall Inc. U.S.A. (1987).
- 7.- Atkins Fisicoquímica. Ed. Fondo Educativo Interamericano. México (1985).
- 8.- Browning D.R. Métodos Electrométricos. Ed. Mc. Graw Hill Barcelona (1971).
- 9.- N. P. Bansal J. Chem 11, 1199 (1973).
- 10.- T. Joslin and D. Pletcher. J. Electroanal Chem. 49, 171 (1974).
- 11.- M. D. Hawley and S. W. Feldberg J. Phys. Chem. 70, 3459 (1966).

- 12.- J. R. Delmastro, Anal. Chem. 41,747 (1969).
- 13.- S. W. Feldberg "Digital Simulation a General Method for solving Electrochemical Diffusion Kinetic Problems" in A. J. Bard Electroanalytical Chemistry. vol 3, N.Y. (1969).
- 14.- D. J. Ligane Chronopotentiometry and Chronoamperometry with Unshield Planar electrodes. J. Electroanal Chem. 10284 (1965).
- 15.- H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff. J .Am. Chem. Soc. 61, 3344 (1939).
- 16.- D. E. Weisshaar, and D. E. Tallman."Comment on Determination of Diffusion.... Anal. Chem.(1983) 55, 382-383.
- 17.- R. V. Wandruszka, S. W. Orchard and A. Greff."Corrosion Measurements by Potential-step Chronoamperometry. Talanta, vol 32, No.4 pp307-311, (1985).
- 18.- A. C. Testa and W. H. Reinmuth. Anal. Chem., 83, 784 (1961).
- 19.- G. S. Alberts and I. Shain, Anal. Chem, 35, 1959 (1963).
- 20.- H. Ikeuchi, Y. Shiwa, H. Tsujimoto, M. Kakiyama, S. Takekawa, and G. P. Sato, J.Electroanal. Chem, 111, 287 (1980).
- 21.- Heineman and Kissinger, Laboratory Techniques Electroanalytical Chemistry, E.U.A. (1984).
- 22.- Yap, W. T, Doane, L. M, Anal. Chem (1982), 54, 1437.
- 23.- TALANTA, Vol 32. no 4 pp 307-311, (1985).