

109

*[Handwritten signature]*



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

FUNDAMENTOS DE VOLTAMETRIA  
CICLICA



FACULTAD DE QUÍMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

MIGUEL ANGEL PEREZ CARDENAS



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

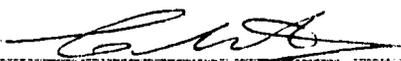
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. Miguel Saloma Terrazas  
VOCAL: Prof. Silvia Lilia Tejada Castañeda  
SECRETARIO: Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña  
1er. SUPLENTE: Prof. Joan Genesca Llongueras  
2do. SUPLENTE Prof. Aurora Angeles Ramos Mejia

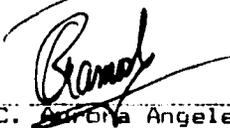
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO.  
FISICOQUIMICA DE SEMICONDUCTORES.  
LABORATORIO 223  
FACULTAD DE QUIMICA.

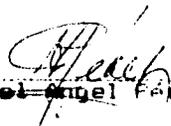
ASESOR DEL TEMA:

  
Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña

SUPERVISOR TECNICO:

  
M en C. Aurora Angeles Ramos Mejia

SUSTENTANTE:

  
Miguel Angel Pérez Cardenas

Con todo mi cariño:

A la Finfirinifa.  
por su apoyo, cariño y  
fortaleza en los momentos difíciles

A mis hermanos:  
Tere, Lety, Enrique, y Juan.  
Por todo lo que somos y  
por lo que siempre seremos.

A mi Mariana.  
Por la vida que estamos compartiendo juntos.

A Luzemmas  
Por el regalo de Fernanda

Al Dr. Mauricio y a las maestras Silvia y Aurora:  
Por su apoyo y su paciencia.

A toda las personas que han compartido  
su amistad conmigo.

Al Finfiriniño.  
Porque su recuerdo y compañía  
me motiva a continuar  
en la jornada.

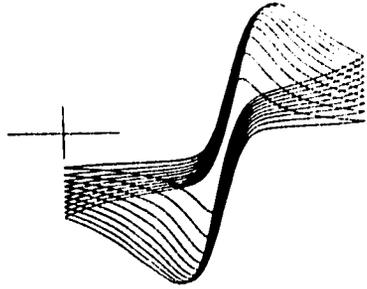
Si das pescado a un hombre hambriento,  
lo nutres durante una jornada.  
Si le enseñas a pescar,  
lo nutriras toda su vida.

Lao Tsé

	Pagina
I.. INDICE	I
II.. INTRODUCCION	1
III.. FUNDAMENTOS DE VOLTAMETRIA CICLICA	3
Complicaciones.	14
IV.. CORRIENTES DE PICO	16
V.. REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD	19
VI.. DERIVACION DE LA FUNCION CORRIENTE	22
VII.. CONSTANTE DE RAPIDEZ	25
VIII.. PICOS DE CORRIENTE Y REACCIONES QUIMICAS APAREJADAS	27
IX.. INSTRUMENTACION	34
X.. EL PAPEL DEL SISTEMA SOLVENTE-ELECTROLITO SOPORTE EN ELECTROQUIMICA	38
El papel del electrolito soporte.	39
XI.. ADSORCION	43

	Efecto de la adsorción de especies electroactivas en la respuesta electroquímica.	48
XII..	ELECTRODOS DE REFERENCIA	56
	Propiedades del electrodo de referencia "ideal"	56
	Electrodos de referencia para usarse en solución acuosa.	57
	El electrodo de hidrógeno.	57
	El electrodo de referencia de Ag/AgCl.	58
	El electrodo de Mercurio-Cloruro mercurioso (Calomel).	61
XIII..	ELECTRODOS DE TRABAJO	65
	Mercurio.	65
	Platino, oro y otros metales nobles.	66
	Carbón.	67
XIV..	PARTE EXPERIMENTAL	69
	Introducción.	69
	Parte I. Fundamentos de la Voltametría Cíclica.	71
	Parte II. El efecto de reacciones acopladas. Acetaminofén.	75
XV..	EQUIPO	77

XVI..	DISCUSIÓ. DE RESULTADOS	79
	Parte I. Fundamentos de la Voltametría Cíclica.	79
	Parte II. El efecto de reacciones acopladas. Acetaminofén.	97
XVII..	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	116
XVIII..	ANEXO I	120
	Solución amortiguadora de McIlvane.	
XIX..	ANEXO II	123
	Criterios de diagnóstico.	
XX..	ANEXO III	128
	Potenciales normales de electrodo (Semicelda).	
XXI..	BIBLIOGRAFIA	134



## **II.. Introducción**

Las técnicas electroquímicas en las que se impone el potencial sobre una celda, y la corriente resultante es medida, son categorizados generalmente como métodos voltamétricos.

Una gran variedad de estos métodos han sido desarrollados. Estos difieren entre sí, por la "forma" en la que el potencial es aplicado a la celda, por el tipo de electrodo empleado y por el estado en el que se encuentra la solución (ya sea agitada o no). Algunas características de las más comunes técnicas voltamétricas se han sumariado en la Tabla 1

Dentro de éstas, la voltametría cíclica (VC) es quizás la más versátil técnica electroanalítica para el estudio de especies electroactivas [1]. Su versatilidad, combinada con su facilidad de uso, ha resultado en un uso extensivo en campos tales como la química inorgánica, la química orgánica y la bioquímica. La VC es con frecuencia el primer experimento empleado en un estudio electroquímico de un compuesto, de un material biológico o de la superficie de un electrodo. La efectividad de la VC resulta de su capacidad para detectar rápidamente el comportamiento redox sobre un amplio intervalo de potencial. El voltamograma resultante es análogo a un espectro convencional que transmite información como una función de la energía de barrido.

Es de reconocerse que, a pesar del amplio uso que ha disfrutado la VC, esta técnica generalmente no es bien comprendida en comparación con otras técnicas instrumentales como la espectroscopía y la cromatografía. No es raro que los estudiantes que trabajan con esta técnica, lleguen a adquirir un

conocimiento incompleto de los conceptos básicos de ésta, así como de el porque de las formas de los voltamogramas [2].

Y es por ello, que este trabajo surge de esta necesidad, siendo su objetivo el recopilar y organizar la información más importante sobre esta técnica.

En este trabajo se enfrenta el objetivo a través de dos partes generales:

En la primera, se proporciona la información fundamental de la voltametría cíclica. Se refiere sobre parametros tales como los potenciales e intensidades de pico, la importancia del electrólito soporte, el efecto de la adsorción sobre la respuesta, el efecto de las reacciones químicas aparejadas, así como de los diversos tipos de electrodos de referencia y de trabajo empleados en esta técnica.

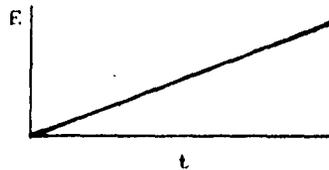
La segunda, corresponde a la parte experimental. En ella se demuestra de forma práctica la forma en que un voltamograma cíclico nos brinda la información más importante de el, y sobre todo, la forma en que esta debe de manipularse para obtener su máximo provecho. En esta parte también, se enfoca de manera experimental el caso de un sistema que posee reacciones químicas acopladas. En este caso se hace el análisis del comportamiento electroquímico del acetaminofén (N-acetil-p-aminofenol).

## Polarografía:

Normal o corriente directa

Señal de excitación:

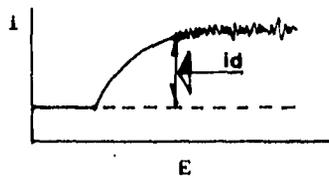
Potencial: Barrido de potencial lento (o de E constante)



Transferencia de masa:  
Difusión

Relación analítica de concentración:  
 $i_d \propto C$

Típica representación:

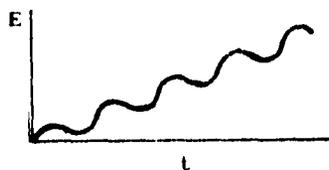


Ref: [11][47][48]

Corriente Alterna

Señal de excitación:

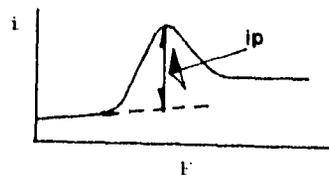
Potencial: Barrido lineal lento + onda sinusoidal de baja amplitud



Transferencia de masa:  
Difusión

Relación analítica de concentración:  
 $i_p \propto C$

Típica representación:



Ref: [49]

FALLA DE ORIGEN

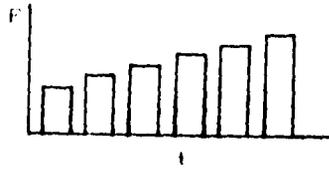
De pulso

Potencial: Pulsos cuadrados de voltaje con incremento de amplitud

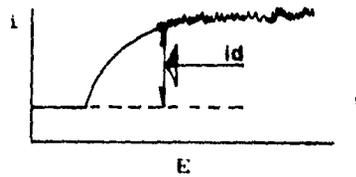
Transferencia de masa: Difusión

Relación analítica de concentración:  $i_d \propto C$

Señal de excitación:



Típica representación:



Ref: [1] [150]

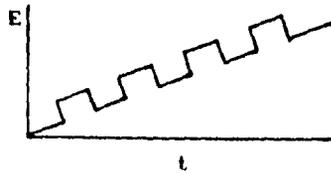
De pulso diferencial

Potencial: Pulsos cuadrados de voltaje con amplitud cte. + pendiente lineal.

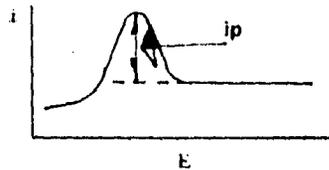
Transferencia de masa: Difusión

Relación analítica de concentración:  $i_p \propto C$

Señal de excitación:



Típica representación:



Ref: [1] [149]

FALLA DE ORIGEN

---

# Voltametría:

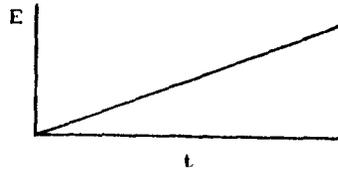
De barrido sencillo

Potencial: Barrido lineal de E

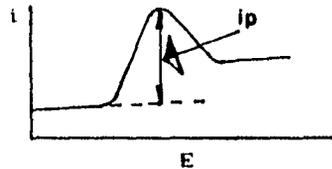
Transferencia de masa: Difusión

Relación analítica de concentración:  
 $i_p \propto C$

Señal de excitación:



Típica representación:



Ref: [1][11]

---

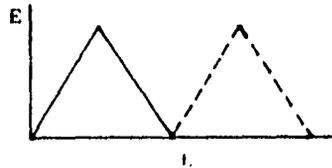
Cíclica

Potencial: Barrido triangular de E

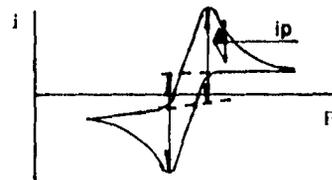
Transferencia de masa: Difusión

Relación analítica de concentración:  
 $i_p \propto C$

Señal de excitación:



Típica representación:



FALLA DE ORIGEN

---

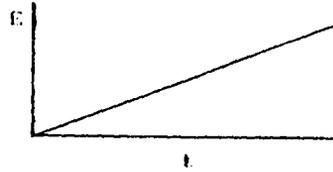
Hydrodinámica

Potencial: Barrido lineal  
de E. (o E cte.)

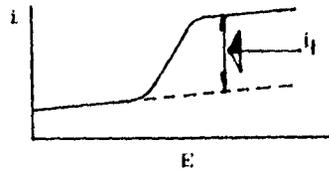
Transferencia de masa:  
Convección/Difusión

Relación analítica de  
concentración:  
 $i_L \propto C$

Señal de excitación:



Típica representación:



---

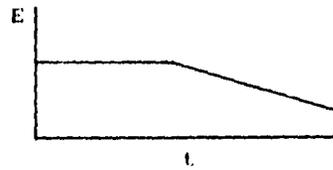
De barrido

Potencial: E cte. seguido  
de barrido lineal o -  
de barrido de pulso -  
diferencial

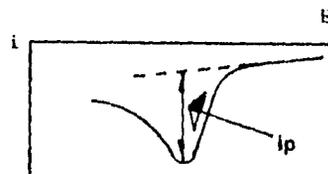
Transferencia de masa:  
Convección/Difusión

Relación analítica de  
concentración:  
 $i_p \propto C$

Señal de excitación:



Típica representación:



Ref:111111

---

---

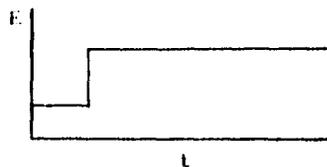
## Cronoamperometría:

Potencial: Escalón de E.

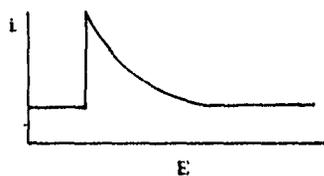
Transferencia de masa:  
Difusión

Relación analítica de  
concentración:  
 $i_L \propto C$

Señal de excitación:



Típica representación:



Ref: [51]

---

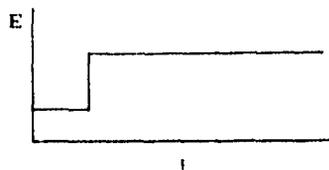
## Cronocoulometría:

Potencial: Escalón de E.

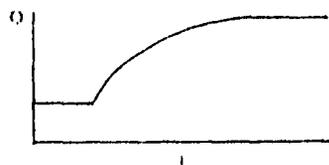
Transferencia de masa:  
Difusión

Relación analítica de  
concentración:  
 $Q \propto C$

Señal de excitación:



Típica representación:



---

FALLA DE ORIGEN

---

## Coulometría:

De potencial controlado

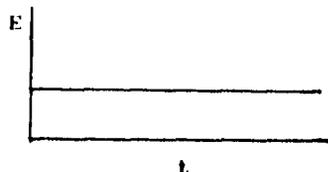
Potencial: E constante

Transferencia de masa:  
Convección/Difusión

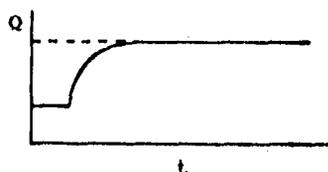
Relación analítica de  
concentración:

$$Q = \int_0^t i dt = nFVC$$

Señal de excitación:



Típica representación:



Ref: (11)(52)

---

## Electrogravimetría:

De potencial controlado

Potencial: E constante

Transferencia de masa:  
Convección/Difusión

Relación analítica de  
concentración:  
Peso  $\propto$  VC

Señal de excitación:



Típica representación:

Ninguna

Ref: (51)(52)

---

---

## Titulación Amperométrica

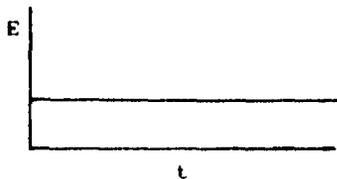
(uno o dos electrodos polarizados)

Potencial: E cte. + titulación adicional

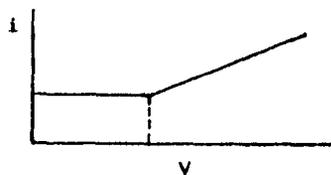
Transferencia de masa: Convección/Difusión

Relación analítica de concentración:  
Volumen de titulante a VC

Señal de excitación:



Típica representación:



Ref: [53][54]

---

---

# Titulación Amperométrica

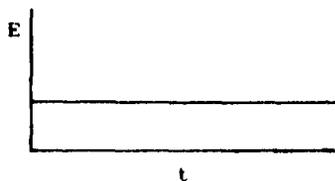
(uno o dos electrodos polarizados)

Potencial: E cte. + titulación adicional

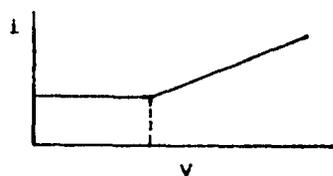
Transferencia de masa:  
Convección/Difusión

Relación analítica de concentración:  
Volumen de titulante  $\propto$  VC

Señal de excitación:

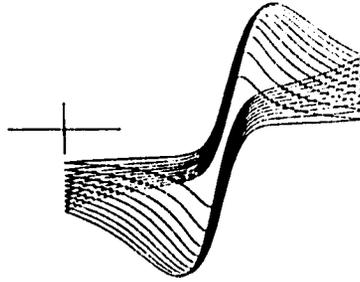


Típica representación:



Ref: 15311541

---



### **III.. Fundamentos de Voltamtria Cíclica**

La VC consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual esta sumergido en una solución y medir la corriente resultante [3][4]. El potencial del electrodo de trabajo es controlado contra un electrodo de referencia, por ejemplo un electrodo de calomel saturado (ECS) o uno de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). El potencial de control, el cual se aplica a través de estos dos electrodos, puede considerarse como una señal de excitación. La señal de excitación para la VC es un barrido de potencial lineal de forma de onda triangular (fig 1)

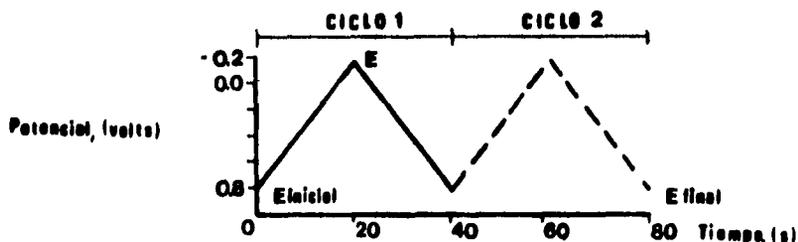


Fig 1. Típica señal de excitación para voltametría cíclica -onda triangular de potencial

Esta señal de excitación barre el potencial del electrodo entre dos valores, algunas veces llamados potenciales de desvío, (EA). En el caso mostrado en la figura 1, la señal de excitación consta de un primer barrido de potencial en dirección negativa, de +0.8 a -0.2v (contra el potencial del electrodo de referencia que se emplee), punto en el cual la dirección de barrido es invertida, haciendo un barrido de regreso al potencial inicial de +0.8v. La velocidad de barrido, reflejada en la pendiente, es de 50mV/s. Un segundo ciclo esta indicado por la línea punteada. Pueden hacerse ciclos sencillos o multiples.

Un voltamograma cíclico se obtiene midiendo la corriente del electrodo de trabajo durante el barrido de potencial. La corriente puede ser considerada como la señal de respuesta a la señal del potencial de barrido. El voltamograma muestra la corriente (eje vertical) contra el potencial (eje horizontal). Debido a que el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje horizontal puede ser también, considerado como el del tiempo [3].

Un típico voltamograma cíclico se muestra en la fig 2.

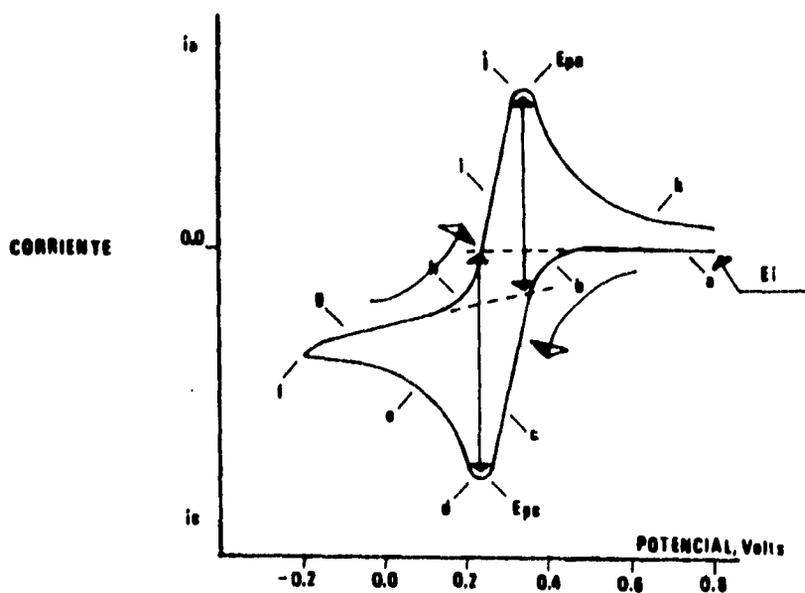
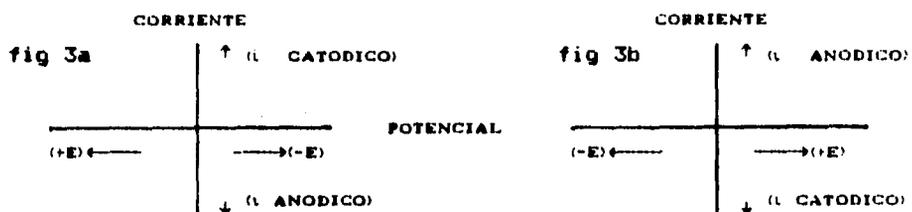


Fig 2. Típico voltamograma cíclico. Potencial inicial de 0.8V. Dirección negativa (catódica) con potencial de desvío  $E_A = 0.2V$

Cabe hacer la aclaración acerca de la forma en que están orientados los voltamogramas. Debido a que los polarogramas de polarografía dominan los libros y manuales concernientes a la electroquímica, es común ver la convención en la que se incrementan los potenciales negativos a la derecha del origen, y con las corrientes catódicas arriba del origen. (fig 3a) Por nuestra parte, nosotros consideraremos que los potenciales negativos se incrementan a la izquierda del origen y las corrientes catódicas abajo del origen. (fig 3b) [5]



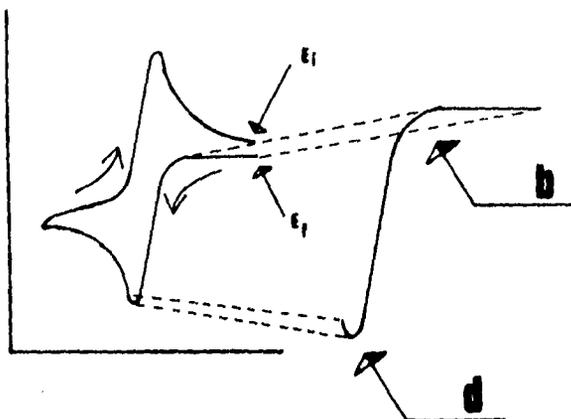
Convención en este trabajo.

El potencial de excitación usado para obtener el voltograma de la fig 2 está mostrado en la fig 1. Así, el eje vertical de la fig 1 es ahora el eje horizontal de la fig 2.

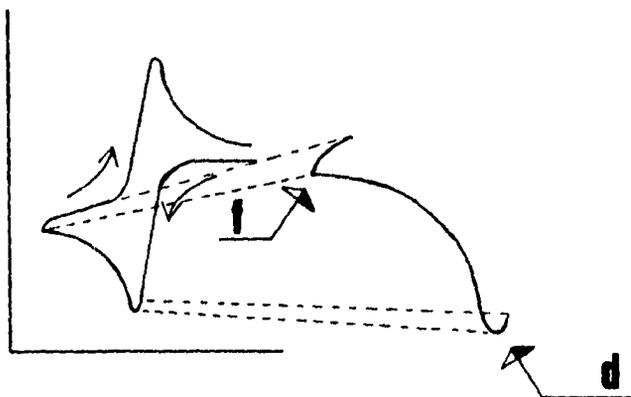
El potencial inicial ( $E_i$ ) de 0.8V aplicado en (a) es escogido evitando la electrólisis de la especie oxidada ( $O$ ), esto es, buscando un punto de corriente nula. El potencial es entonces explorado negativamente, barrido en la dirección inicial (forward scan), como es indicado por la flecha. Cuando el potencial es lo suficientemente negativo para reducir a  $O$ , la corriente catódica es indicada en (b) debido al proceso en el electrodo:



El potencial del electrodo es ahora lo suficientemente reductor para reducir a  $\Phi$ . La corriente catódica se incrementa rápidamente (b  $\rightarrow$  d) hasta que la concentración de  $\Phi$  en la superficie del electrodo es sustancialmente disminuida causando la corriente de pico (d).



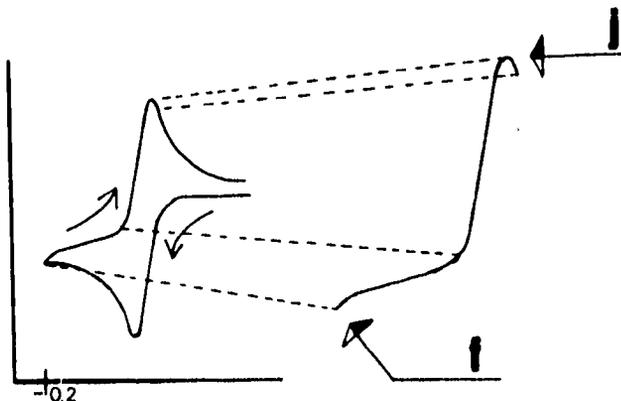
La corriente entonces decae (d  $\rightarrow$  f) cuando la solución que rodea el electrodo es agotada de  $\Phi$  debido a su conversión electrolytica hacia la especie R.



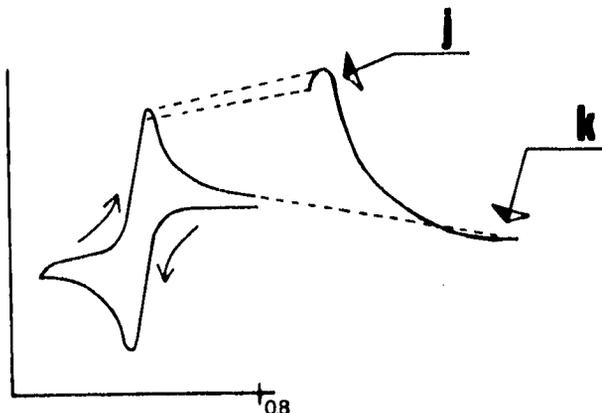
La dirección de barrido es cambiada a positivo en  $-0.20V$  (f) para el barrido en la dirección contraria (reverse scan). Entonces el potencial es lo suficientemente negativo para reducir a  $O$ , así la corriente catódica continúa uniforme aunque el potencial se examina ahora en la dirección positiva. Cuando el electrodo se hace lo suficientemente oxidante,  $R$ , el cual se ha estado acumulando cerca del electrodo, puede oxidarse a través del proceso en el electrodo:



Esto causa la corriente anódica (i  $\rightarrow$  k). La corriente anódica rápidamente se incrementa hasta que la concentración de  $R$  en la superficie disminuye, causando la corriente de pico (j).



Es entonces cuando decae (j → k) debido a que la solución alrededor del electrodo está agotada de R.



El primer ciclo está completo cuando el potencial llega a 0.8V. Ahora que el voltamograma cíclico fue obtenido, se observa que a cualquier potencial positivo de  $\pm 0.4V$  puede ser adecuado como potencial inicial en la reducción de  $\Phi$ , (punto de corriente nula). Este procedimiento evita electrólisis inadvertidas como resultado de aplicar el potencial inicial.

Expresado de manera simple, en el barrido en la dirección inicial, R es electroquímicamente generado a partir de  $\Phi$  y esto se indica por la corriente catódica. En el barrido en la dirección contraria, R es oxidado de nuevo a  $\Phi$  como se indica por la corriente anódica. Así, la VC es capaz de generar rápidamente un nuevo estado de oxidación durante el barrido en la dirección inicial y entonces probarlo en el barrido en la dirección contraria.

Esto puede entenderse considerando la ecuación de Nernst y el cambio en la concentración de la solución adyacente al

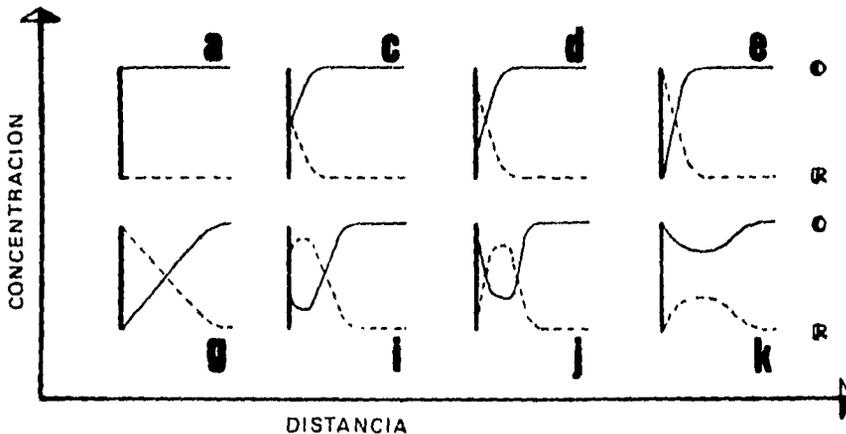
FALLA DE ORIGEN

electrodo durante la electrólisis. El potencial de la señal de excitación ejerce un control sobre la relación de O/R en la superficie del electrodo así descrita por la ecuación de Nernst para un sistema reversible:

$$E = E^{\circ}_{O,R} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[O]}{[R]} \quad (3.1)$$

donde  $E^{\circ}$  es el potencial formal de reducción del par. Un valor inicial de E suficiente más positivo que  $E^{\circ}$  mantiene la relación en la que O es predominante. Sin embargo, si E es explorado negativamente, la conversión de O a R por reducción es forzada para satisfacer la ecuación de Nernst. La relación logarítmica entre E y  $[O]/[R]$  es reflejada por una rápida relación de cambio en la región donde  $E = E^{\circ}$  ( $[O]/[R] = 1$ ), esto causa una dramática subida en la corriente catódica (b → d) durante el barrido en la dirección inicial.

La situación física en la solución adyacente al electrodo durante el barrido de potencial es ilustrado por los perfiles distancia-concentración (perfil C-x)[3]. Estos representan una ilustración gráfica de como la concentración (C) varía en función de la distancia (x) a la superficie del electrodo (fig 4)



FALLA DE ORIGEN

El perfil C-x (a) es para O y R en el potencial inicial. Nótese que la aplicación de E<sub>i</sub> no crea una alteración registrable en la concentración de O en la superficie del electrodo comparándola con el seno de la solución. Cuando el potencial es examinado en la dirección negativa, la concentración de O, en la superficie del electrodo, decae de acuerdo a una relación O/R que satisface la ecuación de Nernst para el potencial aplicado en cualquier instante en particular. Esto está ilustrado por los perfiles (c-e). Note que el perfil (c) en el que la concentración de O en la superficie del electrodo es exactamente igual a la concentración de R, corresponde a un E el cual es igual al potencial formal del electrodo (contra el electrodo de referencia) del par.

Los perfiles (e,g) corresponden a potenciales suficientemente negativos respecto a el potencial formal del electrodo por lo que la concentración O es efectivamente cero en la superficie del electrodo.

El comportamiento de la corriente durante el barrido de potencial puede ser entendido examinando detenidamente los perfiles C-x.

Consideremos ahora que el transporte de materiales dentro de la celda toma lugar siguiendo 3 modos:

Difusión	El movimiento macroscópico de los componentes de un sistema que procede de diferencias de concentración [6]
Migración	El movimiento de partículas cargadas dentro de un campo eléctrico.
Convección	El movimiento de material contenido dentro de un elemento de volumen hidrodinámico de solución. Puede ser natural o forzado.

En términos matemáticos, el flujo (transporte de masa) al electrodo es descrito (en una dimensión) por la ecuación de Nernst-Planck

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - \frac{zF}{RT} DC(x,t) \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} + C(x,t)V(x,t) \quad (3.2)$$

donde  $J$  es el flujo (mol/cms);  $D$  es el coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup>/s),  $C$  es la concentración,  $\phi$  es el potencial electrostático, y  $V_x$  es la velocidad hidrodinámica en términos simples.

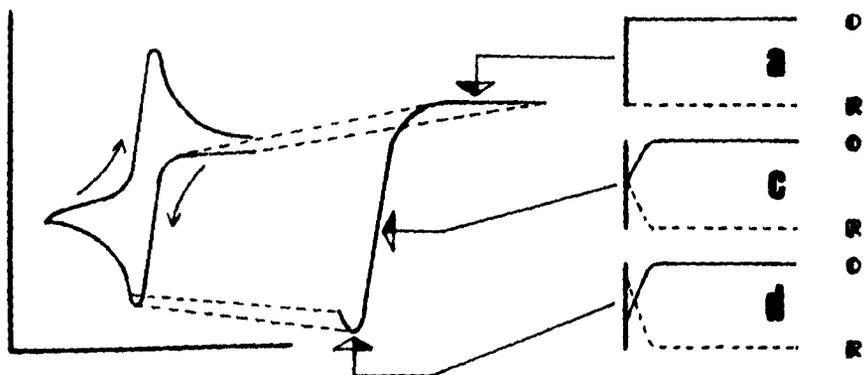
Si la corriente es controlada ya sea por el transporte de masa o por un proceso estacionario, está puede ser determinada por el flujo asociado con esta pendiente (perfiles C-x):

$$i(t) = nFAD \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (3.3)$$

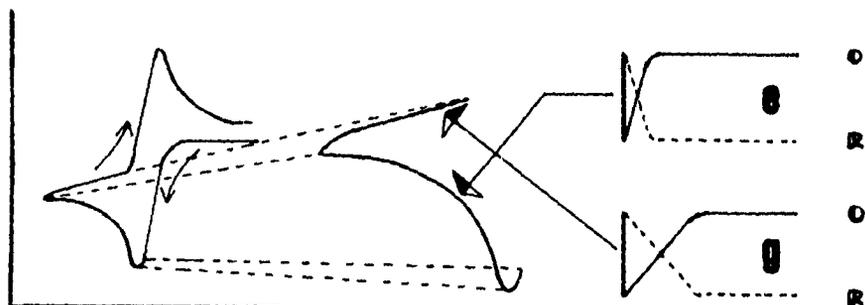
Donde  $n$  es el número de electrones (faraday/mol),  $A$  es el área del electrodo y  $F=96500\text{C/faraday}$  ( $F$  es la carga por cada mol de electrones). Esto es válido si únicamente la difusión contribuye al flujo en la superficie del electrodo. Por ejemplo, si deseamos eliminar el transporte convectivo únicamente mantenemos sin agitar la solución, y aun cuando se agite, las desviaciones producidas en la ecuación son mínimas por lo que la ecuación sigue siendo válida. El eliminar el transporte migracional es más difícil pero igualmente posible. Si adicionamos a la solución una sal inerte la cual tenga material iónico el cual reaccione al electrodo polarizado, el campo eléctrico del electrodo es disipado sobre todos los iones de la solución y no solamente en el material electroactivo. Así, la adición de electrólito soporte elimina el modo migracional del transporte de masa para el

masa para el material electroactivo presente.

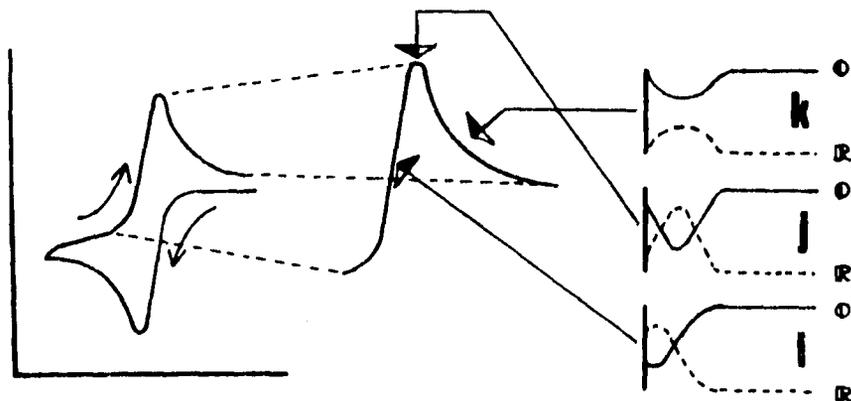
Así, la corriente observada a un potencial particular para el voltamograma (fig 2) puede ser explicado por la pendiente del perfil C-x correspondiente. La pendiente del perfil (a) es cero y la corriente es despreciable a ese potencial. En un potencial en el que es examinado dentro de un rango negativo,  $(\partial C/\partial x)_{x=0}$  se incrementa en los perfiles (c-d), y la corriente catódica en la fig 2 se incrementa correspondientemente.



Sin embargo, cuando el perfil (d) es alcanzado,  $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ , disminuye como es mostrado en los perfiles (e) y (g) debido al agotamiento de O cerca del electrodo. Correspondientemente, la corriente entonces cae.



Durante el barrido negativo, en la que  $O$  es reducido a  $R$ , el agotamiento de  $O$  en la vecindad del electrodo es acompañado por una acumulación de  $R$ . Esto puede ser visto por los perfiles C-x para  $R$ . Después de que la dirección del potencial de barrido es desviada en  $-0.20V$  a barridos positivos, la reducción continúa hasta que el potencial aplicado se hace suficiente positivo para causar la oxidación del  $R$  acumulado. La oxidación de  $R$  es señalada por la aparición de la corriente anódica. Una vez más, la corriente se incrementa positivamente hasta que la concentración de  $R$  se agota en el electrodo. En este punto la corriente llega a su punto máximo y entonces empieza a decrecer.



De esta forma, el fenómeno físico que causa una corriente de pico durante el ciclo de reducción también causa una corriente de pico durante el ciclo de oxidación. Esto puede ser visto comparando los perfiles C-x para ambos barridos.

Los parámetros importantes de un voltamograma cíclico son las magnitudes de la corriente de pico anódico ( $i_{pa}$ ), la corriente de pico catódico ( $i_{pc}$ ), el potencial del pico anódico ( $E_{pa}$ ), el potencial del pico catódico ( $E_{pc}$ ) y la separación entre

parámetros están indicados en la fig 2. Un método de medir  $i_p$  envuelve la extrapolación de una línea de base mostrado también en la fig 2. El establecimiento de una línea de base correcta es esencial para una adecuada medición de la corriente de pico. (Ver capítulo IV) Esto no es fácil siempre, particularmente para sistemas más complicados (por ejemplo, sistemas que posean reacciones químicas acopladas) (Ver capítulo V)

### 3.1 Complicaciones

Puede suceder que en la naturaleza de los procesos de transferencia de carga en el electrodo, pueden limitar ó por lo menos complicar el uso de la voltametría cíclica como una herramienta de diagnóstico. Básicamente, son tres los problemas asociados con la presencia de la transferencia de carga [7].

Primero, la ecuación de Nernst, basada en consideraciones termodinámicas, se aplica rigurosamente a corriente cero. Las concentraciones en la superficie pueden no obedecer la ecuación de Nernst si existe un flujo neto de corriente. La reacción en el electrodo se dice entonces que es "irreversible" en un sentido electroquímico, el cual es análogo a un proceso termodinámicamente irreversible. Esto es, el máximo trabajo útil involucrado en el proceso es menor que el decremento en la energía libre de Gibbs.

Segundo, La solución adyacente al electrodo, consistente de iones cargados (electrólito soporte) y moléculas dipolares de solvente, las cuales pueden orientarse y distribuirse alrededor del electrodo en respuesta al potencial y al campo eléctrico resultante. Dado que esas especies no están descargadas (oxidadas o reducidas) por el electrodo, aparece una carga eléctrica neta

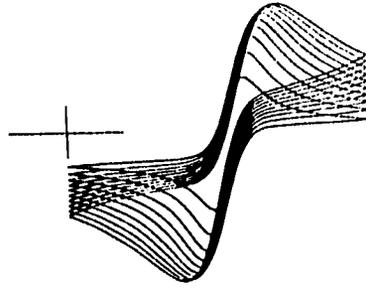
FALLA DE ORIGEN

en el lado de la solución de la interfase electrodo-solución, que es exactamente igual a la carga del electrodo pero de signo opuesto. Esta interfase electrificada actúa como una capacitancia dependiente del potencial, la cual acumulará carga en respuesta a la variación del potencial aplicado a lo largo de la experimentación.

Una corriente que no depende de la electrólisis de especies electroactivas fluye a cargar esta capacitancia. Hay otros ejemplos de tales corrientes las cuales se les denomina como *no farádicas*.

Tercero, los reactivos ó los productos de la reacción de transferencia de carga (farádica) pueden adsorberse en el electrodo. Estas especies adsorbidas evitan los procesos de difusión, generando grandes corrientes que fluyen durante poco tiempo. Las especies adsorbidas son termodinámicamente diferentes a las especies libres (en solución), causando un corrimiento en el potencial correspondiente al máximo de corriente en el voltamograma cíclico. Además, la capa adsorbida tiene propiedades tanto resistivas (ya que obstaculiza el flujo normal de corriente de las especies difundidas), como capacitiva (actuando como un dieléctrico de la interfase cargada)

Las complicaciones que pueden presentarse por los efectos cinéticos y electroquímicos pueden causar que un voltamograma sea virtualmente ininteligible



#### **IV..Corrientes de pico**

Se considera que la medición de la corriente de pico es fácil para el barrido en la dirección inicial. La línea de base para esta puede ser obtenida grabando la corriente de fondo.[4]

Esta corriente de fondo esta compuesta por: corrientes residuales, oxidación o reducción de material electroactivo, (por ejemplo, oxígeno disuelto, el solvente o el mismo electrodo), y por corrientes de carga, corrientes no farádicas requeridas para cargar el electrodo a un potencial dado (con un comportamiento similar al de un capacitor).[1]

La corriente de pico debe medirse de tal manera que no incluya la corriente de fondo. Una técnica común es extrapolar la línea de base de la corriente que precede la corriente farádica y medir  $i_p$  por diferencia. Otra alternativa es obtener un barrido del electrólito soporte bajo las mismas condiciones (misma velocidad, mismo pretratamiento superficial, etc). Aquí  $i_p$  es tomado como la diferencia entre la corriente de pico (medida desde corriente cero) y la corriente de fondo, todo esto a un potencial dado.

La corriente debida al cargar el electrodo a un potencial dado es directamente proporcional a la velocidad de barrido:

$$i_c = C \frac{dE}{dt} = AC_d v \quad (4.1)$$

donde  $i_c$  es la corriente de carga, A es el área del electrodo

(cm<sup>2</sup>) y C<sub>d</sub> es la capacitancia de la doble capa por centímetro cuadrado. Consecuentemente, la corrección para este componente de la corriente de fondo se incrementa significativamente cuando la velocidad de barrido se incrementa. Es importante reconocer que C<sub>d</sub> es función del potencial y por lo tanto, i<sub>c</sub> es función tanto de E como de V. Además, C<sub>d</sub> no es necesariamente función de E, por lo que la extrapolación lineal, de la línea de base, sobre una larga distancia (potencial) puede producir un error significativo en la medida de i<sub>p</sub> [1]

Generalmente se acepta como primer acercamiento, el asumir que durante el proceso inicial su contribución a la corriente total continúa al decrecer con la raíz cuadrada del tiempo durante el barrido en la dirección contraria. La línea de base de la curva para el barrido de retorno puede ser obtenida al parar el barrido en la dirección inicial, en el potencial de desvío con el registrador barriendo a lo largo del eje x como función del tiempo. (fig.5a)

Un segundo acercamiento es, detener el barrido en un punto conveniente y tomar el potencial hasta que la corriente sea relativamente constante. La línea de base apropiada se muestra en la fig.5b

Una tercera aproximación, la cual se muestra en la figura 2, es la extrapolación gráfica de la línea de base. (fig 5c)

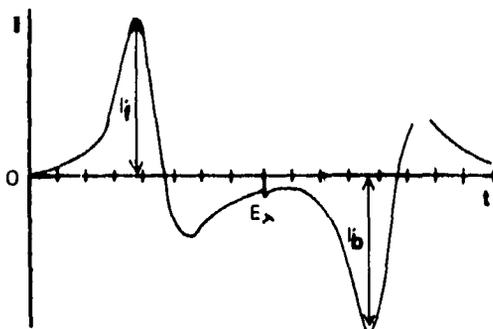
Hay ocasiones en que ninguno de estos métodos son convenientes. Nicholson [8] ha indicado que la relación de corrientes puede calcularse usando la siguiente ecuación empírica:

$$i_{pa}/i_{pc} = (i_{pa})_s/i_{pc} + 0.485(i'_s)_s/i_{pc} + 0.086 \quad (4.2)$$

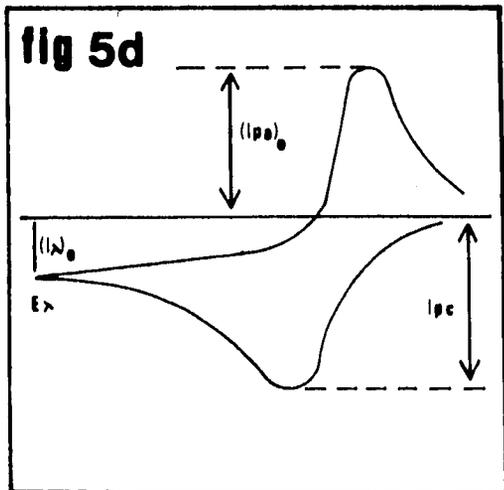
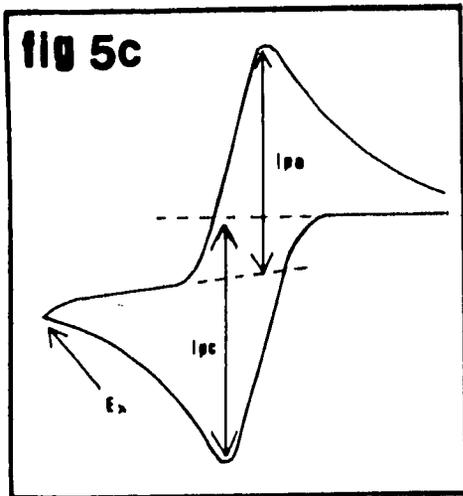
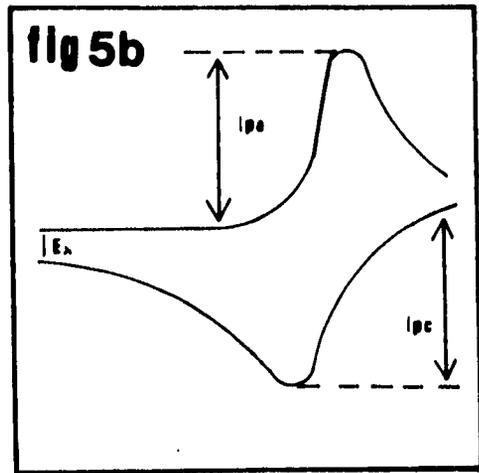
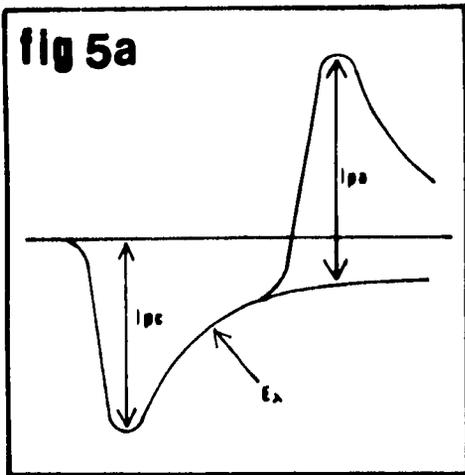
donde i<sub>pc</sub> es la corriente de pico para el barrido en la dirección

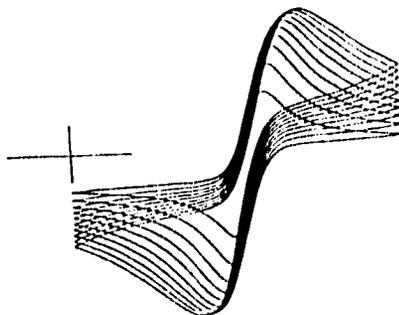
inicial, ( $i_0$ ) es la corriente absoluta del potencial de desvío, y ( $i_{pa}$ ) es la corriente de pico de retorno, no corregida, medida sobre el eje de la corriente. fig.5d.[4]

Algunos autores como Perone [57] resolvieron el problema de la línea de base empleando la primera derivada de la respuesta. La relación teórica para la voltametría cíclica derivativa solo tuvo aplicación hasta que Ahlberg y Parker [58] desarrollaron el método. La primera derivada para un voltamograma cíclico para la transferencia reversible de un electrón se muestra en la siguiente figura:



El voltamograma presenta como absisa el tiempo ( $\approx$  al potencial, E). La misma línea de base se toma para medir la intensidad de pico en la dirección inicial,  $I_p$ , así como para la dirección contraria,  $I_b$ . La relación de los dos picos derivativos,  $R' = I_p / I_b$ , tiene gran interés en estudios cinéticos.





## **V.. Reversibilidad e Irreversibilidad**

Es una práctica común el reportar el promedio de los potenciales de pico como el potencial formal de reducción para un par redox. Esta es una aproximación que es bastante precisa cuando el proceso de transferencia de electrones es reversible y el coeficiente de difusión para las formas oxidada y reducida es la misma. Si la reacción es reversible, entonces la separación entre los picos de potencial,  $\Delta E_p$ , puede ser cercana a  $59/n$  mV (a 25°C), y  $E_{p/2} - E_{pc} = 56.5/n$  mV. [9]

Por reversibilidad, se considera que la reacción es lo bastante rápida para mantener la concentración de las formas oxidada y reducida en equilibrio en la superficie del electrodo. La adecuada relación del equilibrio a un potencial dado está determinada por la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[O]}{[R]} \quad (3.1)$$

donde O es la forma oxidada y R la reducida.

Qué rapidez es lo bastante rápida?. Muchos sistemas "se ven" reversibles cuando el voltaje es examinado lentamente pero a barridos más rápidos el valor de  $\Delta E_p/n$  aparece mayor de  $59/n$  mV. Si el potencial del electrodo es forzado a variar desde su valor de equilibrio, los electrones deben de ser transportados entre el electrodo y la solución adyacente en un esfuerzo para reajustar las concentraciones de las varias especies oxidadas y reducidas, en nuevos valores dictados por el potencial aplicado.

Matsuda y Ayabe [10] encontraron que las desviaciones con

respecto a la reversibilidad se pueden considerar imperceptibles si el valor de  $k'$  (en cm/s) es mayor que el valor numérico de  $0.3V^{1/2}$  (donde  $V$  es la velocidad de barrido en volts/s)

Un par redox en el cual ambas especies intercambian electrones rápidamente con el electrodo de trabajo es llamado par electroquímicamente reversible. El potencial formal de reducción ( $E^{\circ'}$ ) para un par reversible esta centrado entre  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$

$$E^{\circ'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (5.1)$$

El número de electrones transferidos en la reacción del electrodo ( $n$ ) para un par reversible puede ser determinado de la separación entre los potenciales de picos:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \quad (5.2)$$

La corriente de pico para un sistema reversible esta descrito por la ecuación de Randles-Sevcik para un barrido en la dirección inicial para el primer ciclo:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 A(n^{3/2})C(DV)^{1/2} \quad (5.3)$$

Esta ecuación asume un electrodo planar, para electrodos esféricos (p.ej. de gota suspendida de mercurio) adquiere la forma:

$$i_p = i_{p(planar)} + (0.752 \times 10^5) \frac{n^2 D C V}{r} \quad (5.4)$$

donde  $i_p$  es la corriente de pico (A),  $n$  es el electrón estequiométrico,  $A$  es el área del electrodo ( $cm^2$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión ( $cm^2/s$ ),  $C$  es la concentración y  $V$  es la velocidad de barrido (V/s),  $r$  es el radio del electrodo. [11]

De acuerdo a esto,  $i_p$  se incrementa con  $(V^{1/2})$  y es directamente proporcional a la concentración. Esto es válido si el control es por difusión para lo cual se emplea como criterio el hecho de que  $i_p/V^{1/2}$  debe ser una constante [9][12]. En el caso de que el control sea por adsorción  $i_p/v$  debe ser una constante. (ver capítulo XI.. ADSORCIÓN)

La relación con la concentración es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en estudios del mecanismo del electrodo. Los valores de  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  puede ser idénticos para un par reversible (rápido) simple. Esto es,

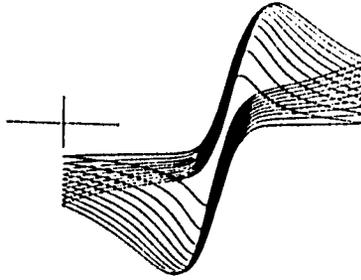
$$i_{pa}/i_{pc} = 1 \quad (5.5)$$

También, si la reacción es reversible, el grupo adimensional (la función corriente):

$$i_p/nFAC(DnFV/RT)^{1/2} = 0.466$$

Una reacción irreversible o cuasi-reversible da valores de la función corriente menores del 50%

La irreversibilidad en términos electroquímicos es causada por el intercambio lento de electrones de las especies activas con el electrodo de trabajo y viceversa. En este caso las ecuaciones anteriores no se aplican. Esta irreversibilidad está caracterizada por una separación de potenciales de pico mayor que la indicada por la ecuación (5.1)



## **VI.. Derivación de la función corriente**

VI DERIVACION DE LA FUNCION CORRIENTE

En voltametría cíclica, la función potencial-tiempo está dado (en dirección negativa) por:

$$E = \begin{cases} E = E_i - Vt & \text{para } 0 \leq t \leq t_s \\ E = E_i - 2Vt_s + Vt & \text{para } t \geq t_s \end{cases} \quad (6.1)$$

donde  $E_i$  es el potencial inicial,  $V$  es la velocidad de barrido en volts/s., y  $t_s$  es el tiempo en el que el barrido de potencial es cambiado. Generalmente la velocidad de barrido es la misma en ambas direcciones, pero no necesariamente. Barridos de potencial asimétrico han sido sugeridos por Savéant [13] para simplificar el análisis de esquemas cinéticos complejos.

Obteniendo una ecuación integral que relacione corriente, potencial y tiempo a partir de la ecuación de Nernst para transferencia de carga reversible, se tiene que:

$$\int_0^t \frac{id\tau}{nFC(nD(t-x))^{1/2}} = \frac{1}{1 + e^j} \quad (6.2)$$

donde  $j$  está dada en términos del potencial de media onda

$$j = \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \quad (6.3)$$

Debido a que nuestra meta es obtener una expresión de densidad de corriente como función del potencial únicamente, y no del tiempo, una transformación de variables es hecha empleando:

$$at = nF_0 t / RT \quad (6.4)$$

combinando (6.1), (6.3) y (6.4) tenemos:

$$j(at) = \begin{cases} \frac{nF}{RT} (E_2 - E_1 - z) - at & \text{para } 0 \leq t \leq t_1 \\ \frac{nF}{RT} (E_2 - E_1 - z) + at - 2at_1 & \text{para } t \geq t_1 \end{cases} \quad (6.5)$$

Haciendo el siguiente cambio de variables

$$\tau = z/a \quad (6.6)$$

y

$$x(at) = \frac{i}{nFC(\pi aD)^{1/2}} \quad (6.7)$$

nos da la siguiente expresión adimensional:

$$\int_0^{at} \frac{X(z) dz}{(at-z)^{1/2}} = \frac{1}{1 + e^{j(at)}} \quad (6.8)$$

La solución de esta ecuación genera valores de densidad de corriente en función del potencial, de acuerdo a:

$$i = nFC(\pi Da)^{1/2} X(at) \quad (6.9)$$

La ecuación (6.8) ha sido resuelta analíticamente [10], [14], pero su solución numérica es más aplicable a la experimentación en voltametría cíclica. Nicholson y Shain [15] han usado esta técnica para calcular  $X(at)$  con una precisión de  $\pm 0.001$  para un barrido sencillo como función del potencial.

La solución de la ecuación (6.9) para la corriente de pico en la dirección inicial de barrido, donde  $n^{1/2} X(at) =$

0.4463, esta dada por:

$$i_p = 2.69 \times 10^{-5} A (n^{3/2}) C (D)^{1/2} \quad (5.3)$$

que es la ecuación de Randles-Sevcik.

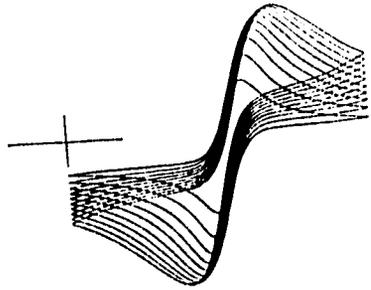
El potencial de pico es de  $-28.5/n$  mV de  $E_{1/2}$  ó

$$E_p = E_{1/2} - 28.5/n \text{ (mV)} \quad (6.10)$$

mientras que el potencial de medio pico:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 28.5/n \text{ (mV)} \quad (6.11)$$

donde ambas expresiones se refieren a la reducción, por lo que para oxidación es necesario cambiarles el signo.



## VII.. Constante de rapidez

Tomemos como ejemplo el voltamograma de la fig. 2. En él, el potencial es barrido en la dirección negativa y como respuesta la corriente baja y posteriormente sube de manera regular. La corriente depende de dos etapas, el movimiento del material electroactivo a la superficie y la reacción de transferencia de el o los electrones. La constante de rapidez en la transferencia del electrón para un proceso de reducción es función del potencial y puede ser descrito teóricamente como [4]:

$$k_f = k^0 \exp((- \alpha n F / RT) * (E - E^{\circ})) \quad (7.1)$$

donde  $k^0$  es la constante heterogénea de rapidez estandar de la transferencia del electrón (su valor es específico de la reacción particular entre el tipo de compuesto y la superficie del electrodo usado),  $n$  es el número de electrones transferidos por molécula,  $F$  es el Faraday,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura en K y  $E^{\circ}$  es el potencial formal de reducción. El término  $\alpha$  es conocido como coeficiente de transferencia. Este valor varía de cero a uno (usualmente 0.5) dependiendo de la forma de la energía libre superficial para los reactivos y los productos [4].

La dependencia exponencial de  $k_f$  con el potencial aplicado aumenta para los incrementos de corriente. Sin embargo, la electrólisis de los reactivos agota su concentración en la superficie del electrodo. Desde que el experimento es diseñado para un electrodo estacionario en una solución sin agitación, la difusión es el principal medio para el movimiento de reactivos a la superficie. Esta es un modo relativamente lento de transporte

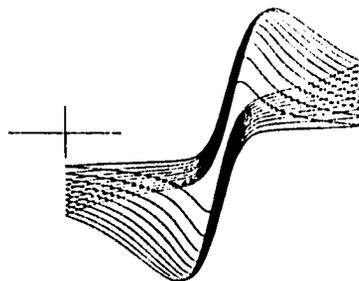
de masa que no puede mantener un perfil de concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo. Por lo tanto, la zona de agotamiento crece. En este sentido, la distancia promedio que las moléculas reactantes deben atravesar para alcanzar la superficie se incrementa. Consecuentemente, la rapidez en el transporte de materia decrece.

La dependencia en transporte de masa, y el hecho de que una rapidez finita para el proceso de transferencia del electrón en el proceso inverso es posible, previene la corriente de un incremento exponencial con el potencial.

Eventualmente, el paso del transporte de masa se hace determinante y la corriente alcanza un máximo. Mientras que el gradiente de concentración continúa decreciendo, la rapidez del transporte de materia continúa decreciendo causando que la corriente decaiga. Más allá de este punto, la corriente de pico es en realidad dependiente del tiempo e independiente del potencial aplicado. En esta región límite difusional la corriente es proporcional a  $t^{1/2}$  [4]

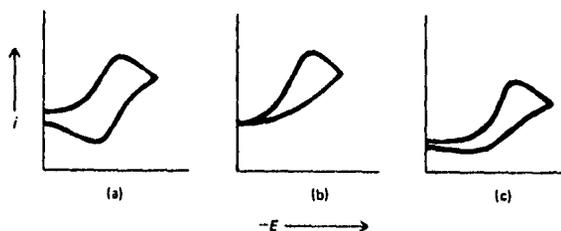
Una ventaja de la experimentación en voltametría cíclica es el hecho de que una concentración significativa de producto (en este caso, de la forma reducida) es generado cerca del electrodo en el barrido en la dirección inicial. Cuando la dirección del barrido es invertida, la forma reducida es oxidada de nuevo a su forma inicial. (siempre y cuando se trate de una transferencia reversible de electrones). La constante de rapidez de transferencia de electrones para el proceso inverso (oxidación) es controlada de manera similar por el potencial aplicado:

$$k_r = k^0 \exp \left( \frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E^0) \right) \quad (7.2)$$



**VIII.. Picos de corriente  
y Reacciones químicas acopladas**

El comportamiento de un voltamograma cíclico puede exhibir una gran variedad de formas. Formas altamente dependientes de la relativa rapidez de la transferencia de electrones, transporte de masa, y de cualquier reacción química que ocurra en la superficie del electrodo; esto permite deducir una gran cantidad de información de un proceso a partir de su voltamograma [59][60]:



Dado que el comportamiento representado por la figura a (fig. 2) ya se ha examinado, consideremos ahora las figuras b y c.

Supongamos que el proceso es totalmente irreversible (fig. b), por lo tanto:

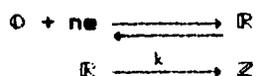


Observe en la fig. b la ausencia completa de alguna corriente anódica medible. Esto es consistente con una muy lenta velocidad de reoxidación de R por lo que se considera como evidencia de irreversibilidad.

Por otro lado, en el comportamiento mostrado en la figura c, el pico anódico se observa considerablemente disminuido en altura, comparándolo con el pico catódico. En los casos que

esto se observa, al aumentar la velocidad de barrido, la altura relativa del pico anódico se incrementa hasta una altura comparable a la del pico catódico. A muy lentas velocidades de barrido el pico anódico puede desaparecer completamente. (ver en capítulo XXV. DISCUSION DE RESULTADOS, Parte II: El efecto de las reacciones acopladas. Acetaminofén p.97)

Este comportamiento se asocia con una reacción química subsecuente a la transferencia electrónica:



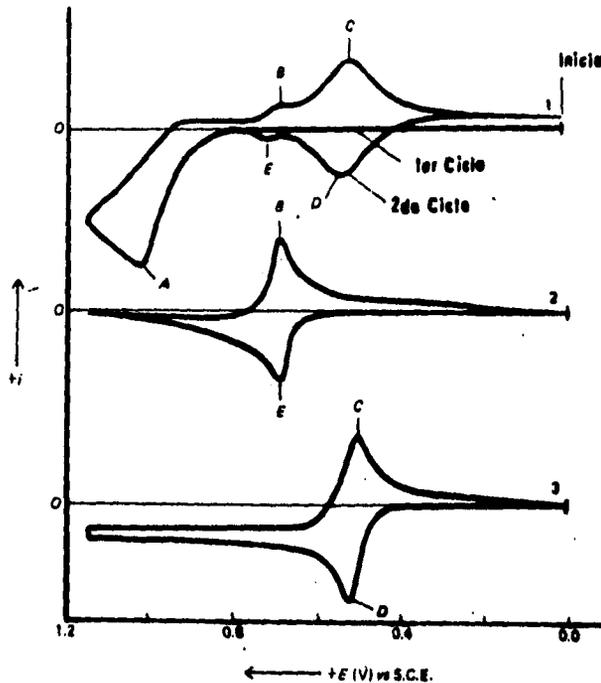
donde una fracción de R reacciona químicamente, por lo que no se encuentra disponible para su reoxidación durante el barrido en la dirección contraria. Si la velocidad es muy alta con respecto a k, muy poco R puede perderse en la subsecuente reacción química, y el voltamograma se asemeja al comportamiento reversible. Si la velocidad es muy baja con respecto a k, la reacción química puede ser dominante, antes de que el barrido sea invertido, y el proceso puede aparecer totalmente irreversible.

Debido a que k puede variar sobre un amplio rango, es importante el medir el voltamograma sobre un amplio rango de velocidades de barrido. De otra manera, la existencia de una reacción química acoplada puede no ser descubierta. Por supuesto que, si k es muy alta, la oxidación reversible de R puede no ser observable si se emplean altas velocidades de barrido. Si k es muy pequeña, los voltamogramas pueden aparecer reversibles a cualquier velocidad de barrido.

La examinación de un voltamograma para elucidar el comportamiento de una sustancia, va más allá de una simple caracterización de la reversibilidad del proceso de transferencia de electrones. Este hace posible el observar la formación y

decremento de los intermediarios reactivos, e incluso, el identificar sus intermediarios y/o productos.

Tomemos por ejemplo la oxidación electroquímica de la anilina, reportado por Bacon y Adams en 1968 [61].



Se observa un pico de oxidación bien definido a +1.0V. (vs. ECS), pero la ausencia del pico catódico correspondiente a +1.0V en el barrido en la dirección contraria, indica que la oxidación es irreversible. Cuando el barrido catódico continúa y regresa al potencial inicial, se observan dos nuevas ondas catódicas (b y c), y en un segundo ciclo anódico dos picos se observan (d y e). Los picos b, c, d y e deben de corresponder a especies que se forman en pasos subsiguientes a la oxidación de la anilina, ya que estos picos aparecen solo después de que el barrido de potencial alcanza el punto a en el primer ciclo.

FALLA DE ORIGEN

Este es la evidencia de que dos pares reversibles se formaron en la oxidación de la anilina en a, y estos pares están representados por el par de picos en b y e, y por el par en c y d. La identificación de las especies responsables de estos nuevos pares reversibles se hace de la siguiente manera: Se encontró en experimentos independientes que los voltamogramas cíclicos de la benzidina y del p-aminodifenilamina exhiben pares redox reversibles a los potenciales correspondientes de los picos b-e y c-d respectivamente. El proceso de comparar el comportamiento de los voltamogramas cíclicos de compuestos conocidos, que se sospecha que pudieran ser los intermediarios o productos, es bastante común.

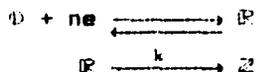
El comparamiento de picos (peak matching), si bien es de gran valor, suministra identificación a partir de la suposición y requiere, por lo tanto, de un adicional soporte, donde sea posible.

La siguiente tabla muestra los mecanismos electroquímicos más comunes [4]:

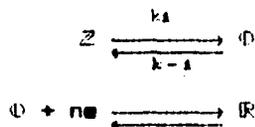
Tabla 2

Mecanismos Electroquímicos que involucran Reacciones Químicas acopladas	
I.	Transferencia reversible de electrones, sin complicaciones químicas.  $D + ne \rightleftharpoons E$
II.	Transferencia reversible de electrones seguido de una reacción química reversible. Mecanismo E <sub>1</sub> C <sub>1</sub>  $D + ne \rightleftharpoons E$ $E \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Z$

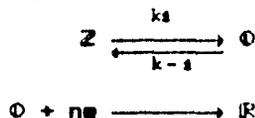
III. Transferencia reversible de electrones seguido de una reacción química irreversible.  
Mecanismo E.C.



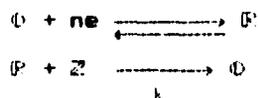
IV. Reacción química reversible precedida por una transferencia de electrones reversible.  
Mecanismo CrE.



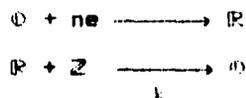
V. Reacción química reversible precedida por una transferencia de electrones irreversible.  
Mecanismo CrE.



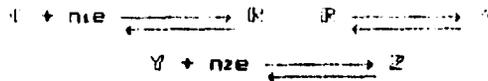
VI. Transferencia reversible de electrones seguido de una regeneración irreversible de material inicial.  
Mecanismo catalítico.



VII. Transferencia irreversible de electrones seguido de una regeneración irreversible de material inicial.



VIII. Transferencia múltiple de electrones con intervención de reacción química.



La figura 6 muestra el comportamiento general de la relación de las corrientes de pico como función de la velocidad de barrido para cada uno de los casos que envuelven transferencia reversible de electrones listados en la tabla 2. La figura 7 muestra el comportamiento del cambio del potencial de medio pico ( $E_{p/2}$ ) como función de la velocidad de barrido.

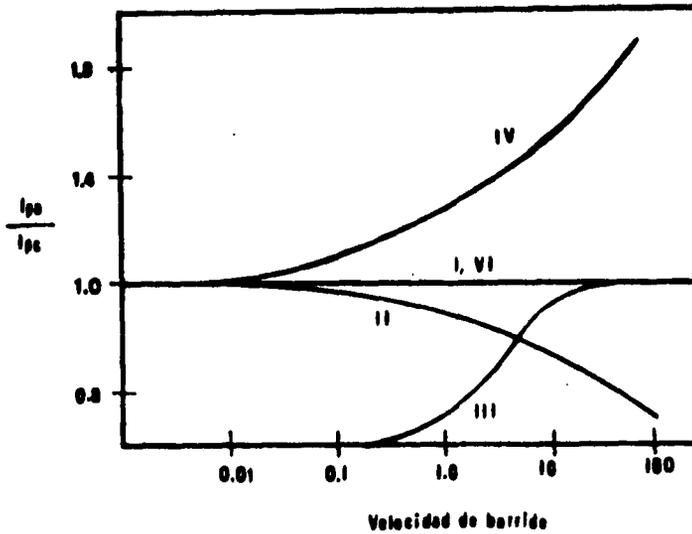


Fig 6. Relación de picos de corriente anódica a catódica como función de la velocidad de barrido para varios mecanismos electroquímicos.

FALLA DE ORIGEN

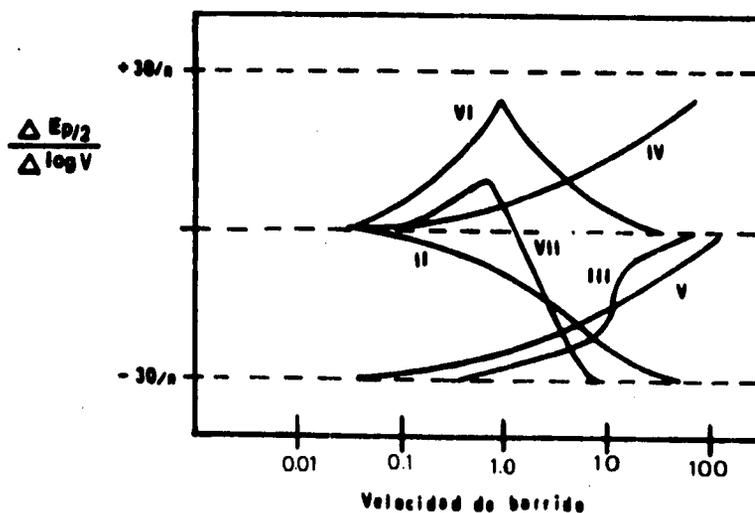
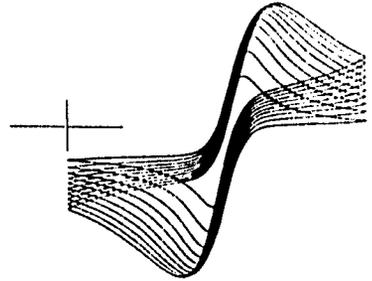


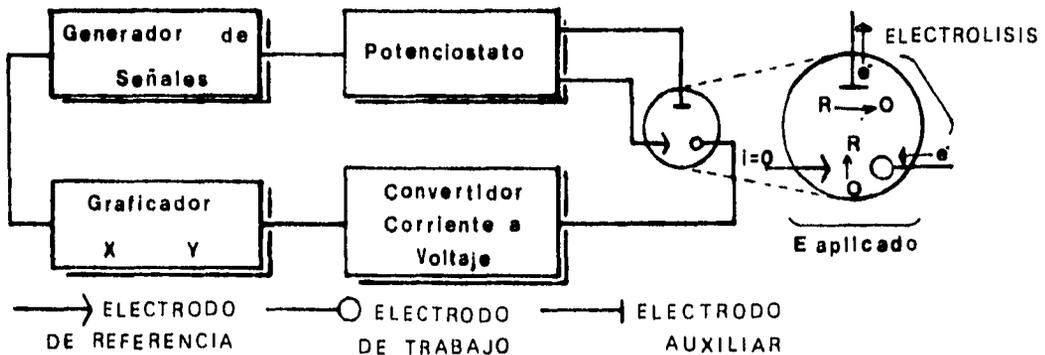
Fig 7. Relación del cambio del potencial como función de la velocidad de barrido para varios mecanismos electroquímicos.



## **IX.. Instrumentación**

La VC requiere de un generador de ondas para producir la señal de excitación, un potencioestado para aplicar esta señal a una celda electroquímica, un convertidor corriente a voltaje para medir la corriente resultante, y un registrador XY o un osciloscopio para observar el voltamograma. Los primeros tres artículos están normalmente incorporados en un solo equipo electrónico. El potencioestado asegura que el potencial del electrodo de trabajo no sea influenciado por las reacciones que tomen lugar.

Los potencioestatos modernos utilizan una configuración de tres electrodos (Fig. 8) [3]:



El potencioestado aplica el potencial deseado entre el electrodo de trabajo y el de referencia. La corriente requerida para sostener la electrólisis en el electrodo de trabajo circula entre éste y el electrodo auxiliar. Este arreglo evita que corrientes altas pasen a través del electrodo de referencia y que queden cambiando su potencial. Un sistema de tres electrodos minimiza los errores debidos a pérdidas óhmicas ( $iR$ ) a través

Figura 34

de la solución por colocar el electrodo de referencia cerca de la superficie del electrodo de trabajo. El voltaje representa el producto de la corriente y de una resistencia no compensada (principalmente la resistencia en la solución entre los electrodos de referencia y de trabajo) la cual es gastada y no aparece a través de la interfase electrodo/solución.

Una celda electroquímica típica es la siguiente:

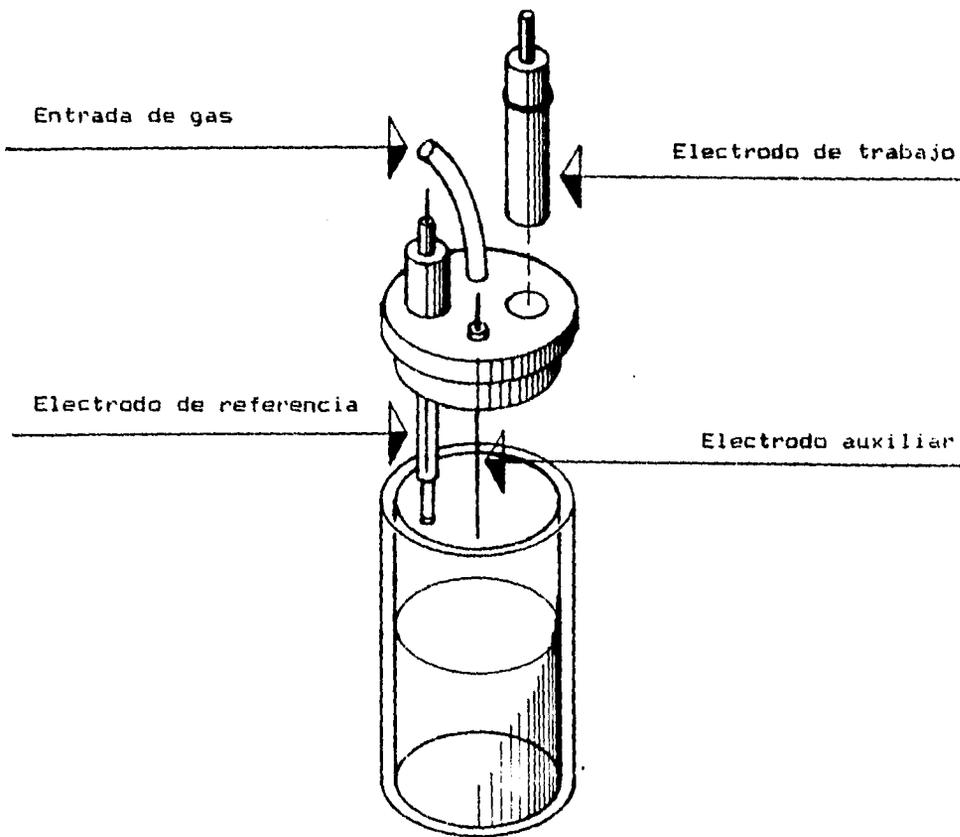
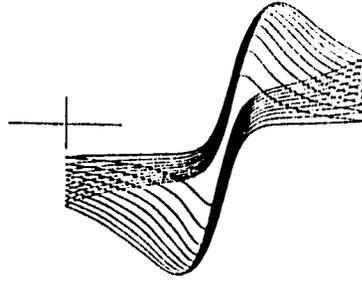


Figura 9. Celda electroquímica para voltametría

FALLA DE ORIGEN

Esta consiste en un contenedor de vidrio con una tapa con orificios para introducir los electrodos y el nitrógeno. Este nitrógeno es burbujeado en la solución para mantenerla libre de oxígeno. El electrodo de referencia es típicamente un electrodo ECS o Ag/AgCl los cuales con frecuencia son aislados de la solución, con un puente salino. El electrodo auxiliar es usualmente un alambre de platino que se coloca directamente en la solución. La corriente límite (o de pico) en cualquier tipo de voltametría es dependiente de la temperatura, por lo que la celda puede ser aislada para un trabajo más exacto.

Una gran cantidad de electrodos de trabajo han sido usados en voltametría. Las técnicas voltamétricas llamadas polarografía utilizan el electrodo de goteo de mercurio (DME). Este consiste en gotas de mercurio que continuamente salen de un capilar. Los electrodos de gota suspendida de mercurio (HDME) son comúnmente usados en VC. Aquí la gota de mercurio se suspende de un capilar. Una fina capa de mercurio puede ser depositada en un sustrato como grafito para formar un electrodo de capa de mercurio (MFE). Una ventaja significativa del mercurio es su buen rango de potencial negativo. Electrodos sólidos tales como platino, oro, carbón vítreo, cera impregnada con grafito, y pasta de carbón son comúnmente usados en la VC. (Ver capítulo X000.. ELECTRODOS DE TRABAJO)



**X.. El papel del sistema  
solvente-electrolito soporte  
en electroquímica**

Existen muchas formas en las que el sistema solvente-electrolito soporte puede influenciar la transferencia de masa, la reacción en el electrodo (transferencia de electrones), y las reacciones químicas que puedan acoplarse con la transferencia de electrones. La difusión de las especies electroactivas puede verse afectada no solo por la viscosidad del medio, sino también por la fuerza interactiva entre el soluto-solvente las cuales determinan el tamaño de la esfera de solvatación.[5]

El solvente juega un papel importante en la movilidad del protón; el agua y otros solventes próticos producen una mayor movilidad debido al rápido intercambio con protones del solvente, fenómeno que no existe en los solventes orgánicos apróticos.

El medio tiene también un importante efecto en la estructura eléctrica de la doble capa, un factor crucial en electroquímica debido a que la transferencia electrónica toma lugar en, o en la cercanía de, la doble capa. Aunado a esto, tres factores son importantes a considerar son [16]: Primero, la mayoría de los solventes orgánicos polares tienden a tener una fuerte orientación en la doble capa en la interface electrodo-solución. Esta fuerza afecta la capacitancia de la doble capa, la cual no esta relacionada de manera simple con la constante dieléctrica del seno de la solución. Segundo, el fenómeno de adsorción, el cual afecta frecuentemente el curso de una reacción electroquímica, es menos pronunciado en solventes orgánicos que en agua. Esto es debido a la energía involucrada en reemplazar las moléculas de solvente orgánico polar, por moléculas de soluto

electroactivo. Finalmente, los iones del electrólito soporte pueden ser *específicamente adsorbidos* en la doble capa, la cual crea una capa monomolecular de iones adsorbidos (algunas veces llamada capa interna de Helmholtz) la cual esta asociada con un potencial característico.

#### 10.1 El papel del electrólito soporte

El uso de un electrólito soporte "inerte" es indispensable en electroquímica y afecta el medio solvente en varias formas:[5]

- (a) Este regula la resistencia de la celda y el transporte de materia por migración eléctrica.
- (b) Este puede controlar el nivel de actividad de los iones hidrógeno en solución (actuar como "amortiguador")
- (c) Puede asociarse con soluto electroactivo, como un complejante de iones metálicos con ciertos ligandos.
- (d) Puede formar pares iónicos o agregados miscelares con especies electroactivas.
- (e) En gran parte determina la estructura de la doble capa.
- (f) Puede imponer límites de voltaje positivos o negativos debido a sus propiedades redox.

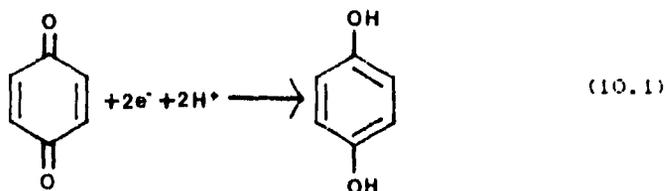
Control de la resistencia de la celda: Todos los solventes orgánicos puros esencialmente son no conductores. Sin la adición de algun electrólito, su resistencia es tan grande que para pasar una corriente de unos cuantos miliamperes, requiere a su vez de un voltaje muy grande, haciendolo inoperable. Por lo tanto, la función primaria del electrólito soporte es proveer un medio conductor. La combinación electrólito soporte-solvente

puede escogerse de tal manera que los valores de resistencia sean lo más pequeño posible.

Cuando un campo eléctrico es impuesto a una solución electrolítica, sus iones tienden a moverse - los cationes se mueven hacia el cátodo (electrodo negativo) y los aniones hacia el ánodo. Esta migración de iones constituye el flujo de corriente en la celda, y cada tipo de ión toma una fracción de la corriente que es proporcional a su concentración y movilidad. Para un valor particular de corriente, la adición de un electrólito inerte puede reducir la resistencia de la solución, la cual hace decrecer el campo eléctrico de acuerdo a la ley de Ohm,  $E=iR$ . Así, el transporte de masa de una especie iónica electroactiva, que es causado por la migración dentro de un campo eléctrico, puede ser reducido de manera considerable al "saturarse" la solución con un electrólito soporte. Entonces, la mayoría de la corriente será transportada por los iones del electrólito soporte.

En polarografía y voltametría es común el que la concentración del electrólito soporte sea entre 50 a 100 veces la concentración de las especies electroactivas, y de esta manera suprimir la migración eléctrica.

Control de la acidez de la solución: Muchas reacciones redox inorgánicas y orgánicas implican protones, por ejemplo:

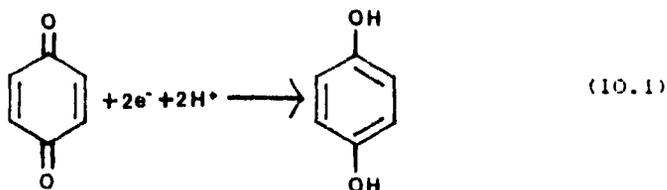


puede escogerse de tal manera que los valores de resistencia sean lo más pequeño posible.

Cuando un campo eléctrico es impuesto a una solución electrolítica, sus iones tienden a moverse - los cationes se mueven hacia el cátodo (electrodo negativo) y los aniones hacia el ánodo. Esta migración de iones constituye el flujo de corriente en la celda, y cada tipo de ión toma una fracción de la corriente que es proporcional a su concentración y movilidad. Para un valor particular de corriente, la adición de un electrólito inerte puede reducir la resistencia de la solución, la cual hace decrecer el campo eléctrico de acuerdo a la ley de Ohm,  $E=iR$ . Así, el transporte de masa de una especie iónica electroactiva, que es causado por la migración dentro de un campo eléctrico, puede ser reducido de manera considerable al "saturarse" la solución con un electrólito soporte. Entonces, la mayoría de la corriente será transportada por los iones del electrólito soporte.

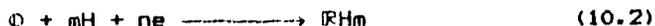
En polarografía y voltametría es común el que la concentración del electrólito soporte sea entre 50 a 100 veces la concentración de las especies electroactivas, y de esta manera suprimir la migración eléctrica.

Control de la acidez de la solución: Muchas reacciones redox inorgánicas y orgánicas implican protones, por ejemplo:



La importancia de las relaciones potencial-pH ha sido reconocida para el entendimiento y utilización del comportamiento redox de estos sistemas.

Una reducción reversible (como para la quinona, ecuación (10.1)), su forma general es:



El potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) varía con el pH de acuerdo con:

$$\frac{dE_{1/2}}{d(\text{pH})} = \frac{2.3RT}{nF} m \quad (10.3)$$

donde  $m$  es fácilmente evaluado cuando  $n$  es conocido.

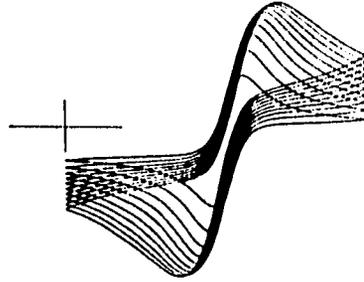
La reducción de quinona consume iones hidrógeno, y si la solución acuosa no está bien amortiguada, los iones hidrógeno son suministrados por el agua, lo que produce un exceso de  $\text{OH}^-$  en la superficie del electrodo. Esto puede incrementar el pH en la superficie del electrodo y cambiar el pico catódico a valores más negativos. La reacción inversa (oxidación de la hidroquinona) no presenta cambios ya que en la superficie del electrodo se libera  $\text{H}^+$ .

Este ejemplo ilustra el hecho de que la capacidad de amortiguamiento de un sistema puede ser tal que reaccione con los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  que son liberados en la superficie del electrodo. Si bien, esto puede verse simple, existen varias complicaciones:

Primero, los componentes de algunos sistemas de amortiguamiento (por ejemplo fosfato o citrato) pueden interactuar fuertemente con algunas especies, particularmente con sistemas biológicos que contengan nucleótidos u otros intermediarios metabólicos. Segundo, las investigaciones indican que el pH en la superficie del electrodo en condiciones de un potencial de  $-1.5\text{V}$  contra ESC puede ser de 2 unidades de pH menor que en el seno de la solución [17][18]. Esto resulta de la

alteración en la distribución de las especies cargadas en la doble capa, debido a la caída de potencial en la zona difusa de la misma.

Formación de complejos: Un gran número de donadores aniónicos o neutros pueden ligarse para formar complejos con iones metálicos. Estos ligandos incluyen a los cianuros, tiocianatos, haluros, aminas, polihidroxicarboxilatos (como el tartrato) y poliaminocarboxilatos (como el EDTA). En general, el complejo ion metálico-ligando puede ser reducido a potenciales más negativos que el ion metálico libre.



## **XI.. Adsorción**

La VC ha sido extensivamente empleada en el estudio de la adsorción de reactivos o productos en la superficie de los electrodos [19][20][21][22]. La versatilidad de esta técnica es clara, ya que durante el barrido en la dirección contraria es posible examinar electroquímicamente los productos adsorbidos en la superficie durante el barrido en la dirección inicial, siempre que la transferencia de carga sea reversible.

El abastecimiento de reactivo a la superficie del electrodo puede ser controlado tanto por un proceso de adsorción como por un proceso difusional, complicando severamente el proceso electroquímico global a ser estudiado. Aunque, a través de ajustar las condiciones experimentales, puede reducirse la adsorción, el reconocer la presencia de ésta es fundamental para el uso adecuado de la voltametría cíclica. Se debe saber cual de las especies electroactivas es la adsorbida y si la velocidad de adsorción es rápida (en condiciones de equilibrio) o lenta comparada con la escala del tiempo del experimento. El criterio de diagnóstico es presentado a continuación para la investigación de algunas situaciones [7].

Para condiciones de equilibrio, la isotérma de adsorción se usa para la descripción del proceso. Para situaciones en donde no hay interacción de especies adsorbidas, se usa frecuentemente la isoterma de Langmuir la cual está dada por:

$$\Gamma = \frac{\Gamma^* \beta C}{1 + \beta C} \quad (11.1)$$

donde  $\Gamma$  es la concentración en la superficie,  $\Gamma^*$  es el valor de

la concentración de saturación en la superficie,  $C$  es la concentración de la solución y  $\beta$  es la constante de proporcionalidad. Debe hacerse notar que esta isoterma supone que se alcanzará una limitante en la concentración de la superficie. La energía libre de adsorción está dada por:

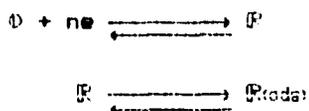
$$\Delta G = -RT \ln \beta \quad (11.2)$$

donde el valor de  $\beta$  es dependiente de un número de condiciones experimentales, incluyendo particularmente el material del electrodo, el disolvente del sistema y la presencia de otras especies adsorbibles. La fuerza de adsorción está contenida en el valor de la energía libre y, por medio de  $\Gamma^*$ , la cantidad del material adsorbido. De aquí, que la fuerza de adsorción denota una gran cantidad de energía libre, como una gran cantidad de adsorción.

La cinética de la adsorción puede ser importante, particularmente a bajas concentraciones. La voltametría cíclica no es conveniente para estudios en procesos de adsorción lenta a menos que utilicemos superficies de electrodos fácilmente renovables. Feldberg [21] ha usado técnicas de simulación para estudiar los efectos de adsorción lenta tanto de reactivos como de productos en la corriente de respuesta en voltametría cíclica. Para nuestro caso se considerarán que tanto la adsorción como la desorción están en equilibrio.

Una respuesta típica de voltametría que involucra una adsorción fuerte de producto con transferencia de carga se muestra en la figura 10a. Bajo condiciones en las cuales tanto el proceso controlado por difusión como el controlado por adsorción son significativas, la respuesta anterior a la respuesta del proceso controlado por difusión se obtiene mediante la reducción del estado adsorbido. El barrido de potencial en sentido contrario también tiene relación con el proceso de adsorción, en

Este caso sigue la respuesta del proceso controlado por difusión. La observación de la respuesta tanto catódica como de la anódica es necesaria para caracterizar los procesos como la secuencia:



La separación entre los picos de potencial de las respuestas controladas tanto por difusión como por adsorción es función de la energía libre de adsorción. Como la energía de adsorción se incrementa, la separación entre las dos respuestas,  $\Delta E_p$ , se incrementa. Sin embargo, ésta separación es también función de la concentración del reactivo de los alrededores y no puede ser usada directamente para calcular la energía libre de adsorción. La forma de la respuesta del proceso controlado por adsorción es función del potencial que depende de la isoterma. Si la adsorción se incrementa a medida que el potencial se vuelve más negativo, hay un aumento en la corriente de respuesta que podría ocurrir de otra manera si la adsorción fuera independiente del potencial. La disminución de la respuesta es también dependiente de la concentración. El ancho se incrementa a bajas concentraciones porque la difusión no puede mantener un equilibrio en la superficie con la concentración de la solución.

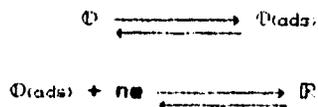
Cuando ocurre una fuerte adsorción del producto, la concentración de la solución también tiene una importancia relativa en los procesos controlados tanto por difusión como por adsorción. A muy bajas concentraciones, la reducción del estado adsorbido es el proceso primordial. A medida de que la concentración aumenta, la elevación relativa a la respuesta de adsorción decrece con respecto a la respuesta del proceso controlado por difusión. Incrementando los cambios de concentración, el potencial de los procesos de adsorción se dirige hacia valores positivos de aproximadamente  $60/n$  mV por

cada diez incrementos en la concentración, si la isoterma es independiente del potencial.

A muy bajas velocidades de barrido la respuesta de adsorción puede no aparecer. A medida que la velocidad de barrido es aumentada, la respuesta de adsorción aumenta en relación a la respuesta del proceso controlado por difusión. A velocidades de barrido muy rápidas, solo se notan respuestas de adsorción. Este comportamiento ilustra el punto en el que aunque el pico de corriente es una función que se incrementa con la velocidad de barrido, el número total de coulombs involucrados en el experimento disminuye con el aumento de la velocidad de barrido. A muy rápidas velocidades de barrido, el número de coulombs transferidos se vuelve igual (o menor que) a la cantidad que pueden ser transferidos hacia el producto adsorbido.

Los procesos que involucran una fuerte adsorción del reactivo producen una respuesta de corriente posterior al proceso de difusión como se ilustra en la figura [10b]

La apariencia de la respuesta del proceso de adsorción en ambas direcciones de barrido implica una reacción reversible de adsorción-desorción, ésto es:



La variación en la respuesta de adsorción en condiciones experimentales es similar a las de una adsorción fuerte de producto.

Las magnitudes relativas de las respuestas de adsorción y difusión están dadas en función de la concentración, en donde la respuesta de adsorción es predominante a bajas

concentraciones. La integración total del área bajo la curva de respuesta del proceso controlado por adsorción (coulombs) proveen de una importante información de valores de concentración en la superficie. El valor límite del área integrada a medida que aumentamos la concentración es una manera conveniente para estimar el máximo o la saturación de la superficie. A medida que la concentración en el seno de la solución aumenta, la magnitud relativa de la respuesta de adsorción disminuye.

Cuando las especies electroactivas son débilmente adsorbidas, la respuesta en el voltamograma no es marcadamente diferente a un caso sin complicaciones. La energía libre de adsorción es baja, así la diferencia de potencial para la reducción de las especies en solución y las especies adsorbidas es muy pequeñas para mostrar una respuesta por separado. Sin embargo, la magnitud de la respuesta refleja la presencia de adsorción como se muestra en la figura (10c). Los picos de potencial tanto del barrido inicial como el posterior están muy juntos uno del otro. Diferenciando estas respuestas con una reacción de transferencia de carga multielectrónica es posible estudiar la dependencia de la velocidad de barrido y la concentración, con la corriente.

A grandes velocidades de barrido, mucha de la carga total pasa a través del reactivo adsorbido, causando que la función de corriente ( $i_p/v^{1/2}$ ), aumente al aumentar la velocidad de barrido (20). Si este comportamiento es único, un aumento significativo en la función de corriente a velocidades de barrido elevadas es un fuerte indicio de la presencia de una débil adsorción.

La concentración del reactivo puede incluso darnos información para detectar también la presencia de una adsorción débil. A medida que aumentamos la concentración de reactivo, una gran cantidad de la respuesta total ocurre a través del

proceso controlado por difusión.

### 11.1 Efecto de la adsorción de especies electroactivas en la respuesta electroquímica

La ecuación general del flujo que incluye la electrólisis de la especie  $\text{O}$  que se encuentra difundida así como la que se encuentra adsorbida en el electrodo, para producir la especie  $\text{R}$  que se encuentre difundida y la que se encuentre adsorbida esta dada por [11]:

$$D_o \left[ \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_o(t)}{\partial t} = \left[ D_R \left( \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_R(t)}{\partial t} \right] = \frac{i}{nFA} \quad (11.3)$$

donde  $\Gamma_o(t)$  y  $\Gamma_R(t)$  son las cantidades de  $\text{O}$  y  $\text{R}$  adsorbidas en el tiempo  $t$  (moles/cm<sup>2</sup>). La introducción del término  $\Gamma_i$  requiere unas ecuaciones adicionales que la relacionen con la concentración  $C_i$ . Empleando la isoterma de Langmuir, por ejemplo, se tiene:

$$\Gamma_o(t) = \frac{\beta_o \Gamma_o C_o(0,t)}{1 + \beta_o C_o(0,t) + \beta_R C_R(0,t)} \quad (11.4)$$

$$\Gamma_R(t) = \frac{\beta_R \Gamma_R C_R(0,t)}{1 + \beta_o C_o(0,t) + \beta_R C_R(0,t)} \quad (11.5)$$

Ahora consideremos el caso en el que únicamente la especie  $\text{O}$  adsorbida es electroactiva. Este puede ser el caso en

el que la velocidad de barrido es tan grande que no se aprecia que ocurra difusión de O hacia la superficie del electrodo. Alternativamente, la onda para la adsorción de O puede estar cambiado a potenciales antes de la onda de reducción de la especie O disuelta. Las condiciones para este comportamiento se dan a continuación: Existen casos en los que la adsorción de O es tan fuerte, que la que pudiese estar disuelta que contribuye muy poco con la corriente. Considerando esta suposición dentro del rango de potenciales de la onda, entonces las  $\Gamma_i$  s son independientes del potencial. Bajo estas condiciones se tiene que la ecuación (11.3) cambia a:

$$-\frac{\partial \Gamma_o(t)}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_R(t)}{\partial t} = \frac{i}{nFA} \quad (11.5)$$

considerando las condiciones iniciales:

$$(t=0) \quad \Gamma_o = \Gamma_o^* \quad \Gamma_R = 0$$

queda de la siguiente forma:

$$\Gamma_o(t) + \Gamma_R(t) = \Gamma_o^* \quad (11.6)$$

de (11.4) y (11.5),

$$\frac{\Gamma_o(t)}{\Gamma_R(t)} = \frac{\beta_o \Gamma_o C_o(0,t)}{\beta_R \Gamma_R C_R(0,t)} = \frac{b_o C_o(0,t)}{b_R C_R(0,t)} \quad (11.7)$$

donde  $b_o = \beta_o \Gamma_o$ ,  $b_R = \beta_R \Gamma_R$ . Si la reacción es "nernstiana", se tiene,

$$\frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp \left[ \left( \frac{nF}{RT} \right) (E - E^o) \right] \quad (11.8)$$

donde (11.7) produce,

$$\frac{\Gamma_o(t)}{\Gamma_R(t)} = \left( \frac{b_o}{b_R} \right) \exp \left[ \left( \frac{nF}{RT} \right) (E - E^{\circ'}) \right] \quad (11.9)$$

de (11.5), (11.6) e (11.9) con,

$$\frac{i}{nFA} = \frac{-\partial \Gamma_o(t)}{\partial t} = \left[ \frac{\partial \Gamma_o(t)}{\partial E} \right] v \quad (11.10)$$

y  $E = E_i - vt$ , obteniéndose la ecuación para la curva  $i-E$ : (fig 11)

$$i = \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{v A \Gamma_o^{\circ'} (b_o/b_R) \exp[(nF/RT)(E - E^{\circ'})]}{\{1 + (b_o/b_R) \exp[(nF/RT)(E - E^{\circ'})]\}^2} \quad (11.11)$$

la corriente de pico está dada por,

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma_o^{\circ'} \quad (11.12)$$

y el potencial de pico por:

$$E_p = E^{\circ'} - \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( \frac{b_o}{b_R} \right) \quad (11.13)$$

Note que la corriente de pico, y de hecho, la corriente en cualquier punto de la onda, es proporcional a  $v$ , en contraste a la dependencia de  $v^{1/2}$  observada en las ondas de especies que se difunden. La proporcionalidad entre  $i$  y  $v$  es la misma que se observa para una corriente puramente capacitiva [11], y este hecho es el que hace que algunos tratamientos de adsorción se hagan en términos de pseudocapacitancias.[23][24]

La isoterma de adsorción de Langmuir constituye una buena aproximación para el tratamiento de determinados sistemas, en los que se considera que la especie adsorbida se encuentra en posiciones fijas y determinadas, formando una monocapa y no tomando en cuenta las interacciones laterales de las especies o la heterogeneidad de la superficie donde están adsorbidas, así como para recubrimientos que presentan valores próximos a cero o próximos a la unidad, es decir, para recubrimientos muy bajos o muy altos [25]. Así pues, se supone que la energía de adsorción es independiente de la superficie recubierta por la sustancia adsorbida. En estas condiciones, el equilibrio de adsorción entre las especies en la superficie del electrodo y en el seno de la disolución conduce a la relación:

$$\theta = \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (11.14)$$

donde  $\theta$  es el recubrimiento,  $C$  es la concentración y  $\beta$  está relacionada con la entalpía libre de adsorción por

$$\beta = \exp \left( - \frac{\Delta G_{ad}^0}{RT} \right) \quad (11.15)$$

Sin embargo, en muchos casos, el suponer que la entalpía libre de adsorción es independiente del recubrimiento, implica importantes limitaciones, sobre todo en los casos del recubrimiento medio.

A menudo la superficie del electrodo no es perfectamente homogénea y, además, se presentan interacciones laterales con las especies adsorbidas. Estas interacciones significan que la entalpía libre de adsorción depende del recubrimiento, pues las interacciones entre las especies varían con este factor. Por otra parte, si la superficie no es uniforme, las especies tienden a

situarse en determinadas posiciones, en función de la energía de adsorción, y ello afecta a la interacción de las especies adsorbidas.

Los sistemas sujetos a estas condiciones se desvían, pues, del comportamiento sencillo de Langmuir. El tratamiento cuantitativo de estos sistemas fue desarrollado por Temkin, sobre la base de suponer que la adsorción en cada elemento de superficie homogéneo sigue la isoterma de Langmuir, y que la entalpía libre de adsorción disminuye con el recubrimiento, de modo prácticamente lineal para recubrimientos medios, esto es, para  $0.2 < \theta < 0.8$ . Así, se puede escribir,

$$\Delta G_{\theta}^{\circ} = \Delta G_0^{\circ} - gRT\theta \quad (11.16)$$

donde  $\Delta G_{\theta}^{\circ}$  y  $\Delta G_0^{\circ}$  son las entalpías libres estándar de adsorción a recubrimiento  $\theta$  y a recubrimiento 0, respectivamente. Sustituyendo esta expresión en la ecuación (11.15) y aplicando a cada elemento de superficie homogéneo la ecuación (11.14), por integración se calcula el recubrimiento relativo total, que resulta ser,

$$\theta = \frac{1}{g} \ln \frac{1 + \beta_c C}{1 + \beta_c C \exp(-g)} \quad (11.17)$$

donde  $\beta_c$  es el valor de la constante para la isoterma de Langmuir para recubrimiento cero. El parámetro  $g$  viene dado por

$$g = \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G_{\theta}^{\circ})}{d\theta} \quad (11.18)$$

el cual da la variación de la entalpía libre estándar de adsorción con el recubrimiento. La ecuación (11.17) representa la isoterma de Temkin.

Si el parámetro  $g$  es suficientemente grande, en la región central de la isoterma donde  $\beta c C \gg 1 \gg \exp(-g)$ , la ecuación (11.17) toma la forma simplificada

$$\theta = \frac{1}{g} \ln(\beta c C) \quad (11.19)$$

Esta relación se conoce como isoterma de Temkin logarítmica, y es válida para recubrimientos intermedios.

La isoterma de Temkin logarítmica (11.17) se puede comparar con la isoterma de Langmuir (11.14) escrita de la forma,

$$\ln \theta - \ln(1-\theta) = \ln(\beta c C) \quad (11.20)$$

La comparación de ambas ecuaciones indica que el recubrimiento varía con la concentración más rápidamente en el caso de Langmuir que en el caso de Temkin, teniendo en cuenta que  $g$  es grande. Ello se debe a que al ir aumentando el recubrimiento, la adsorción de nuevas especies va siendo energéticamente más difícil, pues disminuye la variación de la entalpía libre, de acuerdo con la ecuación (11.16)

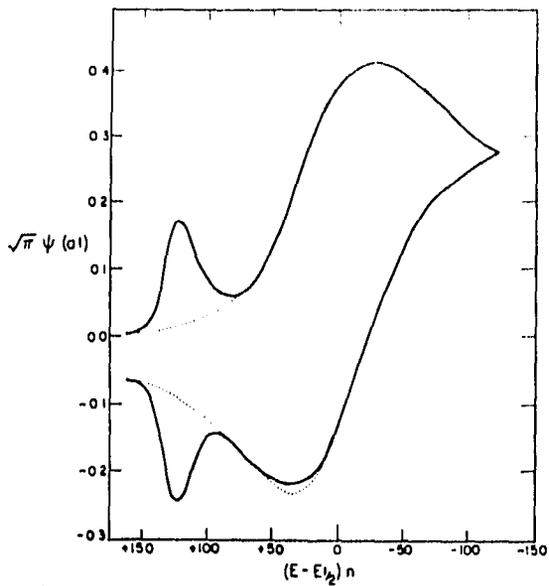
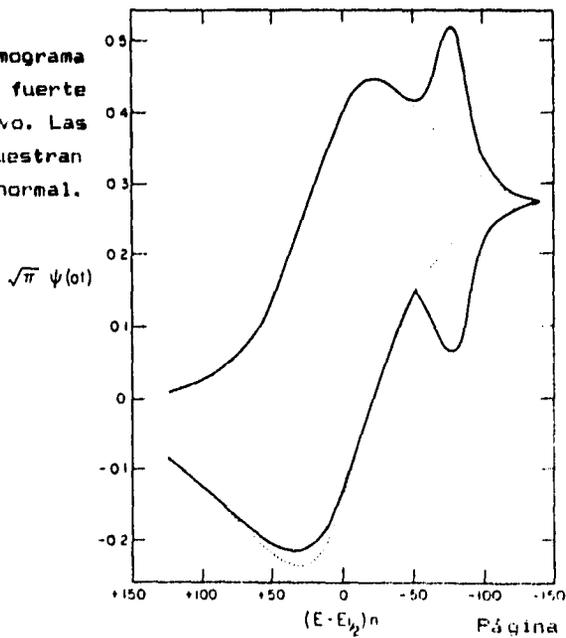


Fig 10a Voltamograma cíclico teórico con fuerte adsorción de producto. Las líneas punteadas muestran la onda reversible normal.

Fig 10b. Voltamograma cíclico teórico con fuerte adsorción de reactivo. Las líneas punteadas muestran la onda reversible normal.



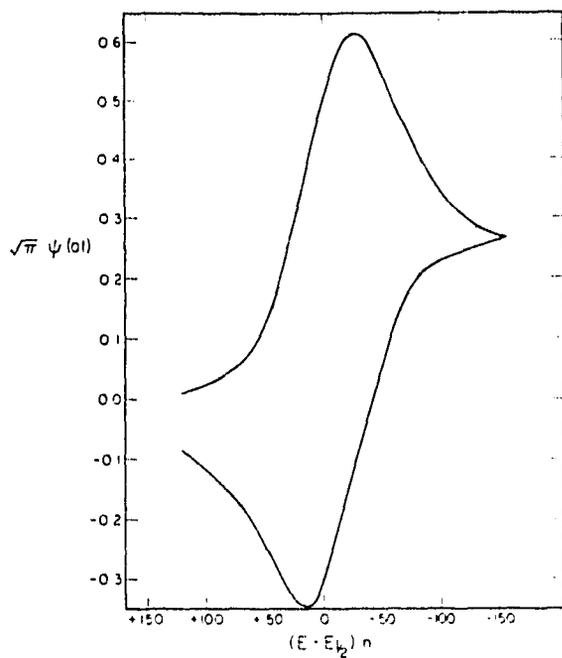
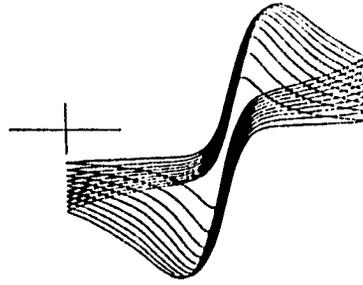


Fig 10c. Voltamograma ciclico teorico con adsorcion debil de reactivo. Las lineas punteadas muestran la onda reversible normal.



## **XII.. Electrodo de referencia**

### 12.1 Propiedades del electrodo de referencia "ideal"

Un electrodo de referencia "ideal" debe presentar las siguientes propiedades:

- a) Debe de comportarse de manera reversible y obedecer la ecuación de Nernst con respecto a las especies en la solución.
- b) Su potencial debe de mantenerse estable con respecto al tiempo.
- c) Su potencial debe regresar a su valor inicial después de que pequeñas corrientes son pasadas a través de él (no se presenta la histéresis)
- d) Si es un electrodo de la segunda clase, (esto es, que posea una fase metálica en equilibrio con sales metálicas solubles), la fase sólida no debe mostrarse soluble apreciablemente en la solución.
- e) Debe mostrar baja histéresis con la temperatura.

Debido a que siempre el flujo de corriente eléctrica implica el transporte de materia en solución y transformaciones químicas en la interfase electrodo/solución, el comportamiento "ideal" es únicamente una aproximación. De cualquier manera, podemos aproximarlo a dicho comportamiento, si contamos con un electrodo de referencia cuyo potencial está controlado por un proceso de transferencia de electrones "bien definido", en el cual las cantidades esenciales de fases sólidas están presentes en una cantidad adecuada y los constituyentes de la solución están presentes en concentraciones suficientemente altas.

Los electrodos de referencia pueden clasificarse en diferentes tipos:

Tabla 3

Clase	Características	Ejemplo
Primera	Una fase metálica o soluble en equilibrio con sus iones	H/H <sub>2</sub> (Pt); ferrocieno/ferroceno; - Ag /Ag; amalgamas del tipo M /M(Hg)
Segunda	Una fase metálica en equilibrio con sales metálicas solubles	AgCl/Ag Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hg Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Hg HgO/Hg
Misceláneos.	Electrodos específicos a iones.	

### 12.2 Electrodos de referencia para usarse en solución acuosa

Un estudio extensivo de estos electrodos ha sido editado por Ives y Janz [26], Bates [27], y Covington [28]. En estas tres fuentes se da una información detallada acerca de la preparación y uso de éstos.

### 12.3 El electrodo de hidrógeno.

El electrodo de hidrógeno se considera como el primario porque es el electrodo de referencia que se ha usado para definir una escala internacional de potenciales estándar en solución acuosa. Por convención, el potencial de una media reacción de un electrodo, medida con respecto al electrodo de hidrógeno estándar (EHE, donde H<sup>+</sup> y H<sub>2</sub> tienen actividad unitaria) está definido como

FALLA DE ORIGEN

el potencial de electrodo de la media reacción. Esta convención asigna arbitrariamente el valor de cero para el potencial estandar del electrodo de hidrógeno, a cualquier temperatura.

El electrodo de hidrógeno consiste comúnmente de una fina lámina de platino platinado, la cual es capaz de catalizar en su superficie la reacción:



El platino negro es el catalizador más comunmente empleado y puede funcionar ya sea disperso en la solución [29] o depositado en la superficie de platino pulido. El platino negro es depositado de soluciones de ácido cloroplatínico (1 a 3% de  $H_2PtCl_6$ ) conteniendo pequeñas cantidades de acetato de plomo. Este acetato de plomo no es esencial, pero es deseable, ya que los electrodos preparados con este presentan una mayor vida útil y son menos susceptibles de envenenarse. El envenenamiento puede generarse con trazas de cianuros y sulfuros que aparentemente actúan desplazando el hidrógeno adsorbido [30].

Dos formas del electrodo de hidrógeno se muestran en la figura 11a y 11b [29]. En la figura 11a los electrodos de la celda se encuentran soportados en un tapón y cuenta con un tubo de PVC para hacer la conexión con la otra media celda. La celda de la figura 11b cuenta con un presaturador y con una derivación para el hidrógeno. Esta está diseñada para estar completamente inmersa en un baño térmico.

#### 12.4 El electrodo de referencia de Ag/AgCl

El electrodo de plata-cloruro de plata se encuentra dentro del tipo de electrodos reversibles de la segunda clase. En

contraste con los electrodos de la primera clase , los cuales son reversibles únicamente con respecto a los iones de la fase metálica, los electrodos de la segunda clase tienen una fase sólida en forma de una sal soluble en equilibrio con la solución saturada de esta sal, participando en la reacción del electrodo.

Entre las ventajas más importantes de los electrodos de plata-cloruro de plata se encuentra que son pequeños, compactos, pueden ser usados en cualquier orientación y usualmente no son contaminados de manera significativa por cualquier medio en el que se encuentren inmersos.

Existen varios métodos de construcción, en los cuales se logra obtener electrodos estables, sensibles y reproducibles. Entre estos métodos destacan los siguientes [31]:

(a) Electrolítica, la deposición electrolítica tanto de la plata como de su cloruro.

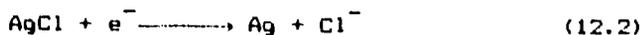
(b) Térmica, la descomposición térmica en un horno de una pasta de óxido de plata, haluro de plata (clorato, bromato, iodato), y agua para formar un par plata-haluro de plata.

(c) Termal-electrolítico, la formación electrolítica del haluro de plata en pasta de óxido de plata térmicamente reducida.

(d) Miscelánea, como el uso de haluro de plata precipitado en plata.

Las propiedades y la preparación de estos electrodos se encuentra reportada en varias fuentes [28],[32]

La reacción del electrodo es la siguiente:



Se ha encontrado que el electrodo de cloruro de plata no se recomienda para su uso, en general, en solventes orgánicos [33]

La solubilidad del cloruro de plata es del orden de  $10^{-5}M$  a  $25^{\circ}C$  lo cual muestra el límite tan bajo en el uso del electrodo como electrodo específico de iones para el caso del ion cloruro. La solubilidad en una solución saturada de KCl se incrementa alrededor de  $6 \times 10^{-3}M$  debido a la formación de complejos solubles del tipo  $AgCl_2$ . Por esta razón, el electrolito saturado de KCl debe estar presaturado con cloruro de plata; de otra manera el electrodo empieza a perder su recubrimiento de AgCl.

En la siguiente tabla se enlistan los potenciales estandar ( $E^{\circ} + E_j$ ) para celdas del tipo (Pt)/ $H_2, H_{2(aq)}$ : KCl/MCl(saturado)/M.

Tabla 4

MCl/M	KCl Molaridad	$E^{\circ} + E_j (V @ ^{\circ}C)$						
		10	15	20	25	30	35	40
AgCl/Ag	3.5M (a $25^{\circ}C$ )	0.215	0.212	0.208	0.205	0.201	0.197	0.193
	Saturado	0.214	0.209	0.204	0.199	0.194	0.189	0.184
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / Hg	0.1M (a $25^{\circ}C$ )	0.336	0.336	0.336	0.336	0.335	0.334	0.334
	0.1M (a $25^{\circ}C$ )	0.287	-----	0.284	0.283	0.282	-----	0.278
	3.5M (a $25^{\circ}C$ )	0.256	0.254	0.252	0.250	0.248	0.246	0.244
	Saturado	0.254	0.251	0.248	0.244	0.241	0.238	0.234
TlCl/Tl	Sat	-0.565	-0.569	-0.573	-0.577	-0.581	-0.585	-0.589

donde  $E_j$  representa el potencial de la "junta-líquido" [5]

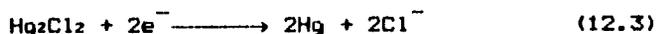
La forma de un electrodo de Ag/AgCl se muestra en la figura 12 [39]

## 12.5 El electrodo de Mercurio-Cloruro mercurioso (Calomel)

El mercurio posee propiedades que pueden considerarse como deseables en sistemas "bien comportados". Es un metal líquido, fácil de purificar y por lo tanto, fácil de obtener en un estado estandar con propiedades bien definidas. Esto es una ventaja considerable sobre los metales sólidos, aun cuando sean tan suaves como el plomo. Además, existen un gran número de compuestos mercuriosos.

El electrodo mercurio-cloruro mercurioso, o calomel, y el electrodo mercurio-sulfato mercurioso son los electrodos más importantes y más usados de este tipo.

El electrodo de calomel se basa en la media reacción:



En 1950, Hills e Ives [34],[35] identificaron varios factores que contribuyen a un desempeño insatisfactorio de este sistema. Estos factores son los siguientes.

(a) Oxígeno disuelto. Ellos encontraron dos efectos, uno que aparece cuando el oxígeno se introduce en el sistema del electrodo que se encontraba inicialmente libre de él. Este consiste en un inmediato desplazamiento del potencial en la dirección positiva, pero si es reversible, hace que el período de oxigenación sea corto. El segundo, es una reacción muy lenta de oxidación generando un agotamiento de la solución.

(b) Exceso de fase sólida Si sobre la superficie del mercurio, se satura de mercurio-calomel-solución, el electrodo resultante no es siempre satisfactorio. Esto magnifica el resultado de desequilibrios residuales en el sistema y hace

que el potencial del electrodo sea irreproducibile. Una pequena capa de calomel es todo lo que se requiere y, cuando es usada, los efectos de un mejoramiento inmediato se hacen notar.

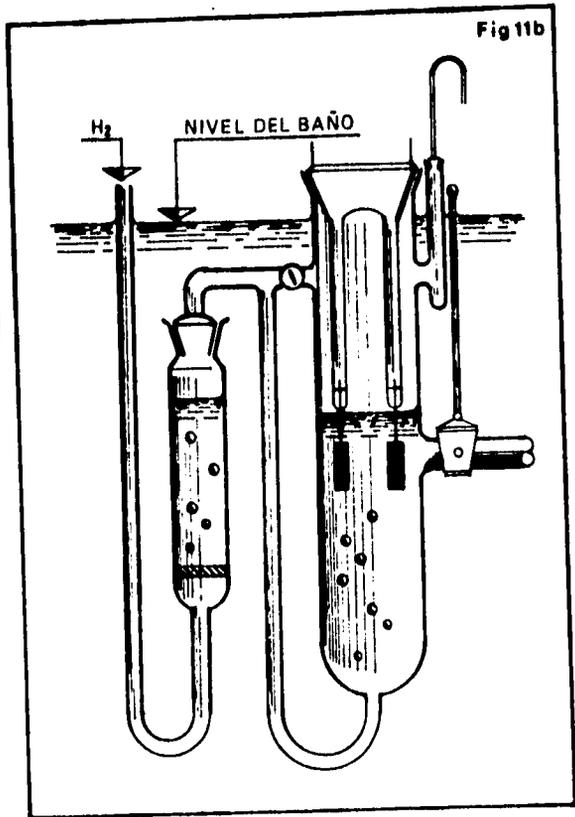
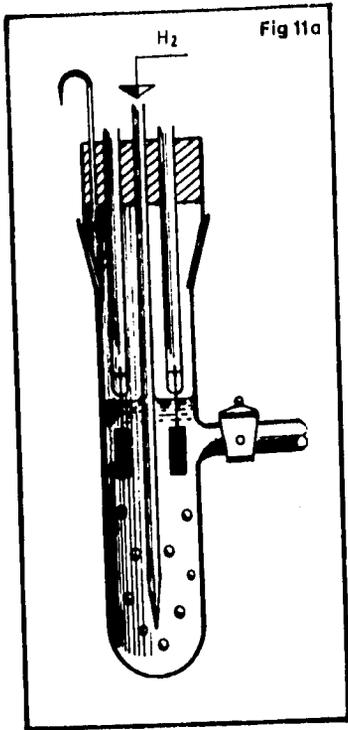
(c) El efecto cuna      Cualquiera solución acuosa que se encuentre sobre un recipiente lleno de mercurio, puede ser penetrado por capilaridad, entre el mercurio y las paredes del recipiente. Esto ha sido llamado de manera descriptiva efecto cuna [36]. Esto crea una capa anular líquida en condiciones que no son las típicas del seno de la solución que se encuentra encima del mercurio. El área interfacial que esta capa hace con el mercurio, con frecuencia excede el área de la superficie expuesta del mercurio y puede por lo tanto, tener un efecto predominante en la determinación del potencial. Se cree que este es un rasgo indeseable que puede afectar a todos los electrodos de recipientes con mercurio. La penetración de la solución puede ser prevenida al dotar de un recipiente "hidrofóbico", (método descrito por Ives y Janz [31])

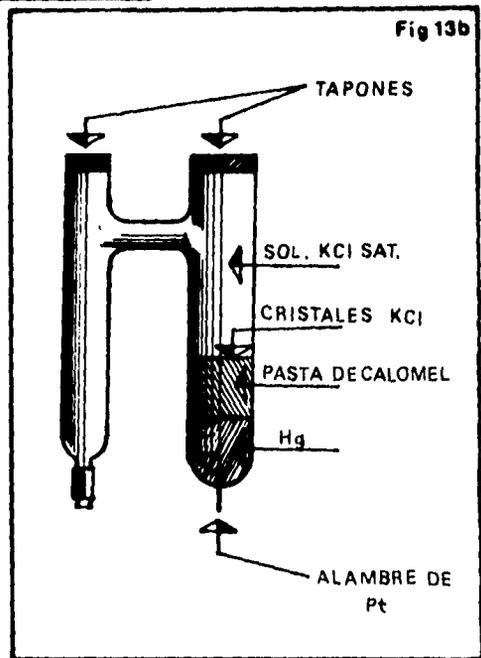
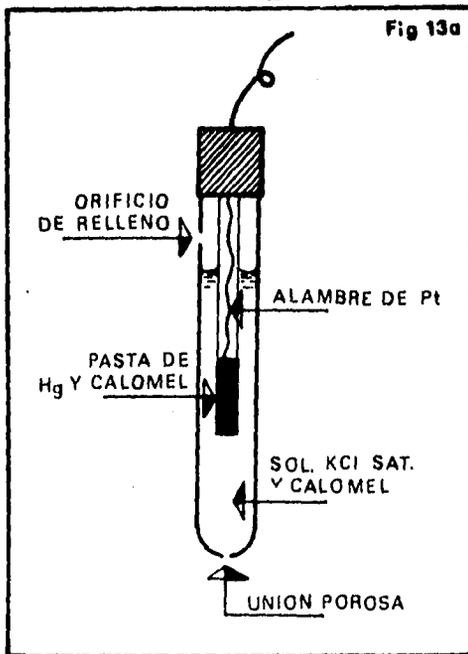
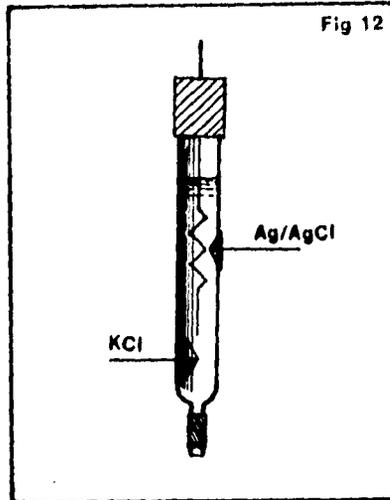
Tabla 5

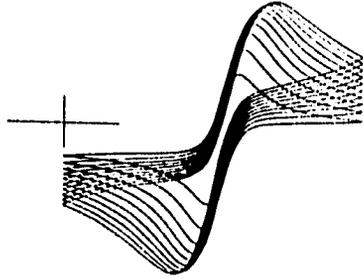
Potenciales molares estandar del electrodo de calomel (volts abs)[31]					
Autor y fecha					
Temperatura (°C)	Hills 1952	Pouradier y Chateau 1953	Grzybowski 1956	Gupta, Hills e Ives 1957	
0	-----	-----	0.27406	-----	-----
5	0.27286	0.27283	0.27321	0.27290	0.27289
10	0.27189	0.27187	0.27218	0.27194	0.27191
15	0.27075	0.27078	0.27099	0.27087	0.27082
20	0.26943	0.26949	0.26962	0.26962	0.26955
25	0.26797	0.26804	0.26812	0.26823	0.26813
30	0.26639	0.26642	0.26648	0.26661	0.26659
35	0.26466	0.26466	0.26468	0.26490	0.26485
40	0.26278	0.26273	0.26276	0.26306	0.26303
45	0.26079	0.26063	0.26068	0.26104	0.26103

Temperatura (°C)	Autor y fecha			
	Hills 1952	Fouradier y Chateau 1953	Grzybowski 1956	Gupta, Hills e Ives 1957
50	-----	0.25839	0.25841	-----
55	-----	0.25598	0.25613	-----
60	-----	0.25347	0.25376	-----
65	-----	0.25088	-----	-----
70	-----	0.24767	-----	-----

En la figura 13a y 13b se muestran dos tipos de electrodos de calomel. La figura 13b muestra un electrodo "hecho en casa".







### **XIII.. Electrodo de trabajo**

## 13.1 Mercurio

Debido a que el mercurio permanece líquido a temperaturas hasta de  $-39^{\circ}\text{C}$ , permite que sea usado ya sea en goteo, chorro o en un recipiente en configuraciones tales que es imposible hacerlo con electrodos sólidos.

El mercurio tiene la ventaja de proveer una superficie renovada y continua, lo cual permite minimizar los efectos de adsorber impurezas de la solución o el sufrir obstrucciones en la superficie del electrodo debido a la formación de capas. Además, debido a que la superficie es lisa y continua, no requiere del pretratamiento ni de pulido como es común en electrodos sólidos.

La ventaja de la superficie líquida y su amplio sobrepotencial de hidrógeno hacen del mercurio un material adecuado para procesos catódicos, siempre que su uso no este específicamente contraindicado.

## 13.2 Platino, oro y otros metales nobles

El platino y el oro son los electrodos metálicos sólidos de uso más común. El obtener estos metales con alta pureza es bastante fácil. Así mismo, son fáciles de maquinar lo que permite fabricarlos en una gran variedad de configuraciones geométricas -alambres, barras, hojas delgadas-. Son resistentes a la oxidación, pero no son totalmente inertes como se llega a suponer de antemano.

El platino tiene sobrepotenciales extremadamente pequeños para la evolución de hidrógeno, lo cual justifica su uso en la construcción de electrodos reversibles de hidrógeno.

A potenciales suficientemente positivos, todos los metales nobles forman una capa de óxido o de oxígeno en solución acuosa con una estequiometría muy bien definida, lo que permite que se use para estimar la superficie del electrodo [5]. La naturaleza exacta de esta capa de oxígeno ha sido objeto de muchas investigaciones y algunas controversias, pero investigaciones sugieren que la capa de oxígeno consiste de oxígeno quimiadsorbido con nucleación y crecimiento de una fase óxido bajo condiciones anódicas severas [37].

### 13.3 Carbón

Diferentes formas de carbono han sido usadas de manera satisfactoria como electrodos, incluyendo el grafito grado espectroscópico (usualmente impregnado con cera parafínica), grafito pirolítico (con alta densidad y formas altamente orientadas), pasta carbónica (grafito grado espectroscópico calentado en suficiente bromonaftaleno o bromobenceno en forma de pasta rígida), grafito disperso en resina epóxica o silicón, y carbón vítreo.

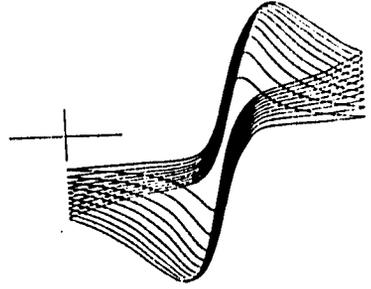
Carbono vítreo: Es un material conductor, altamente resistente al ataque químico e impenetrable por gases. Algunas de sus ventajas con respecto al platino son: menor costo, pretratamiento a través de pulido con lija fina, amplios sobrepotenciales por producción de  $H_2$  y  $O_2$  disueltos, incremento de la reversibilidad en algunos pares redox y en reacciones que involucran transferencia de protones. Entre sus desventajas con respecto al platino son: grandes corrientes residuales (en  $H_2SO_4$  1M) y poseer una superficie rugosa como resultado de la

recristalización en altas densidades de corriente.

Cera impregnada con grafito: El grafito grado espectroscópico posee una superficie rugosa por lo que puede ser penetrado tanto por la solución como por  $O_2$ , lo que lo hace inadecuado para voltametría. La impregnación de cera con grafito en condiciones de vacío hace que sea reproducible satisfactoriamente. Su superficie puede ser renovada fácilmente con un ligero pulido con una lija fina.

Grafito pirolítico: El grafito pirolítico se produce a través de la pirólisis de hidrocarburos a presiones reducidas lo que produce un depósito de cristales de carbono altamente orientados sobre un sustrato, a temperaturas entre 1000 y 2500°C. Este grafito es insensible a líquidos y gases, inerte a ataques químicos y libre de impurezas metálicas o de gases atrapados. La superficie del grafito pirolítico puede ser renovado a través del pulido con lija fina.

La fabricación y uso de electrodos de grafito pirolítico en voltametría en solución acuosa ha sido ampliamente discutido por Miller y Zittel [38].



#### **XIV.. Parte experimental**

La parte experimental de este trabajo se divide en dos partes:

En la parte I se determinan los parámetros más importantes de un voltamograma, magnitudes tales como: la corriente de pico anódico (ipa), la corriente de pico catódico (ipc), el potencial de pico anódico (Epa), el potencial de pico catódico (Epc).

A través de la manipulación de éstos se determinan magnitudes tales como: El potencial formal de reducción ( $E^{\circ'}$ ), el número de electrones transferidos en un proceso redox (n), y el coeficiente de difusión (D).

La reversibilidad electroquímica, el efecto de emplear diferentes electrodos de trabajo, el efecto de variar la concentración y la velocidad de barrido, son también analizados. Para ello se emplea el sistema  $Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$  como un ejemplo de un sistema electroquímico reversible "bien comportado" en solución acuosa. De manera comparativa a este par, se emplea el sistema  $FeCl_2/FeCl_3$ .

Por otro lado, se han encontrado iones inorgánicos, complejos metálicos, y algunos pocos compuestos orgánicos que se ven envueltos en reacciones de transferencia de electrones, sin la "necesidad" de construir o romper enlaces covalentes [39].

La gran mayoría de las reacciones electroquímicas incluyen un paso en el que se realiza la transferencia de electrones, en la cual se generan especies que reaccionan

rápidamente con los componentes del medio a través de reacciones a las que se conocen como *reacciones químicas aparejadas*.

Uno de los aspectos de mayor utilidad de la voltametría cíclica es su aplicación para el diagnóstico cualitativo de estas reacciones químicas homogéneas que se encuentran acopladas a la reacción que se lleva a cabo en la superficie del electrodo.

La voltametría cíclica tiene la capacidad de generar especies durante el barrido inicial y probar este hecho durante el barrido en la dirección contraria o en subsecuentes ciclos, todo ello en segundos. Además, la escala de tiempo del experimento puede ajustarse sobre varios órdenes de magnitud al cambiar el potencial de la velocidad de barrido, permitiendo el valorar la rapidez de varias reacciones.

Y es por ello, que en la parte II se investiga el comportamiento electroquímico del acetaminofén (N-acetil-p-aminofenol), el cual es comúnmente usado como sustituto de la aspirina (ácido acetyl salicílico)

En esta parte se ilustra entonces, el efecto de reacciones químicas aparejadas, el efecto de estas en la apariencia de los voltamogramas. También, el efecto del pH en su apariencia y en el mecanismo de reacción. El uso de la velocidad de barrido para aclarar la información sobre la mecánica.

rápidamente con los componentes del medio a través de reacciones a las que se conocen como *reacciones químicas aparejadas*.

Uno de los aspectos de mayor utilidad de la voltametría cíclica es su aplicación para el diagnóstico cualitativo de estas reacciones químicas homogéneas que se encuentran acopladas a la reacción que se lleva a cabo en la superficie del electrodo.

La voltametría cíclica tiene la capacidad de generar especies durante el barrido inicial y probar este hecho durante el barrido en la dirección contraria o en subsecuentes ciclos, todo ello en segundos. Además, la escala de tiempo del experimento puede ajustarse sobre varios órdenes de magnitud al cambiar el potencial de la velocidad de barrido, permitiendo el valorar la rapidez de varias reacciones.

Y es por ello, que en la parte II se investiga el comportamiento electroquímico del acetaminofén (N-acetil-p-aminofenol), el cual es comúnmente usado como sustituto de la aspirina (ácido acetyl salicílico)

En esta parte se ilustra entonces, el efecto de reacciones químicas aparejadas, el efecto de estas en la apariencia de los voltamogramas. También, el efecto del pH en su apariencia y en el mecanismo de reacción. El uso de la velocidad de barrido para aclarar la información sobre la mecánica.

## Parte I: Fundamentos de Voltametría Cíclica

La primera sección emplea el par  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  el cual, con frecuencia, es usado como modelo en experimentos electroquímicos. Puede ser usado para determinar áreas de electrodos [5] y diagnosticar problemas asociados con el diseño de nuevas celdas electroquímicas. También, se emplea el sistema  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$  a manera de comparación y ambas pruebas fueron usadas para demostrar algunos principios importantes de la voltametría cíclica.

### Experimento:

Reactivos Se prepararon las siguientes soluciones:

25ml de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  10mM en  $\text{KNO}_3$  1M.

25ml de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  10mM en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M.

50ml de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  10mM y  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  10mM en  $\text{KNO}_3$  1M

De esta solución se hacen soluciones de 2, 4,

6, y 8mM de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  y  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  en  $\text{KNO}_3$  1M.

25ml de  $\text{FeCl}_2$  10mM y  $\text{FeCl}_3$  10mM en  $\text{KCl}$  1M.

### Aparato

Potenciostato BAS CV-1B-120. Sistema de tres electrodos: Electrodo de trabajo de Pt (área=2.83mm<sup>2</sup>), electrodo auxiliar de platino (alambre  $\phi = 0.6\text{mm}$ ) y electrodo de referencia de Ag/AgCl. Todos los potenciales en este experimento son referidos contra el electrodo de Ag/AgCl. El potencial de salida es seguido con un multímetro. (FLUKE 8050A, Digital Multimeter).

La celda usada es de vidrio con tapa. En la tapa posee cuatro orificios para los tres electrodos y para un tubo para la

deoxigenación a través de N<sub>2</sub> burbujeado.

Procedimiento El pretratamiento de la superficie del electrodo de trabajo de platino, en caso de ser necesario, se hace con una solución ligeramente ácida (.25M HCl) y puliendo ligeramente la superficie y por último enjuagando con agua destilada.

La celda es ensamblada y llenada con la solución a examinar, en la cantidad necesaria para que el extremo de los electodos permanezcan inmersos.

Para toda la experimentación se consideró que la desoxidación con nitrógeno no afectaría de manera significativa, debido a que la desoxigenación se hace necesaria cuando el compuesto estudiado se reduce a un potencial cercano al necesario para reducir el O<sub>2</sub> (en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O), y es por ello que todas las pruebas se corrieron sin ésta.

Aquí, cabe hacer la aclaración de que las dos primeras pruebas para el par  $Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$  se corren con la solución de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 10mM en KNO<sub>3</sub> 1M. Mientras que para las siguientes se emplea la solución de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 10mM y K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 10mM en KNO<sub>3</sub> 1M. Esto se hace con el objeto de ver el efecto que tiene sobre las voltametrías, el emplear una solución en la que inicialmente se encuentre una sola de las especies (O) y una en donde se encuentren ambas especies (O y R)

Ambos barridos son iniciados en la dirección negativa con una velocidad de 20mV/s.

Para obtener el voltamograma del efecto del electrólito soporte en la apariencia de estos (VC1) (p.100), se fijan las condiciones iniciales para la primera sección, y una vez efectuado esto, el barrido de potencial se inicia obteniéndose

su voltamograma. Para ello se emplea primero la solución de  $K_3Fe(CN)_6$  10mM en  $KNO_3$  1M. Después de desconectar el electrodo de trabajo, la celda se limpia y se vuelve a llenar con  $K_3Fe(CN)_6$  10mM en  $Na_2SO_4$  1M.

Las condiciones iniciales deben de ser fijadas de la siguiente forma:

Solución (Velocidad: 20mV/cm)	Potencial inicial	Límites de barrido	Electrodo de trabajo
$K_3Fe(CN)_6$ 10mM/ $KNO_3$ 1M.	0.6V	0.6V/-0.1V	Platino
$K_3Fe(CN)_6$ 10mM/ $Na_2SO_4$ 1M	0.6V	0.6V/-0.1V	Platino

El efecto de la velocidad de barrido (V) en los voltamogramas (VC2 y VC3) (p.101 y 103) es observado usando la solución de  $K_3Fe(CN)_6$  10mM en  $KNO_3$  1M. (VC2) y empleando la solución de  $K_3Fe(CN)_6$  10mM y  $K_4Fe(CN)_6$  10mM en  $KNO_3$  1M. (VC3) y registrando los voltamogramas a velocidades variables. Para la solución de  $K_3Fe(CN)_6$  10mM en  $KNO_3$  1M. (VC2) a velocidades entre 10mV/s y 100mV/s a intervalos de 5mV/s. Para la solución de  $K_3Fe(CN)_6$  10mM y  $K_4Fe(CN)_6$  10mM en  $KNO_3$  1M. (VC3) a velocidades entre 10mV/s y 100mV/s a intervalos de 10mV/s.

Entre cada barrido, las condiciones iniciales en la superficie del electrodo deben ser restituidas moviendo suavemente arriba y abajo sin sacarlo de la solución, cuidando de que no queden burbujas sobre los electrodos.

Solución (Velocidad: variable)	Potencial inicial	Límites de barrido	Electrodo de trabajo
$K_3Fe(CN)_6$ 10mM/ $KNO_3$ 1M.	0.6V	0.6V/-0.1V	Platino
$K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6$ 10mM/ $KNO_3$ 1M	0.6V	0.6V/-0.1V	Platino

La concentración afecta del mismo modo la magnitud de los picos de corriente. Esto puede ser observado obteniendo barridos de concentraciones de soluciones de 2, 4, 6, 8, y 10 mM de  $K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  usando una velocidad de barrido de 20 mV/s. (VC4) (p.107)

Solución (Velocidad:20mV/s)	Potencial inicial	Límites de barrido	Electrodo de trabajo
$K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6$ / $KNO_3$ 1M	0.6V	0.6V/-0.1V	Platino

Así mismo, el efecto de la velocidad de barrido (V) en otra solución, esta vez la solución de  $FeCl_2$  10mM y  $FeCl_3$  10mM en  $KCl$  1M, es obtenida registrando los voltamogramas a velocidades entre 10 y 100mV/s con intervalos de 10mV/s. (VC5) (p.109)

Solución (Velocidad:20mV/s)	Potencial inicial	Límites de barrido	Electrodo de trabajo
$FeCl_2$ y $FeCl_3$ 10mM / $KCl$ 1M	0.6V	0.6V/-0.1V	Platino

El efecto de emplear un electrodo de trabajo diferente puede verse en la la voltametría cíclica de la solución de  $K_3Fe(CN)_6$  10mM y  $K_4Fe(CN)_6$  10mM en  $KNO_3$  1M., esta vez con un electrodo de trabajo de carbón vítreo (área:  $8.04mm^2$ ) (VC6) (p.111)

Solución (Velocidad:variable)	Potencial inicial	Límites de barrido	Electrodo de trabajo
$K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6$ / $KNO_3$ 1M	0.6V	0.6V/-0.1V	GCE

**Parte II: El efecto de las reacciones acopladas  
Acetaminofén (N-acetil-p-aminofenol, APAP)**

**Reactivos:** Se preparan 100ml de cada solución amortiguadora de McIlvane de pH 2.2 y pH 6 con fuerza iónica de 0.5M. Se preparan 100ml de  $H_2SO_4$  1M. (notas: para ver como se prepara la solución amortiguadora de McIlvane ver el ANEXO D)

Se preparan soluciones de APAP en cada uno de los electrólitos soportes, con una concentración aproximada de 3mM.

**Aparato:** Los mismos que en el experimento 1, solo que el electrodo de trabajo es de grafito (área=15.9mm<sup>2</sup>)

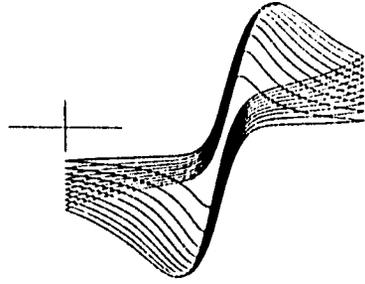
**Procedimiento:** De igual manera que en la parte 1, la celda es ensamblada y llenada con la solución a examinar, en la cantidad necesaria para que el extremo de los electodos permanescan inmersos.

También aquí se consideró que la deoxidación con nitrógeno no afectaría de manera significativa, por lo que las pruebas se corrieron sin esta.

Las condiciones iniciales deben de ser fijadas de la siguiente forma:

Electrólito soporte	Potencial inicial	Límites de barrido
pH 2.2 (VC6pH2.2)	0.0V	1.0V/-0.2V
pH 6.0 (VC7pH6.0)	0.0V	1.0V/-0.2V
$H_2SO_4$ (VC8)	0.0V	1.0V/-0.2V

Una vez fijadas las condiciones iniciales se obtienen sus voltagramas a velocidades de barrido de 40mV/s y 100mV/s.



**XV.. Equipo**

A continuación se da una lista del equipo empleado para este trabajo.

Potenciostato

BAS Cyclic Volametry  
Model CV-1B-120.

Multímetro

FLUKE Digital Multimeter.  
Model 8050A

Electrómetro

Keithley Instruments Inc.  
Electrometer 610C

Graficador

BAS X-Y Recorder.  
Model RXY

Fuente de poder

King Instruments Electronics Co.  
Dual DC Power Supply  
DPS-1306A 30V 6A

Electrodo de trabajo de Pt

(área=2.83mm<sup>2</sup>)  
Bionalytical Systems

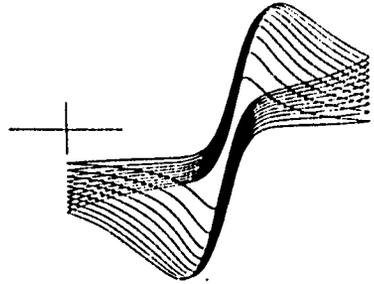
Electrodo de trabajo de carbón vítreo

(área: 8.04mm<sup>2</sup>)  
Bionalytical Systems

Electrodo de trabajo de grafito  
(área=15.9mm<sup>2</sup>)

Electrodo auxiliar de platino  
(alambre  $\phi$  = 0.6mm)

Electrodo de referencia de Ag/AgCl.



## **XVI.. Discusión de resultados**

Parte I: Fundamentos de Voltametría Cíclica

Usando los datos obtenidos,  $i_{pa}$ ,  $[i_{pc}]$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ , y a través de simples cálculos, puede determinarse una considerable información acerca del sistema ferri-ferrocianuro y del cloruro ferrico-ferroso.

Empleando la ecuación (5.1), es posible determinar  $E^{\circ}$ :

$$E^{\circ} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (5.1)$$

Tanto la ecuación (5.2) como la (5.5) nos permiten conocer que tanto el sistema se aleja de la reversibilidad electroquímica:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59mV/n \quad (5.2)$$

$$i_{pa}/[i_{pc}] = 1 \quad (5.5)$$

El número de electrones intercambiados ( $n$ ) es posible determinarlo a través de la ecuación (5.2):

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59mV/n; \quad n = 59mV/\Delta E_p$$

El efecto del electrólito soporte para el sistema ferri-ferrocianuro se observa en la gráfica VC1 (p.100). Ver tabla R1

Tabla R1

Gráfica VC1  
 Solución  $K_3Fe(CN)_6$  10mM  
 Electrólito soporte variable  
 Electrodo: Trabajo, Platino; Referencia, Ag/AgCl  
 Velocidad: 10mV/s

Elec. soporte			ipa	[ipc]	Epa	Epc	ipa/[ipc]
			$\mu A$		$mV$		
A	$KNO_3$	1M	16.50	18.25	313.5	175.0	0.9041
B	$Na_2SO_4$	1M	10.75	12.50	339.5	155.0	0.8600

Elec. soporte			$E^{o'}$	n
			$mV$	
A	$KNO_3$	1M	243.75	0.429
B	$Na_2SO_4$	1M	247.25	0.320

Aun cuando ambos electrolitos soportes presentan un  $\Delta E_p$  mayor de 59mV, claramente se ve que el electrolito soporte tiene un papel fundamental en el comportamiento del sistema. Para este caso, el electrolito soporte de  $KNO_3$  1M, es el más adecuado para el sistema ferri-ferrocianuro. También, es posible ver que el valor de  $ipa/[ipc]$  en el electrolito soporte de  $KNO_3$  1M da un valor más cercano a la unidad. En cuanto al valor de  $E^{o'}$  y al número de electrones intercambiados (n) ambos electrolitos dan valores que se alejan de los valores teóricos:

$$n = 1$$

$$E^{o'} = 360 \text{ mV}$$

El efecto de la velocidad de barrido,  $v$ , en la apariencia de los voltamogramas puede verse en la gráfica VC2 (p.101) y en la VC3 (p.103). La diferencia entre ambas gráficas es el hecho de que para realizar la gráfica VC2 se empleó únicamente solución de  $K_3Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M, mientras que para la gráfica VC3 se empleó ambas especies, esto es:  $K_3Fe(CN)_6$  10mM y  $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M.

Tabla R2

Gráfica VC2

Solución  $K_3Fe(CN)_6$  10mM /  $KNO_3$  1M

Electrodos: Trabajo, Platino; Referencia, Ag/AgCl

Vel	ipa [ipc]		Epa	Epc	ipa/[ipc]	Epa-Epc
mV/s	$\mu A$		mV			mV
A 10	12.00	14.50	295.0	197.5	0.8276	97.5
B 15	15.50	17.00	305.0	189.5	0.9176	115.5
C 20	17.25	18.00	315.0	180.0	0.9583	135.0
D 25	18.50	20.00	320.0	175.0	0.9250	145.0
E 30	19.50	21.75	327.5	167.5	0.8966	160.0
F 35	20.25	22.75	332.5	160.0	0.8910	172.5
G 40	20.75	23.50	340.0	152.5	0.8830	187.5
H 45	21.25	24.25	342.5	145.0	0.8763	197.5
I 50	21.50	24.75	347.5	140.0	0.8687	207.5
J 55	21.00	25.25	355.0	137.5	0.8317	217.5
K 60	21.50	25.75	365.0	127.5	0.8349	237.5
L 65	21.25	25.75	370.0	120.0	0.8252	250.0
M 70	21.25	26.00	377.5	115.0	0.8173	262.5
N 75	21.50	26.25	389.5	106.0	0.8190	283.5
O 80	21.25	26.25	390.0	102.5	0.8095	287.0
P 85	21.25	26.50	395.0	95.0	0.8019	300.0
Q 90	21.50	26.75	405.0	87.5	0.8037	317.5
R 95	21.50	26.50	407.5	77.5	0.8113	330.0
S 100	21.20	26.75	410.0	70.0	0.8037	340.0

Tabla R2a

Vel	E	n
mV/s	mV	
A 10	246.25	0.605
B 15	247.25	0.511
C 20	247.50	0.437
D 25	247.50	0.407
E 30	247.50	0.369
F 35	246.25	0.342
G 40	246.25	0.314
H 45	243.75	0.299
I 50	243.75	0.284
J 55	246.25	0.271
K 60	246.25	0.248
L 65	245.00	0.236
M 70	246.25	0.225

Vel	E'	n
mV/s	mV	
N 75	247.75	0.208
O 80	221.00	0.249
P 85	247.50	0.193
Q 90	245.00	0.187
R 95	241.25	0.180
S 100	242.25	0.172

$$\overline{E'} = 244.45$$

Tabla R3

Gráfica VC3

Solución  $K_3Fe(CN)_6$  10mM y  $K_4Fe(CN)_6$  10 mM /  $KNO_3$  1M

Electrodos: Trabajo, Platino; Referencia, Ag/AgCl

Vel	ipa	[ipc]	Epa	Epc	ipa/[ipc]	Epa-Epc
mV/s	$\mu A$		mV			mV
A 10	28.13	29.13	286.0	201.5	0.9656	84.5
B 15	34.75	34.00	294.0	197.5	1.0220	96.5
C 20	38.75	37.50	300.0	190.0	1.0333	110.0
D 25	41.25	39.63	304.5	184.5	1.0408	120.0
E 30	47.13	41.75	309.5	178.0	1.0333	131.5
F 35	45.00	43.75	314.9	172.0	1.0285	142.9
G 40	45.00	45.63	319.5	167.5	0.9862	152.5
H 45	45.63	45.63	324.0	162.5	1.0000	161.5
I 50	47.50	45.00	328.5	159.5	1.0555	169.0
J 55	46.88	46.25	334.0	152.5	1.0136	181.5
K 60	48.75	47.50	337.5	146.5	1.0263	191.0

Tabla R3a

Vel	E <sup>o'</sup>	n
mV/s	mV	
A 10	243.75	0.698
B 15	245.75	0.611
C 20	245.00	0.536
D 25	244.50	0.492
E 30	243.75	0.449
F 35	243.45	0.413
G 40	243.25	0.387
H 45	243.25	0.365
I 50	244.00	0.349
J 55	243.25	0.345
K 60	242.00	0.309

$$\overline{E^{o'}} = 243.81$$

En ambas tablas, puede verse al comparar que el orden de magnitud de las intensidades de los picos anódicos y catódicos, en la tabla R3 son aproximadamente el doble en comparación a las de la tabla R2, y esto va de acuerdo a que la concentración de las especies electroactivas es también el doble, y la intensidad de los picos es dependiente de la concentración, de acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik (5.3):

$$i_p = 2.69 \times 10^5 A (n^{3/2}) C (DV)^{1/2} \quad (5.3)$$

El valor de  $i_{pa}/|i_{pc}|$ , en el caso del sistema que presenta ambas especies (VC3) da valores más cercanos a la unidad, en comparación con el sistema que presenta únicamente una de las especies electroactivas inicialmente (VC2). Por lo tanto, puede considerarse que el sistema que posee inicialmente ambas especies electroactivas (VC3) actúa de manera más electroquímicamente reversible.

También, el número de electrones intercambiados ( $n$ ) en ambas pruebas difiere de la unidad. Aquí puede verse que mientras se va aumentando la velocidad de barrido, el valor calculado de  $n$ , se va haciendo más pequeño, a la vez que  $\Delta E_p$  va aumentando. Esto es, a medida de que se aumenta la velocidad de barrido, el sistema se aleja de su comportamiento reversible.

Este comportamiento puede deberse a que, a medida de que la velocidad de barrido se va incrementando, la rapidez en el transporte de materia entre el seno de la solución y el electrodo decrece. Esto a su vez se debe a que la electrólisis de los reactivos agota su concentración en la superficie del electrodo.

Debido a que la difusión es el principal medio para el movimiento de reactivos a la superficie y este es un modo relativamente lento de transporte de masa que no puede mantener un perfil de concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo. Por lo tanto, la zona de agotamiento crece. En este sentido, la distancia promedio que las moléculas reactantes deben atravesar para alcanzar la superficie se incrementa.

Pero comparativamente, el sistema que presenta ambas especies electroactivas (VC3) da valores de  $i_{pa}/[i_{pc}]$  más cercanos a la unidad y de  $\Delta E_p$  más pequeño (y a su vez más cercanos a 59mV). Ambas pruebas dan un valor de  $E^{\circ'}$  que, si bien el promedio de ambas se alejan de lo teórico, las dos son del mismo orden de magnitud.

Gráfica	$E^{\circ'}$ (mV)
VC2	244.45
VC3	243.81

Como es descrito en la ecuación de Randles-Sevcik (5.3),  $i_p$  debe incrementarse con  $v^{1/2}$ :

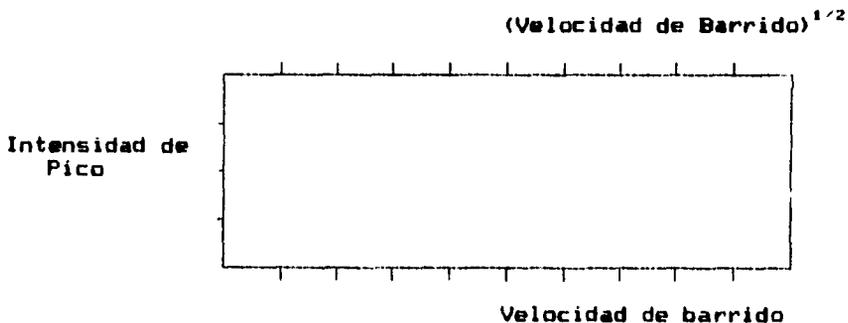
$$i_p = 2.69 \times 10^5 A(n^{3/2})C(Dv)^{1/2} \quad (5.3)$$

siempre que el control sea difusional. Mientras que para control por adsorción  $i_p$  debe incrementarse con  $V$ .

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} V \Gamma_{\infty}^* \quad (11.12)$$

De acuerdo a esto,  $i_p$  se incrementara con  $(V^{1/2})$  si el control es difusional, entonces al graficar  $i_p$  vs.  $V^{1/2}$  debe de dar una línea recta. En el caso de que el control sea por adsorción, al graficar  $i_p$  vs.  $V$  debe de dar una línea recta.

El análisis del tipo de control que se presenta en las gráficas VC2 y VC3, se hace en las gráficas VC2a ( $i_p$ ), VC2b ( $i_{pc}$ ) (p.102), VC3a ( $i_p$ ) y VC3b ( $i_{pc}$ ) (p.104), respectivamente. En ellas se representan las variables de la siguiente forma:



Este tipo de representación se hace con el fin de facilitar la comparación entre el comportamiento de  $i_p/V^{1/2}$  (difusión), contra el de  $i_p/V$  (adsorción).

En la grafica VC2a, se hace evidente que ambas representaciones,  $i_p/i_c$  e  $i_p/v^{1/2}$ , presentan un comportamiento que podría describirse por dos situaciones. A velocidades bajas (entre 10mV/s y 50mV/s) parece ser que la intensidad de pico anódico es dependiente de  $v^{1/2}$ . Mientras que para velocidades mayores (de 50mV/s hasta 100mV/s) la intensidad muestra un comportamiento que pudiese ser independiente de la velocidad.

Analizemos inicialmente la primera situación. En esta,  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  muestra un comportamiento más lineal que  $i_p$  vs.  $v$  por lo que el control en este rango de velocidades el control podría ser difusional.

Mientras que para velocidades mayores se observa otro comportamiento,  $i_p$  independiente de la velocidad. Esto puede deberse a que este sistema se encuentra en equilibrio a bajas velocidades, mientras que a altas velocidades se encuentra bajo un control cinético. (como se vió para las variaciones de  $i_p/[i_{pc}]$  y de  $\Delta E_p$ )

Para la intensidad de pico catódico (VC2b), muestra un comportamiento parecido. En esta el rango de velocidades de la primera pendiente se situa entre 10mV/s y 65mV/s, presentándose otra pendiente a velocidades mayores. Los coeficientes de correlación son los siguientes:

Gráfica	rango	parámetro	C.R.
VC2a	10 a 50mV/s	$i_p$ vs. $v^{1/2}$	0.9657
VC2b	10 a 65mV/s	$i_{pc}$ vs. $v^{1/2}$	0.9837

Para las gráficas VC3a y VC3b también se da un comportamiento que podría describirse por dos situaciones. El comportamiento más lineal lo da  $i_p/v^{1/2}$  en un rango de velocidad entre 10 y 35 mV/s, y para 10 y 40mV/s respectivamente. Mientras

que para velocidades mayores se observa otra pendiente. Los coeficientes de correlación son los siguientes:

Gráfica	rango	parámetro	C.R.
VC3a	10 a 35mV/s	ipa vs. $V^{1/2}$	0.9657
VC3b	10 a 40mV/s	ipc vs. $V^{1/2}$	0.9837

En la gráfica VC3' (p.105) se repite la prueba de la gráfica VC3 pero en esta se emplea además del pretratamiento de la superficie del electrodo de trabajo de platino (a través de un sutil pulido empleando para ello una solución ligeramente ácida (HCl 0.25M)), se procedió también a una limpieza electroquímica, empleando como cátodo al electrodo de trabajo de platino y como ánodo un alambre de platino, en una solución de HCl 0.25M a un voltaje de 15V. durante un tiempo de 2 minutos.

Tabla R3'  
Gráfica VC3'

Solución  $K_3Fe(CN)_6$  10mM y  $K_4Fe(CN)_6$  10 mM /  $KNO_3$  1M  
Electrodos: Trabajo, Platino; Referencia, Ag/AgCl  
Limpieza a través de pulido y electroquímicamente

Vel	ipa	[ipc]	Epa	Epc	ipa/[ipc]	Epa-Epc
mV/s	$\mu A$		mV			mV
A 10	27.75	29.75	290.0	210.0	0.9328	80.0
B 20	40.00	41.25	304.5	199.0	0.9673	105.5
C 30	44.75	47.50	310.0	188.0	0.9421	122.0
D 40	47.50	50.00	320.5	179.0	0.9500	141.5
E 50	51.25	52.50	334.0	171.0	0.9762	163.0
F 60	52.50	55.00	343.0	162.5	0.9545	180.0
G 70	55.00	55.00	355.0	155.0	1.0000	200.0
H 80	53.75	54.50	370.0	146.0	0.9862	224.0
I 90	53.00	56.25	379.5	135.0	0.9422	244.5
J 100	53.75	56.25	385.0	122.5	0.9556	262.5

Tabla R3'a

Vel	$E^{\circ'}$	n
mV/s	mV	
A 10	250.00	0.738
B 20	251.75	0.599
C 30	249.00	0.484
D 40	249.75	0.417
E 50	252.50	0.362
F 60	252.75	0.327
G 70	255.00	0.295
H 80	258.00	0.263
I 90	257.25	0.241
J 100	253.75	0.225

$$\overline{E^{\circ'}} = 252.96$$

Para las gráficas VC3'a y VC3'b también se observan unos resultados descritos por dos situaciones, uno a bajas velocidades y otro a altas velocidades. De la misma manera que en las anteriores gráficas, a bajas velocidades el comportamiento más lineal lo da  $i_p/v^{1/2}$  con rangos de velocidad entre 10 y 70 mV/s, y para 10 y 60mV/s respectivamente. Los coeficientes de correlación son los siguientes:

Gráfica	rango	parámetro	C.R.
VC3'a	10 a 70mV/s	$i_{pa}$ vs. $v^{1/2}$	0.9727
VC3'b	10 a 60mV/s	$i_{pc}$ vs. $v^{1/2}$	0.9733

De los resultados puede verse la importancia de la limpieza del electrodo de trabajo. Los valores obtenidos de  $\Delta E_p$  en la gráfica VC3' son más cercanos a lo teórico (59mV) que en la gráfica VC3. También, el valor numérico de n se acerca más al valor teórico (1) en la gráfica VC3'. El valor promedio de  $E^{\circ'}$ , aun cuando en ambos casos se alejan del valor teórico (360mV), en la gráfica VC3' da un valor más cercano en comparación con el obtenido en la gráfica VC3. También aquí se presenta otra

pendiente a partir de ciertas velocidades mayores, pero el rango de velocidades, en las cuales el comportamiento se puede considerar en equilibrio, es mayor.

Gráfica	$E^*$ (mV)
VC3	243.81
VC3'	252.96

También, la ecuación de Randles-Sevcik (5.3) indica que tanto  $i_{pa}$  como  $i_{pc}$  son directamente proporcionales a la concentración. El efecto de aumentar la concentración puede verse en la gráfica VC4 (p.107). A través de ella, es posible determinar la concentración de una solución de ferri-ferrocianuro desconocida al emplear esta como curva patrón.

Tabla R4

Gráfica VC4

Solución  $K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  /  $KNO_3$  1M  
 ambas especies a la concentración indicada

Velocidad de Barrido: 20 mV/s

Electrodos: Trabajo, Platino; Referencia, Ag/AgCl

Conc.	$i_{pa}$	$[i_{pc}]$	$E_{pa}$	$E_{pc}$	$i_{pa}/[i_{pc}]$	$E_{pa}-E_{pc}$
mM	$\mu A$		mV			mV
A 2	6.75	7.25	305.0	200.0	0.9310	105.0
B 4	14.75	15.00	302.5	197.5	0.9833	105.0
C 6	22.75	22.50	302.5	200.0	1.0111	102.5
D 8	30.75	30.75	302.5	197.5	1.0000	105.0
E 10	37.00	37.25	302.5	195.0	0.9933	107.5

Conc.	$E^{\circ'}$	n
mM	mV	
A 2	252.50	0.562
B 4	250.00	0.562
C 6	251.25	0.575
D 8	250.00	0.562
E 10	248.75	0.549

$$\overline{E^{\circ'}} = 250.50$$

En la gráfica VC5 (p.109) se hace el mismo análisis para el sistema ferri-ferro cloruro.

Tabla R5

Gráfica VC5  
 Solución  $\text{FeCl}_2$  10mM y  $\text{FeCl}_3$  10 mM /  $\text{KCl}$  1M  
 Electrodo: Trabajo, Platino; Referencia,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

Vel	ipa	[ipc]	Epa	Epc	ipa/[ipc]	Epa-Epc
mV/s	$\mu\text{A}$		mV			mV
A 10	115.0	124.0	536.0	438.0	0.9274	98.0
B 20	156.0	161.0	549.0	427.0	0.9689	122.0
C 30	183.0	190.0	562.0	419.0	0.9632	143.0
D 40	200.0	209.0	579.0	405.0	0.9569	174.0
E 50	210.0	220.0	589.0	393.0	0.9545	196.0
F 60	220.5	231.0	600.0	381.0	0.9545	219.0
G 70	230.0	237.5	610.0	369.0	0.9684	241.0
H 80	235.0	242.5	624.0	359.0	0.9691	265.0
I 90	237.5	245.0	633.0	345.0	0.9694	288.0
J 100	241.5	246.0	640.0	335.0	0.9817	305.0

Vel	$E^{\circ}$	n
mV/s	mV	
A 10	487.00	0.602
B 20	488.00	0.484
C 30	490.50	0.413
D 40	492.00	0.339
E 50	491.00	0.301
F 60	490.50	0.269
G 70	489.50	0.245
H 80	491.50	0.223
I 90	489.00	0.205
J 100	487.50	0.193

En estos resultados puede verse que el sistema ferri-ferro cloruro actúa también de manera similar que el sistema

ferri-ferrocianuro. En este caso, también el sistema se ve controlado por difusión ( $i_p/v^{1/2}$ ). Los coeficientes de correlación son los siguientes:

Gráfica	rango	parámetro	C.R.
VC5a	10 a 100mV/s	$i_p$ vs. $v^{1/2}$	0.9710
VC5b	10 a 100mV/s	$i_{pc}$ vs. $v^{1/2}$	0.9655

En la gráfica VC6 (p.111) se emplea como electrodo de trabajo de uno de carbón vítreo, lo que nos permite comparar su comportamiento frente al electrodo de trabajo de platino.

Tabla R6

Gráfica VC6

Solución  $K_3Fe(CN)_6$  10mM y  $K_4Fe(CN)_6$  10 mM /  $KNO_3$  1M  
Electrodos: Trabajo, Carbón Vítreo; Referencia, Ag/AgCl

Vel	$i_p$	$[i_{pc}]$	Epa	Epc	$i_p/[i_{pc}]$	Epa-Epc
mV/s	$\mu A$		mV			mV
A 10	95.5	96.0	298.5	210.0	0.9635	88.5
B 20	135.0	136.5	310.0	196.0	0.9890	114.0
C 30	155.0	162.0	323.0	186.0	0.9568	137.0
D 40	172.5	177.5	332.0	176.0	0.9718	156.0
E 50	181.0	191.0	341.0	166.5	0.9476	174.5
F 60	186.5	197.5	353.5	158.5	0.9418	195.0
G 70	193.5	202.5	360.0	150.0	0.9555	210.0
H 80	190.0	207.5	369.5	141.5	0.9157	228.0
I 90	193.5	206.5	380.0	130.0	0.9370	250.0
J 100	195.0	210.0	389.5	121.0	0.9286	268.5

Vel	$E^{\circ'}$	n
mV/s	mV	
A 10	254.25	0.667
B 20	253.00	0.517
C 30	254.50	0.431
D 40	254.00	0.378
E 50	253.75	0.338
F 60	256.00	0.303
G 70	255.00	0.281
H 80	255.50	0.259
I 90	255.00	0.236
J 100	255.25	0.220

$$\overline{E^{\circ'}} = 254.63$$

Aquí puede verse que el electrodo de trabajo de platino da valores más cercanos, en promedio, al valor ideal de  $\Delta E_p$  que el electrodo de trabajo carbón vítreo en el sistema  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6/KNO_3$  1M, por lo que el sistema se comporta más reversible electroquímicamente empleando el electrodo de platino.

En este caso, también el sistema se ve controlado por difusión ( $i_p/v^{1/2}$ ). Los coeficientes de correlación son los siguientes:

Gráfica	rango	parámetro	C.R.
VC6a	10 a 70mV/s	$i_{pa}$ vs. $v^{1/2}$	0.9727
VC6b	10 a 50mV/s	$i_{pc}$ vs. $v^{1/2}$	0.9924

La pendiente de las gráficas de  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  pueden emplearse para determinar el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ). En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos para todas las pruebas.

Experimento VC1

Coeficiente de Difusión

Electrólito Soporte	$D_{red}$ $\text{cm}^2/\text{s}$	$D_{ox}$ $\text{cm}^2/\text{s}$
A $\text{KNO}_3$	0.0000046812	0.0000057268
B $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.0000019870	0.0000026866

Experimento VC2

Coeficiente de Difusión

Velocidad $\text{mV/s}$	$D_{red}$ $\text{cm}^2/\text{s}$	$D_{ox}$ $\text{cm}^2/\text{s}$
10 → 50	0.0000021669	
10 → 85		0.0000025078

Experimento VC3

Coeficiente de Difusión

Velocidad $\text{mV/s}$	$D_{red}$ $\text{cm}^2/\text{s}$	$D_{ox}$ $\text{cm}^2/\text{s}$
10 → 35	0.0000030279	
10 → 40		0.0000028241

Experimento VC3'

Coeficiente de Difusión

Velocidad $\text{mV/s}$	$D_{red}$ $\text{cm}^2/\text{s}$	$D_{ox}$ $\text{cm}^2/\text{s}$
10 → 70	0.0000025948	
10 → 60		0.0000029863

Experimento VC5

Coefficiente de Difusión

Velocidad mV/s	Dred cm <sup>2</sup> /s	Dox cm <sup>2</sup> /s
10 → 100	0.000038704	
10 → 100		0.000042121

Experimento VC6

Coefficiente de Difusión

Velocidad mV/s	Dred cm <sup>2</sup> /s	Dox cm <sup>2</sup> /s
10 → 70	0.0000038751	
10 → 50		0.0000045352

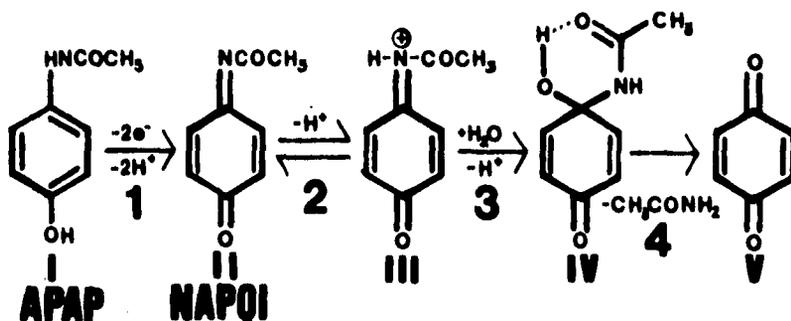
Los valores reportados para los coeficientes de difusión para el sistema ferri/ferrocianuro son los siguientes:

Especie	Coeficiente de Difusión (cm <sup>2</sup> /s)	
	Newman (55)	Angell y Dickinson (56)
Fe <sup>3+</sup> (CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> (Dox)	8.96x10 <sup>-6</sup>	8.9x10 <sup>-6</sup>
Fe <sup>2+</sup> (CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (Dred)	7.39x10 <sup>-6</sup>	8.0x10 <sup>-6</sup>

**Parte II:** El efecto de las reacciones acopladas  
 Acetaminofén (N-acetil-p-aminofenol, APAP)

El acetaminofén (N-acetil-p-aminofenol, APAP), ingrediente activo de medicamentos tales como el Tylenol o Tempra, el cual es comunmente usado como sustituto de la aspirina. Sin embargo, y a diferencia de esta, se conoce el hecho de que cuando se administra en grandes cantidades causa problemas en el hígado y en el riñón. Se cree que un metabolito del APAP es el agente hepatóxico.

El mecanismo de oxidación del APAP es el siguiente:



El APAP es oxidado electroquímicamente en un proceso que es dependiente del pH (2e y 2 protones) para generar el N-acetil-p-quinonamina (NAPQI) (paso 1). La frecuencia con que ocurren las reacciones químicas que involucran el NAPQI son dependientes del pH. Al variar el pH del medio y la velocidad de barrido en las voltametrías cíclicas, las reacciones del NAPQI pueden ser rastreadas.

A  $\text{pH} \geq 6$ , el NAPQI puede existir en forma no protonada y estable (II) (ver VC7pH6.0 p.113). Los picos catódicos y anódicos

se encuentran razonablemente definidos. El pico anódico representa el paso 1 del mecanismo propuesto, mientras que el pico catódico representa el paso opuesto. La apariencia similar en ambos voltamogramas (a  $V=40\text{mV/s}$  y  $V=100\text{mV/s}$ ) indica que las especies involucradas son estables en las condiciones del voltamograma. La amplia separación entre los picos, en condiciones de  $\text{pH}=6$ , es una manifestación de una posible transferencia lenta de electrones.

Bajo condiciones más ácidas, el NAPQI es inmediatamente protonado (paso 2) generando especies menos estables pero electroquímicamente activas (III), las cuales rápidamente producen (paso 3) formas hidratadas (IV) las cuales son electroquímicamente inactivas en condiciones de los potenciales examinados. El voltamograma a  $\text{pH}=2.2$  (ver VC8pH2.2 p.114) es consistente con este mecanismo. En este se observa un pico catódico pequeño debido a la reducción del NAPQI protonado (III), el cual se hace más evidente cuando la velocidad de barrido es de  $100\text{mV/s}$ . Este pico puede ser más pronunciado si se emplean velocidades mayores, pero estas requieren del uso de un osciloscopio. A velocidades menores de  $40\text{mV/s}$ , el pico catódico debido a la reducción del NAPQI protonado no se observa.

Todo el NAPQI protonado (III) es convertido a una forma hidratada inactiva (IV), antes de alcanzar potenciales suficientemente negativos. El NAPQI hidratado (IV) se convierte a benzoquinona (paso 4), sin embargo, el medio debió ser extremadamente ácido para que la rapidez del proceso sea lo suficientemente significativa para que la reducción de la benzoquinona sea registrable durante el voltamograma. El medio empleado fue  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. (ver VC9H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.115). La onda de reducción es amplia debido a la formación de benzoquinona (V), a partir del NAPQI hidratado (IV) lo cual ocurre durante el barrido en la dirección contraria.

Quando la velocidad es de 40mV/s, el tiempo requerido para alcanzar potenciales lo suficientemente negativos (durante el barrido en la dirección contraria), se ve incrementado permitiendo la acumulación de la benzoquinona (V). Consecuentemente, el pico debido a la reducción de la benzoquinona (V) debiera de encontrarse bien definido cuando la velocidad de barrido es lenta.

El pequeño pico anódico que antecede al del APAP (ver VC9HzSD<sub>4</sub>) corresponde a la oxidación de la hidroquinona.

FECHA 18-3-83

## Voltametría Cíclica

VC1

SERIE Efecto del electrolito soporte  
SOLUCION  $K_3Fe(CN)_6$  10mM

ELECTRODO DE TRABAJO: Platino  
REFERENCIA: Ag/AgCl

PRETRATAMIENTO: Limpieza con sol. HCl 0.25 M.

TEMPERATURA 25°C GAS DE PURGA: - sin -

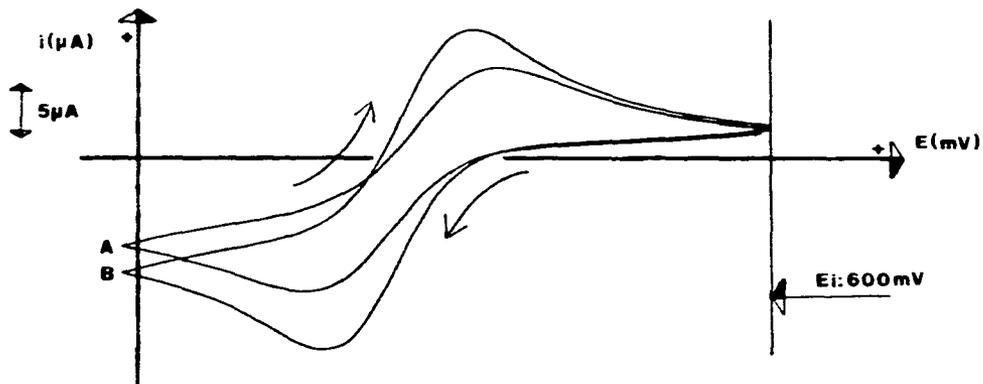
VELOCIDAD DE BARRIDO: 20mV/s

POTENCIAL INICIAL 600mV

DIRECCION DEL BARRIDO: Catódico

ESCALA i: 5 $\mu$ A/cm E: 50mV/cm

COMENTARIOS



Electrolito soporte

A  $KNO_3$  1M

B  $Na_2SO_4$  1M

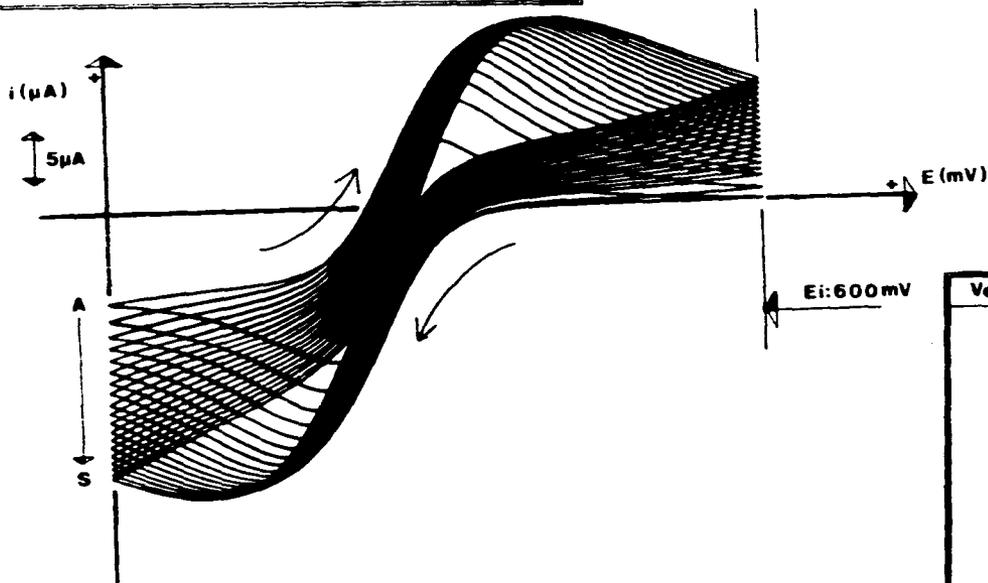
FECHA: 17-3-93

SERIE Efecto de la velocidad de barrido  
SOLUCION  $K_3Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M

ELECTRODO DE TRABAJO: Platino  
REFERENCIA Ag/AgCl  
PRETRATAMIENTO Limpieza con sol. HCl 0.25 M.  
TEMPERATURA 25°C GAS DE PURGA: - sin -  
VELOCIDAD DE BARRIDO: Variable, ver tabla  
POTENCIAL INICIAL: 600mV  
DIRECCIÓN DEL BARRIDO: Catódico  
ESCALA i: 5 $\mu$ A/cm E: 50mV/cm  
COMENTARIOS

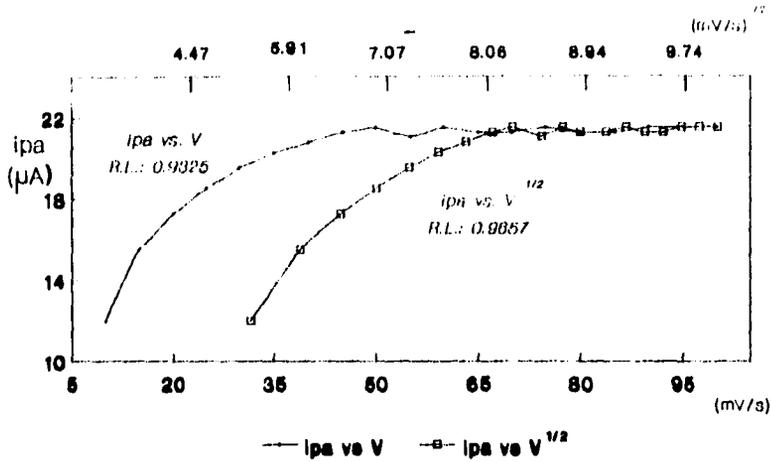
## Voltametría Cíclica

VC2



Velocidad mV/s	
A	10
B	15
C	20
D	25
E	30
F	35
G	40
H	45
I	50
J	55
K	60
L	65
M	70
N	75
O	80
P	85
Q	90
R	95
S	100

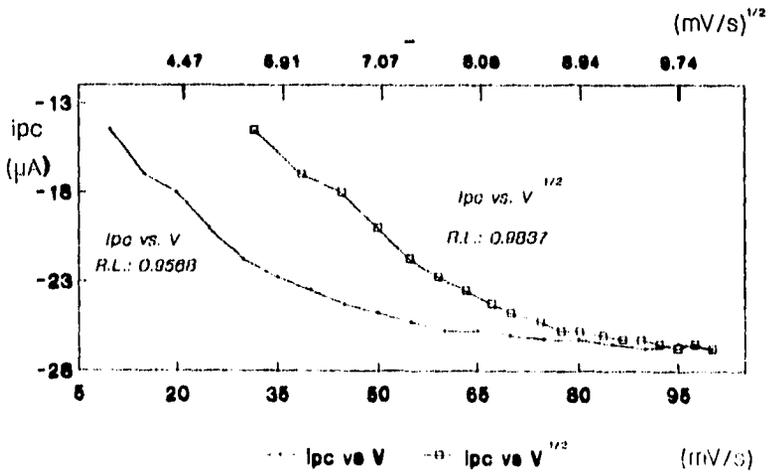
### Voltametría Cíclica



$K_3Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M  
 Electrodo: Trabajo..Pt; Ref..Ag/AgCl  
 Temperatura: 25°C

Gráfica VC2a

### Voltametría Cíclica



$K_3Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M  
 Electrodo: Trabajo..Pt; Ref..Ag/AgCl  
 Temperatura: 25°C

Gráfica VC2b

FECHA: 26-3-93

SERIE Efecto de la velocidad de barrido  
SOLUCION  $K_3Fe(CN)_6$  10mM/ $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M

ELECTRODO DE TRABAJO Platino  
REFERENCIA Ag/AgCl

PRETRATAMIENTO Limpieza con sol. HCl 0.25 M.

TEMPERATURA 25°C GAS DE PURGA: - sin -

VELOCIDAD DE BARRIDO: Variable, ver tabla

POTENCIAL INICIAL 600mV

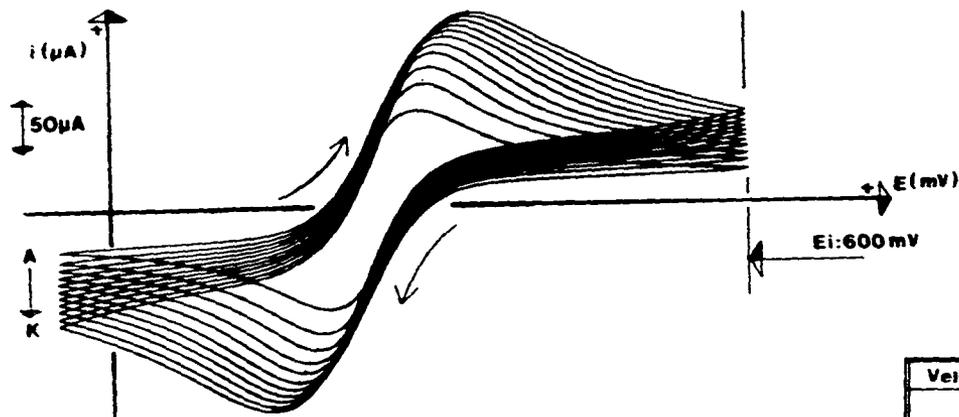
DIRECCION DEL BARRIDO Catódico

ESCALA i: 12.5  $\mu A/cm$  E: 50mV/cm

COMENTARIOS

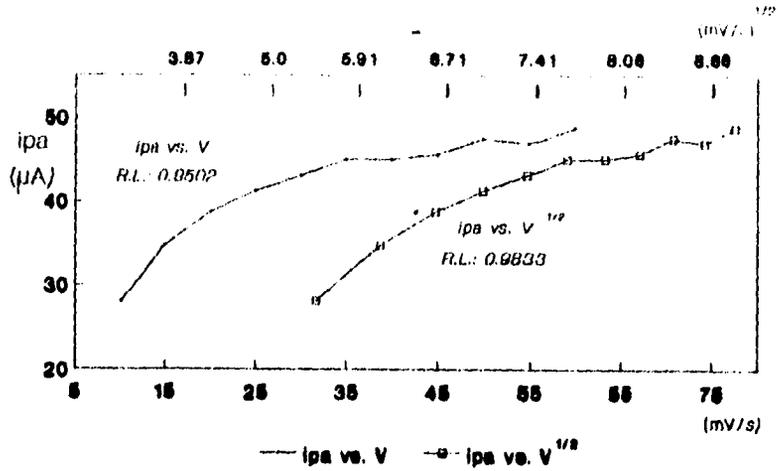
## Voltametría Cíclica

VC3



Velocidad (mV/s)	
A	10
B	15
C	20
D	25
E	30
F	35
G	40
H	45
I	50
J	55
K	60

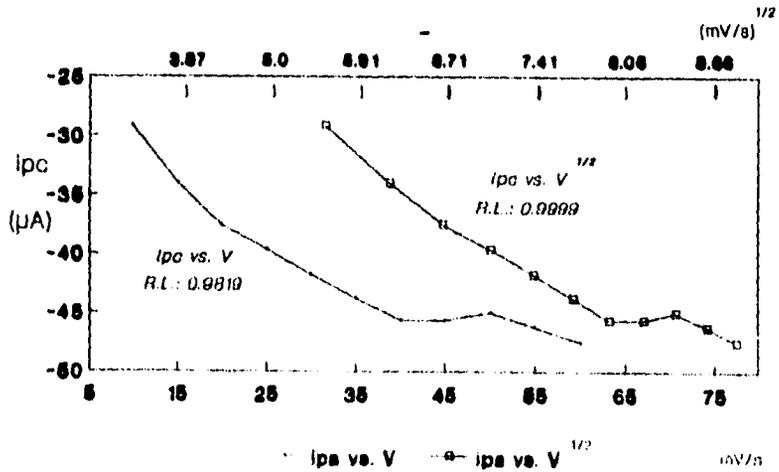
### Voltametría Cíclica



$K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M  
 Electrodo: trabajo..Pt; Ref.: Ag/AgCl  
 Temperatura: 25°C

Gráfica VC3a

### Voltametría Cíclica



$K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M  
 Electrodo: trabajo..Pt; Ref.: Ag/AgCl  
 Temperatura: 25°C

Gráfica VC3b

FECHA 28-4-93

SERIE Efecto de la velocidad de barrido  
SOLUCION  $K_3Fe(CN)_6$  10mM/ $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M

ELECTRODO DE TRABAJO Platino  
REFERENCIA Ag/AgCl

PRETRATAMIENTO Limpieza con sol. HCl 0.25 M.

TEMPERATURA 25°C GAS DE PURGA - sin -

VELOCIDAD DE BARRIDO Variable, ver tabla

POTENCIAL INICIAL 600mV

DIRECCION DEL BARRIDO Catódico

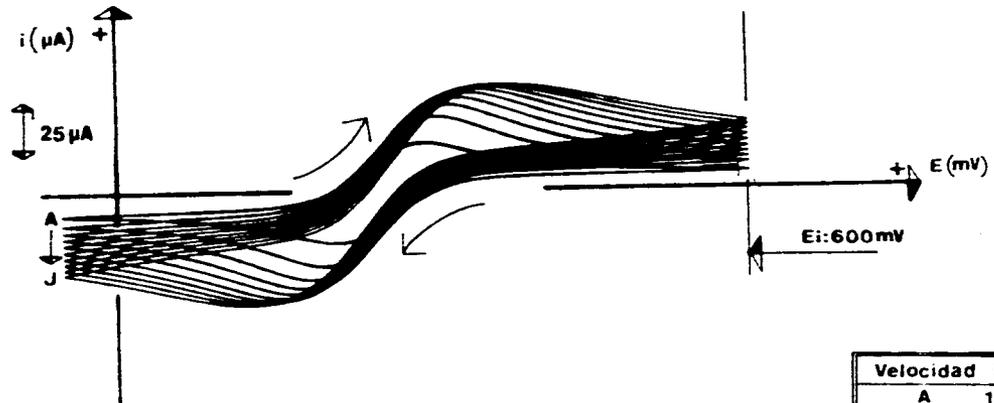
ESCALA i: 25  $\mu$ A/cm E: 50mV/cm

COMENTARIOS



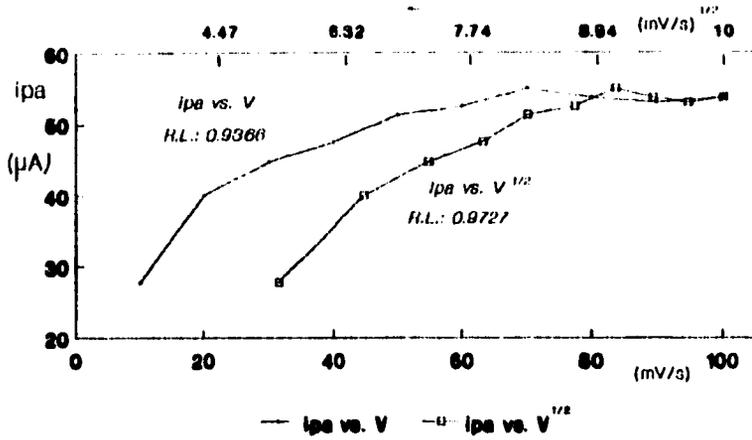
## Voltametría Cíclica

VC3'



Velocidad (mV/s)	
A	10
B	20
C	30
D	40
E	50
F	60
G	70
H	80
I	90
J	100

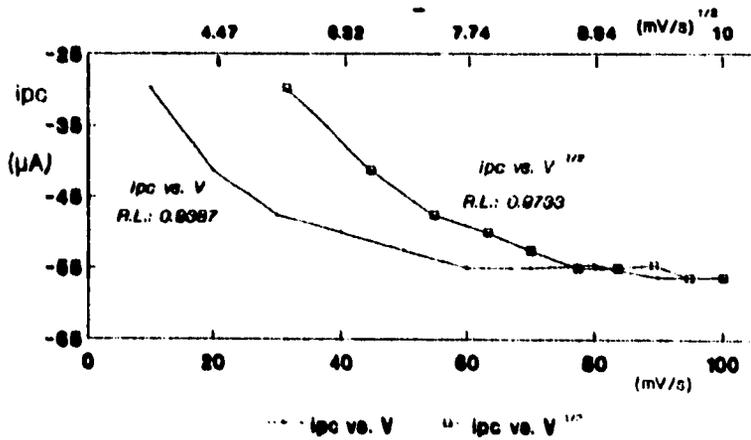
### Voltametría Cíclica



$K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M  
 Electrodo: Trabajo..Pt;Ref.:Ag/AgCl  
 Temperatura: 25°C

Gráfica VC3a'

### Voltametría Cíclica



$K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M  
 Electrodo: Trabajo..Pt;Ref.:Ag/AgCl  
 Temperatura: 25°C

Gráfica VC3'b

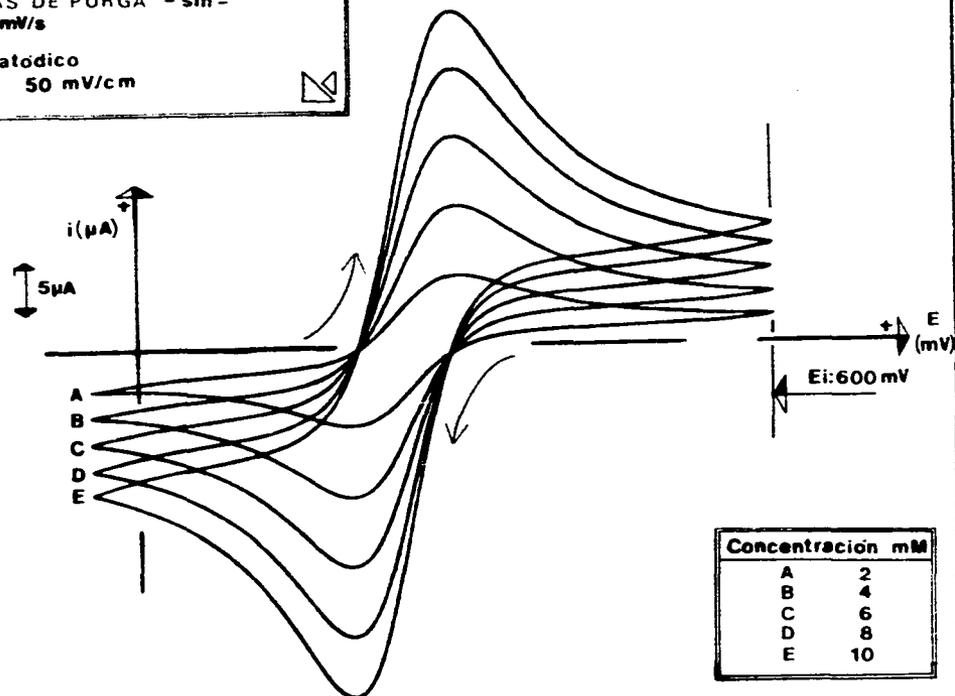
FECHA 29-3-93

SERIE Efecto de la concentración  
SOLUCION  $K_3Fe(CN)_6$  10mM/ $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M

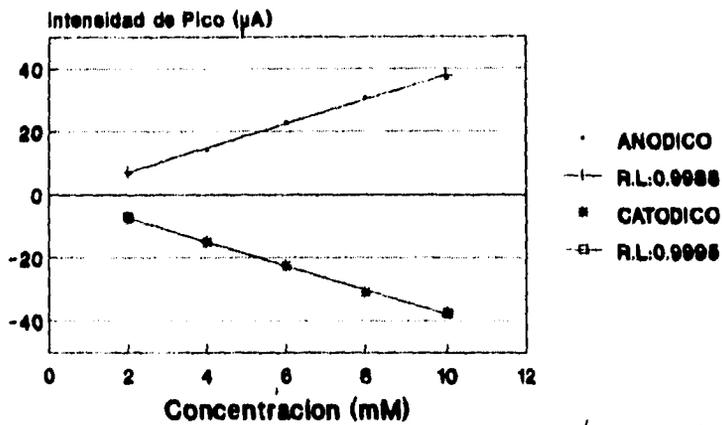
ELECTRODO DE TRABAJO Platino  
REFERENCIA Ag/AgCl  
PRETRATAMIENTO Limpieza con sol. HCl 0.25 M.  
TEMPERATURA 25°C GAS DE PURGA - sin -  
VELOCIDAD DE BARRIDO 20mV/s  
POTENCIAL INICIAL 600mV  
DIRECCION DEL BARRIDO Catódico  
ESCALA i: 5  $\mu$ A/cm E: 50 mV/cm  
COMENTARIOS

## Voltametría Cíclica

VC 4



### Voltametría Cíclica Concentración vs. Intensidad de pico VC4



$K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  /  $KNO_3$  1M  
Electrodo: Trabajo: Pt; Ref: Ag/AgCl  
Velocidad de Barrido: 20mV/s (Temp: 25°C)

*Gráfica VC4*

FECHA 5-5-93

SERIE Efecto de la velocidad de barrido  
SOLUCION  $\text{FeCl}_2$  10mM/ $\text{FeCl}_3$  10mM/ $\text{KCl}$  1M

ELECTRODO DE TRABAJO Platino  
REFERENCIA Ag/AgCl

PRETRATAMIENTO Limpieza con sol. HCl 0.25 M.

TEMPERATURA 25°C GAS DE PURGA - sin -

VELOCIDAD DE BARRIDO Variable, ver tabla

POTENCIAL INICIAL 900mV

DIRECCION DEL BARRIDO Catódico

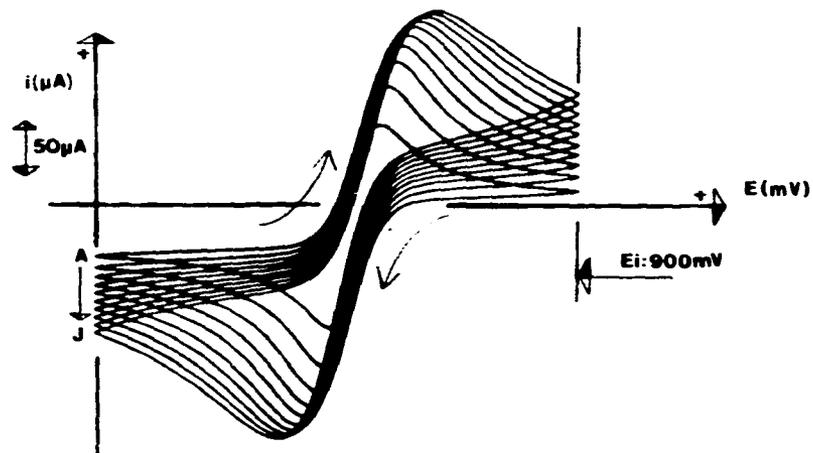
ESCALA i: 50  $\mu\text{A}/\text{cm}$  E: 100mV/cm

COMENTARIOS



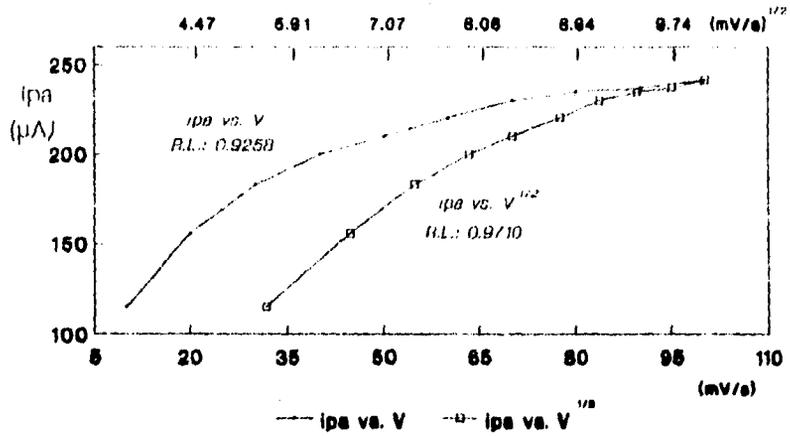
## Voltametría Cíclica

VC5



Velocidad (mV/s)	
A	10
B	20
C	30
D	40
E	50
F	60
G	70
H	80
I	90
J	100

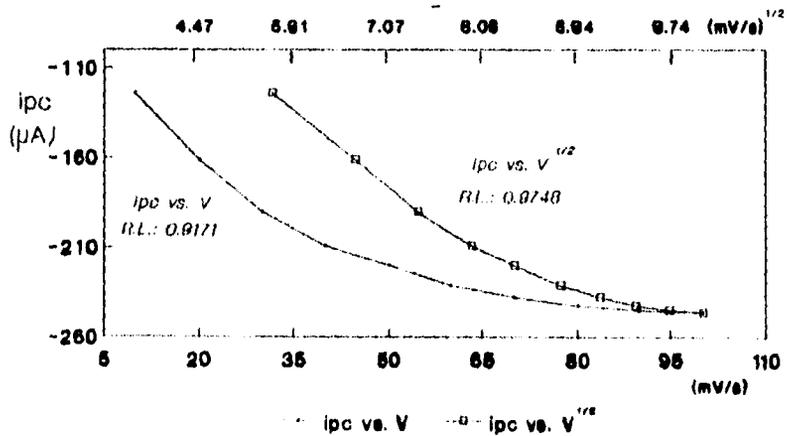
### Voltametría Cíclica



Electrodo: Trabajo..Pt;Ref..Ag/AgCl  
 Temperatura: 25°C  
 $FeCl_2, FeCl_3$  10mM/KCl 1M

Gráfica VC5a

### Voltametría Cíclica



Electrodo: Trabajo..Pt;Ref..Ag/AgCl  
 Temperatura: 25°C  
 $FeCl_2, FeCl_3$  10mM/KCl 1M

Gráfica VC5b

FECHA: 20-3-83

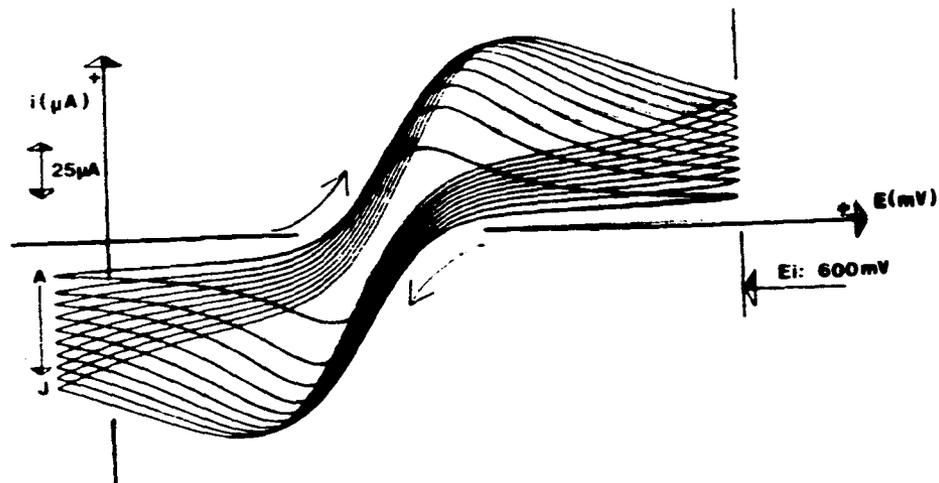
SERIE Efecto de la velocidad de barrido  
SOLUCION  $K_3Fe(CN)_6$  10mM/ $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  M

ELECTRODO DE TRABAJO **Carbón vitreo**  
REFERENCIA **Ag/AgCl**

PRETRATAMIENTO Limpieza con sol. HCl 0.25 M.  
TEMPERATURA 25°C GAS DE PURGA: - sin -  
VELOCIDAD DE BARRIDO Variable, ver tabla  
POTENCIAL INICIAL 600mV  
DIRECCION DEL BARRIDO Catódico  
ESCALA i: 25  $\mu$ A/cm E: 50mV/cm  
COMENTARIOS

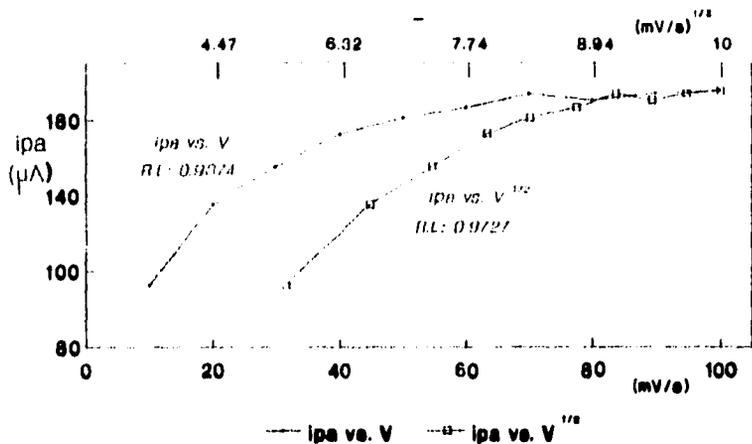
## Voltametría Cíclica

VC6



Velocidad (mV/s)	
A	10
B	20
C	30
D	40
E	50
F	60
G	70
H	80
I	90
J	100

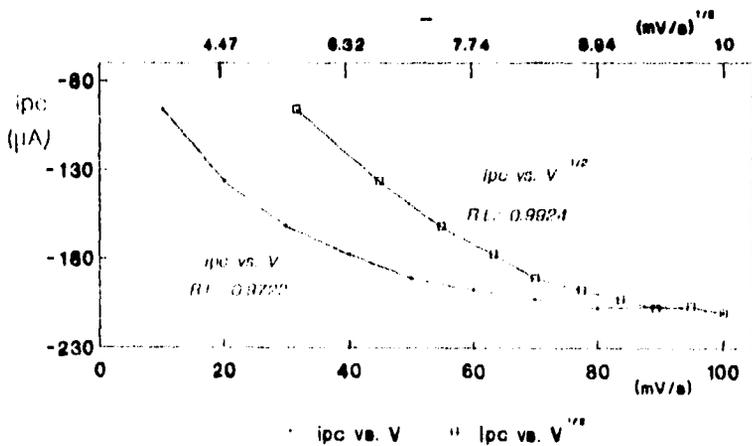
### Voltametría Cíclica



$K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M  
 Electrodo: Trabajo: CV; Ref.: Ag/AgCl  
 Temperatura: 25°C

Gráfica VO6a

### Voltametría Cíclica



$K_3Fe(CN)_6$  y  $K_4Fe(CN)_6$  10mM/ $KNO_3$  1M  
 Electrodo: Trabajo: CV; Ref.: Ag/AgCl  
 Temperatura: 25°C

Gráfica VO6b

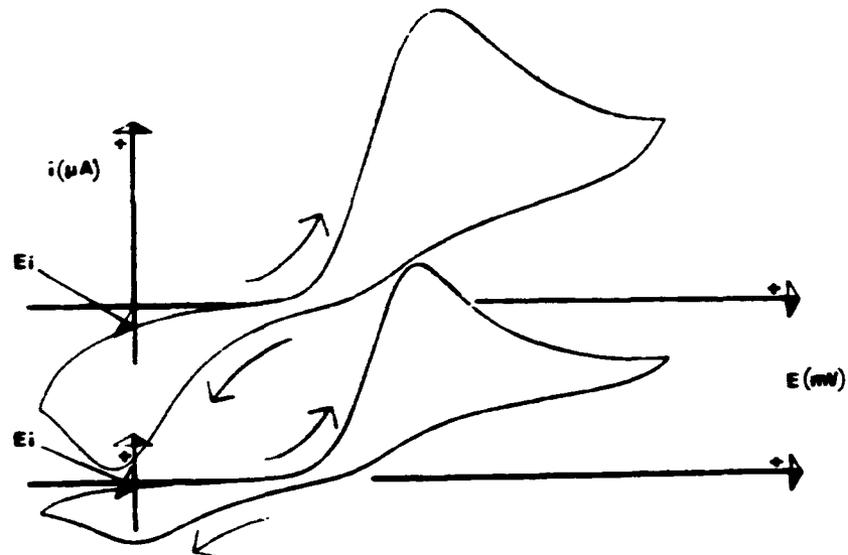
FICHA 15-5-93

TÍTULO Efecto de las reacciones acopladas  
SOLUCIÓN APAP 3.3 mM/McIlvaine pH6

ELECTRODO DE TRABAJO Pasta carbónica  
REFERENCIA Ag/AgCl  
PRETRATAMIENTO Limpieza con sol. HCl 0.25 M.  
TEMPERATURA 25°C GAS DE PURGA - sin -  
VELOCIDAD DE BARRIDO Variable, ver tabla  
POTENCIAL INICIAL 0.0 V  
DIRECCIÓN DEL BARRIDO Anódico  
ESCALA I: 25  $\mu$ A/cm E: 100 mV/cm

Voltametría Cíclica

VC7 pH6



Velocidad (mV/s)

A 40  
B 100

FICHA 15-5-93

TÍTULO: Efecto de las reacciones acopladas  
SOLUCIÓN: APAP 3.3 mM/Mclivaine pH2.2

ELECTRODO DE TRABAJO: Pasta carbonica  
REFERENCIA: Ag/AgCl

PRETRATAMIENTO: Limpieza con sol. HCl 0.25 M.

TEMPERATURA: 25°C GAS DE PURGA: - sin -

VELOCIDAD DE BARRIDO: Variable, ver tabla

POTENCIAL INICIAL: 0.0 V

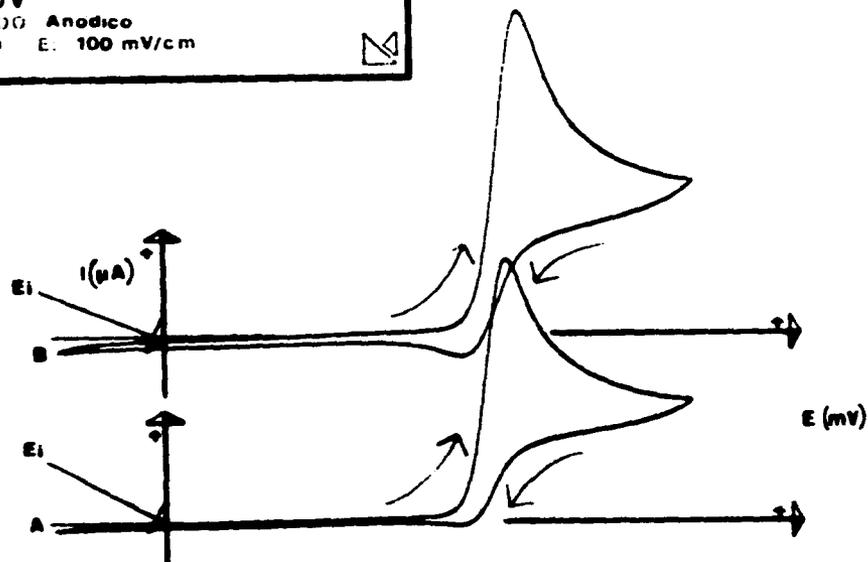
DIRECCION DEL BARRIDO: Anodico

ESCALA: I: 25  $\mu$ A/cm E: 100 mV/cm

DETALLE

Voltametría Cíclica

VC8 pH2.2



Velocidad (mV/s)

A	40
B	100

FECHA: 15-5-93

SERIE Efecto de las reacciones acopladas  
SOLUCION APAP 3.3 mM/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M

ELECTRODO DE TRABAJO: Pasta carbónica  
REFERENCIA: Ag/AgCl

PRETRATAMIENTO: Limpieza con sol. HCl 0.25 M.

TEMPERATURA 25°C GAS DE PURGA: - sin -

VELOCIDAD DE BARRIDO: Variable, ver tabla

POTENCIAL INICIAL: 0.0 V

DIRECCION DEL BARRIDO: Anódico

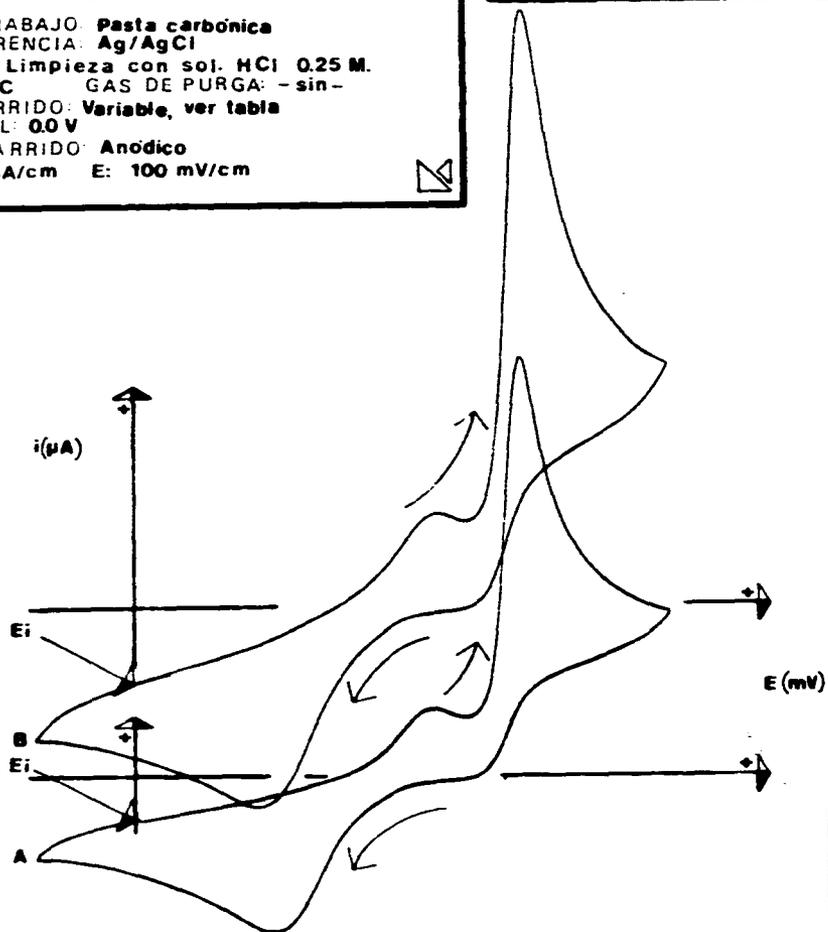
ESCALA i: 25 µA/cm E: 100 mV/cm

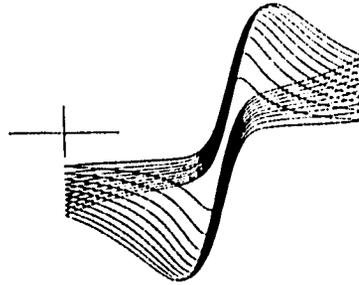
COMENTARIOS



## Voltametría Cíclica

### VC9 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>





## **XVII.. Conclusiones y recomendaciones**

La voltametría cíclica paulatinamente a incrementado su popularidad en la mayoría de los campos de la química que se dedican al estudio de sistemas redox. Este método es capaz de hacer rápidos barridos de potencial sobre un amplio rango de potencial generando especies reducidas u oxidadas. Esta capacidad sumada al hecho de que posee una gran sensibilidad hacen de esta una de las más versátiles técnicas electroanalíticas.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que estos méritos en gran parte pertenecen a experimentos cualitativos o de diagnóstico. Los diagnósticos cualitativos pueden ser obtenidos de manera más adecuada por otros medios (por ejemplo técnicas de "pulso" o "paso")

Este hecho pudo verse confirmado en los sistemas estudiados,  $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6 / KNO_3$  y  $FeCl_2 / FeCl_3 / KCl$ , en los que, si bien el comportamiento puede considerarse químicamente reversible (ipa $\approx$ ipc), el comportamiento electroquímico se aleja un poco de la reversibilidad ( $\Delta E_p \gg 59mV/n$ ). Este comportamiento hace también que la estimación de los coeficientes de difusión calculados para el sistema  $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6 / KNO_3$  se alejen de lo reportado.

La presencia de la adsorción no se registró en las pruebas llevadas a cabo, sin embargo, el reconocer la presencia de esta es fundamental para el uso adecuado de la voltametría cíclica. Probablemente la velocidad de barrido es el más importante parámetro experimental para diferenciar entre los efectos debidos a un reactante adsorbido y el material que llega al electrodo por difusión. Esto es debido a que el material

adsorbido constituye una cantidad fija de material, mientras que el material que se difunde hacia la superficie del electrodo es dependiente del tiempo que toma para llegar a este. A una velocidad de barrido lo suficientemente rápida, la cantidad de material que se difunde es relativamente menor que el material adsorbido en la superficie del electrodo.

Para detectar la presencia de la adsorción es necesario que este proceso contribuya de manera significativa a la corriente total a la velocidad de barrido y a la concentración estudiada.

Por otro lado, quizás el mayor aspecto de utilidad de la voltametría cíclica se encuentre en su aplicación en el diagnóstico cualitativo de reacciones en el electrodo las cuales se encuentren acopladas con reacciones químicas homogéneas. La fuerza real de esta técnica es su capacidad para generar especies durante un barrido y entonces probarlo en los subsecuentes barridos.

Un aspecto común del metabolismo de muchos agentes citotóxicos, incluyendo la mayoría de los agentes carcinogénicos, es la existencia de uno o más procesos redox que convierten la forma molecular inicial en un compuesto altamente reactivo, especies electrofílicas capaces de modificar químicamente los constituyentes celulares. Es posible el poner en claro la estructura de estos hipotéticos metabolitos, "reactivos intermedarios", y la investigación de la naturaleza de los mismos, a través del importante hecho de que algunos de estos compuestos, que se proponen como responsable de la toxicidad, son generados electroquímicamente.

Sobre el acetaminofén (N-acetil-p-aminofenol, APAP), analgésico no carcinogénico, se conoce que a dosis excesivas es hepatotóxico y se ha encontrado un fuerte apoyo a la suposición

de que el metabolito reactivo del acetaminofén es el N-acetil-p-quinonamina (NAPQI). Esta información electroquímica permite aplicar esta técnica como herramienta cualitativa ya que la frecuencia con que ocurren las reacciones químicas que involucran el NAPQI dependen del pH. Al variar el pH del medio y la velocidad de barrido en las voltametrías cíclicas, las reacciones del NAPQI pueden ser rastreadas.

Las siguientes recomendaciones pueden ser de utilidad a los estudiantes que deseen trabajar con esta técnica:

La característica de mayor importancia para determinar el uso de un solvente o no, es el hecho de que las especies de interés sean solubles y estables en él.

El electrolito soporte debe suministrar una fuerza iónica relativamente fuerte ( $>0.01$  M.) y debe, sobre todo, ser compatible con el sistema estudiado.

La desoxigenación se hace necesaria cuando el compuesto estudiado se reduce a un potencial cercano al necesario para reducir el  $O_2$  (en  $H_2O_2$  y  $H_2O$ ).

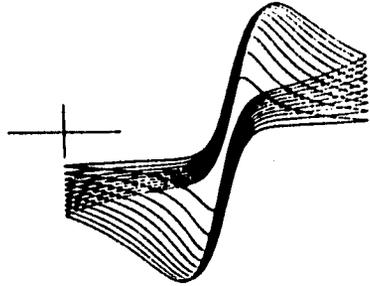
El uso del electrodo de trabajo de mercurio se encuentra "limitado" a regiones de potencial negativo.

El electrodo de trabajo de platino y los de carbón, en sus diversas formas, se emplean con frecuencia para llevar a cabo oxidaciones. Sin embargo son susceptibles a la adsorción, la formación de depósitos de suciedad y de óxidos superficiales, por lo que la limpieza es de gran importancia en estos.

Cuando se analice el comportamiento de una sustancia, su voltamograma se debe de medir sobre un amplio rango de

velocidades de barrido, porque de otra manera la existencia de alguna reacción química acoplada puede no ser descubierta.

FALLA DE ORIGEN



**XVIII → XX.. Anexos**

### Solución amortiguadora de McIlvane.[42]

El uso de la solución amortiguadora adecuada para el estudio de muchos fenómenos químicos tiene una gran importancia. La preparación de una gran cantidad de diversas soluciones amortiguadoras que cubran los usuales rangos de pH se encuentra descrita en varias referencias.[27][43][44][45][46]

Para algunos propósitos es necesario el mantener relativamente constante la fuerza iónica de la solución mientras el pH varíe al cambiar la composición del sistema amortiguado. Por ejemplo, los potenciales polarográficos de media onda de ciertos tipos de compuestos orgánicos, presentan una marcada dependencia de la fuerza iónica.

En el caso de sistemas amortiguadores sencillos, como los que incluyen sistemas como ácido acético-acetato de sodio y amonio-cloruro de amonio, es relativamente sencillo el mantener la fuerza iónica constante sobre un rango normal de amortiguamiento del sistema correspondiente a  $pK_a \pm 1$ .

Bates [27] ha descrito la preparación de sistemas de amortiguamiento de fuerza iónica constante. Sin embargo, en el caso de sistemas de amortiguamiento más complejos, como los que incluyen al citrato y fosfato, es más difícil el mantener la fuerza iónica constante. Debido a que la fuerza iónica depende de la raíz cuadrada de la carga de los iones presentes, el efecto puede ser de consideración variando de un anión monovalente a uno

divalente, de 1 a 1.5 unidades de pH.

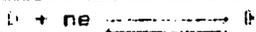
Procurando minimizar estos cambios en la fuerza iónica, tablas de la composición para el sistema de McIlvaine -tipo citrato-fosfato- han sido desarrolladas, las cuales son útiles para la preparación de soluciones amortiguadores de fuerza iónica constante en cualquier región de amortiguamiento de este sistema. El cloruro de potasio se agrega para mantener la fuerza iónica constante en un nivel deseado.

Los datos esenciales de la solución amortiguadora de McIlvaine se dan en la siguiente tabla, para fuerzas iónicas de 0.5 y 1.0M.

pH @25°C.	g/l		Fuerza iónica del sistema M.	g de KCl/l de sol. para fuerza iónica	
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 12H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O		1.0M.	0.5M.
2.2	1.43	20.600	0.0108	74.5	37.200
2.4	4.44	19.700	0.0245	72.7	35.400
2.6	7.80	18.700	0.0410	71.5	34.200
2.8	11.35	17.700	0.0592	70.2	32.900
3.0	14.70	16.700	0.0771	68.7	31.400
3.2	17.70	15.800	0.0934	67.6	30.300
3.4	20.04	15.000	0.1120	66.2	28.900
3.6	21.50	14.200	0.1280	64.9	27.600
3.8	25.40	13.600	0.1420	64.0	26.700
4.0	27.60	12.900	0.1570	62.8	25.500
4.2	29.70	12.300	0.1730	61.7	24.400
4.4	31.60	11.700	0.1900	60.4	23.100
4.6	33.40	11.200	0.2100	58.9	21.600
4.8	35.30	10.700	0.2320	57.2	19.900
5.0	36.90	10.200	0.2560	55.5	18.200
5.2	38.40	9.750	0.2780	53.8	16.500
5.4	40.00	9.290	0.3020	52.1	14.800
5.6	41.50	8.720	0.3210	50.6	13.300
5.8	43.30	8.320	0.3360	49.5	12.200
6.0	45.20	7.740	0.3440	48.9	11.600
6.2	47.50	7.120	0.3580	47.9	10.600
6.4	49.60	6.470	0.3710	46.9	9.620
6.6	52.10	5.720	0.3850	45.8	8.500
6.8	55.40	4.790	0.3920	44.5	7.230
7.0	58.90	3.700	0.4270	42.7	5.440

7.2	62.30	2.740	0.4570	40.4	3.100
7.4	65.00	1.910	0.4880	38.2	0.488
7.6	67.20	1.350	0.5160	36.0	-----
7.8	68.60	0.893	0.5400	34.3	-----
8.0	69.60	0.589	0.5590	32.9	-----

**Transferencia reversible de carga**



Características del potencial de respuesta:

$E_p$  es independiente de  $V$

$E_{pa} - E_{pc} = 59/n$  mV a 25°C y es independiente de  $V$

Propiedades de la función corriente:

$i/V^{1/2}$  es independiente de  $V$

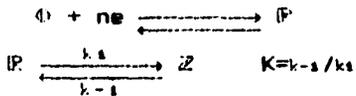
Propiedades de la relación de corrientes:

$i_{pa}/i_{pc}$  es la unidad y es independiente de  $V$

Otras:

La forma de los voltamogramas es independiente de  $V$

**Transferencia reversible de carga seguido de una reacción química reversible**



Características del potencial de respuesta:

$E_p$  cambia catódicamente con un incremento en  $V$  en una cantidad que se aproxime a  $60/n$  por cada diez incrementos en  $V$  si  $k_1$  es grande y  $K$  es pequeño; Valores intermedios de  $k_1$  y  $K$  hacen que el cambio sea de menor magnitud.

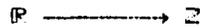
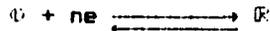
Propiedades de la función corriente:

$i/V^{1/2}$  virtualmente es constante con  $V$

Propiedades de la relación de corrientes:

$i_{pa}/i_{pc}$  es menor que la unidad al incrementarse  $V$

Transferencia reversible de carga  
seguido de una reacción química irreversible



Características del potencial de respuesta:

$E_p$  cambia catódicamente en  $30/n$  mV para bajas  $V$   
con menor cambio con altos valores de  $V$

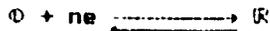
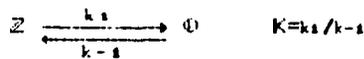
Propiedades de la función corriente:

$i/V^{1/2}$  es independiente de  $V$

Propiedades de la relación de corrientes:

$i_{pa}/i_{pc}$  se incrementa alrededor de la unidad al incrementarse  $V$

Reacción química reversible seguida  
de una transferencia de carga reversible



Características del potencial de respuesta:

$E_p$  cambia anódicamente al incrementarse  $V$

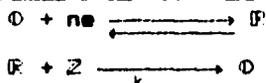
Propiedades de la función corriente:

$i/V^{1/2}$  decrece al incrementarse  $V$

Propiedades de la relación de corrientes:

$i_{pa}/i_{pc}$  es generalmente mayor que la unidad al incrementarse  $V$  y con valores pequeños de  $V$  se aproxima a la unidad.

Transferencia reversible de carga  
seguido de una regeneración irreversible de material  
inicial. Regeneración catalítica.



Características del potencial de respuestas:

$E_p$  cambia anódicamente a un máximo de  $60/n$  mV por un decremento cada diez veces en  $V$ . No se ve dependencia de  $E_p$  con  $V$  para valores grandes o pequeños de  $k/a$

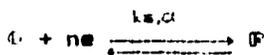
Propiedades de la función corrientes:

$i/V^{1/2}$  se incrementa a bajos valores de  $V$  y se hace independiente de  $V$  a altos valores.

Propiedades de la relación de corrientes:

$i_{pa}/i_{pc}$  es la unidad.

Transferencia quasireversible de carga



Características del potencial de respuestas:

$E_p$  cambia con  $V$

$E_{pa} - E_{pc} =$  se aproxima a  $60/n$  mV a bajas  $v$  pero se incrementa al incrementar  $V$

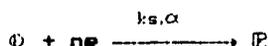
Propiedades de la función corriente:

$i/V^{1/2}$  es virtualmente independiente de  $V$

Propiedades de la relación de corrientes:

$i_{pa}/i_{pc}$  es igual a la unidad solo para  $\alpha=0,5$

#### Transferencia irreversible de carga



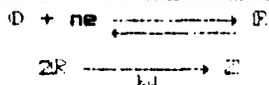
Características del potencial de respuesta:

$E_p$  cambia catódicamente por  $30/n$  mV por cada diez incrementos en  $V$

Propiedades de la función corriente:

$i/V^{1/2}$  es constante con  $V$

#### Transferencia reversible de carga seguido de una reacción de dimerización irreversible



Características del potencial de respuesta:

$E_p$  cambia catódicamente en  $20/n$  mV por cada diez incrementos en  $V$  y por cada diez decrementos a la concentración inicial  $C$ .

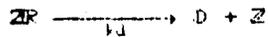
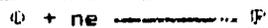
Propiedades de la función corriente:

$i/V^{1/2}$  baja un máximo del 20% para altos o bajos  $V$

Propiedades de la relación de corrientes:

$i_{pa}/i_{pc}$  se incrementa con  $V$  y baja al incrementarse  $C$ .

Transferencia reversible de carga  
seguido de una reacción de desproporción



Características del potencial de respuesta:

$E_p$  cambia catódicamente en  $20/n$  mV por cada diez incremento en  $V$  y por cada diez decrementos a la concentración inicial  $C$ .

Propiedades de la función corriente:

$i/V^{1/2}$  baja por más de un factor de 2 al incrementarse  $V$

Propiedades de la relación de corrientes:

$i_{pa}/i_{pc}$  se incrementa con  $V$  y baja al incrementarse  $C$ .

Reacción de semicelda	E°, volts.
-----------------------	------------

$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF_{(aq)}$	3.060 [41]
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2.866 [40]
$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2 + 2H_2O$	2.850 [41]
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.070 [41]
$S_2O_8^{--} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{--}$	2.010 [41]
$Ag^{++} + e^- \rightleftharpoons Ag^+$	1.980 [41]
$BrO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BrO_3^- + H_2O$	1.853 [40]
$Co^{+++} + e^- \rightleftharpoons Co^{++}$	1.842 [41]
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.770 [41]
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HOCl + H_2O$	1.701 [40]
$Ce^{++} + e^- \rightleftharpoons Ce^{+++}$ (en perclorato)	1.700 [41]
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	1.700 [41]
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_{2(s)} + 2H_2O$	1.695 [41]
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{--} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + H_2O$	1.685 [41]
$2HOCl + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	1.630 [40]
$Ce^{++} + e^- \rightleftharpoons Ce^{+++}$ (en nitrato)	1.610 [41]
$2HOBr + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br_{2(lq)} + 2H_2O$	1.604 [40]
$IO(OH)_5 + H^+ + e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	1.600 [40]
$NiO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O$	1.593 [40]
$NaBiO_3 + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Na^+ + Bi^{+++} + 3H_2O$	1.590 [41]
$Bi_2O_3 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2BiO^+ + 2H_2O$	1.590 [41]
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.520 [41]
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$	1.510 [41]
$Mn^{+++} + e^- \rightleftharpoons Mn^{++}$	1.510 [41]
$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1.490 [41]
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_{2(lq)} + 6H_2O$	1.478 [40]

Reacción de semicelda	E, volts.
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.470 [41]
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455 [41]
$\text{HIO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.450 [41]
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.450 [41]
$\text{Ce}^{+4} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{+3}$ (en sulfato)	1.440 [41]
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.440 [41]
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.3595[41]
$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.396 [41]
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{+++} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.330 [41]
$\text{Ce}^{+4} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{+3}$ (en cloruro)	1.280 [41]
$\text{Tl}^{+++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	1.250 [41]
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.230 [41]
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.230 [41]
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.195 [41]
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.190 [41]
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.181 [40]
$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	1.175 [40]
$\text{Fe}(\text{en})^{+++} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{en})^{++}$	1.130 [40]
$\text{Br}_2(\text{liq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.065 [41]
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.0874[40]
$\text{ICl}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	1.060 [40]
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.000 [41]
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{++} + \text{H}_2\text{O}$	1.000 [41]
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.990 [41]
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.960 [41]
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.940 [41]
$2\text{Hg}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++}$	0.920 [41]
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.890 [41]
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.870 [41]
$\text{Cu}^{++} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuI}$	0.860 [41]
$\text{Hg}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.854 [41]

FALLA DE ORIGEN

Reacción de semicelda	E°, volts.
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.800 [41]
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7991 [41]
$\text{Hg}_2^{++} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.789 [41]
$\text{Fe}^{+++} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$	0.771 [41]
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0.760 [41]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.714 [40]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (quinhidrona)	0.700 [41]
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.682 [41]
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.621 [40]
$\text{UO}_2^{++} + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.620 [41]
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.615 [40]
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0.610 [41]
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.600 [41]
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.581 [40]
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.559 [40]
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$	0.570 [40]
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.564 [41]
$\text{AsO}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{AsO}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.560 [40]
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.5355 [41]
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.536 [40]
$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.521 [41]
$\text{SO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.500 [40]
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0.490 [41]
$2\text{SO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0.400 [40]
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + e^-$	0.360 [41]
$\text{Cu}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.337 [41]
$\text{UO}_2^{++} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.334 [41]
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{en})_3^{2+}$	0.327 [40]
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.320 [40]
$\text{VO}^{++} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{VO}^{+++} + \text{H}_2\text{O}$	0.310 [41]
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0.260 [41]

Reacción de semicelda	E°, volts.
$\text{As}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.240 [40]
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222 [41]
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0.212 [40]
$\text{SO}_4^{--} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.200 [41]
$\text{CuCl}_2^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{Cl}^-$	0.178 [40]
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.170 [40]
$\text{Cu}^{++} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.153 [41]
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.152 [41]
$\text{Sn}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{0}$	0.150 [41]
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.140 [41]
$\text{CuCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	0.121 [40]
$\text{TiO}^{++} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{+++} + \text{H}_2\text{O}$	0.100 [41]
$\text{SeO}_4^{--} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SeO}_3^{--}$	0.080 [41]
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.070 [41]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0.058 [40]
$\text{UO}_2^{++} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$	0.050 [41]
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000 [41]
$\text{HgI}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0.040 [41]
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0.040 [41]
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.080 [41]
$\text{CO}_2(\text{gas}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.106 [40]
$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3$	-0.111 [40]
$\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2$	-0.125 [40]
$\text{Pb}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126 [41]
$\text{Sn}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136 [41]
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.150 [41]
$\text{CuI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{I}^-$	-0.190 [41]
$\text{CO}_2(\text{gas}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}$	-0.199 [40]
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3$	-0.225 [40]
$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NNH}_3^+$	-0.230 [40]
$\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.250 [41]

Reacción de semicelda	E°, volts.
-----------------------	------------

$2\text{SO}_3^{--} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{--} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.250 [40]
$\text{V}^{+++} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{++}$	-0.260 [41]
$\text{PbCl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0.268 [41]
$\text{PO}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HPO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276 [40]
$\text{Co}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277 [41]
$\text{PbBr}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0.280 [41]
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0.310 [40]
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.340 [41]
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{--}$	-0.360 [41]
$\text{PbI}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0.370 [41]
$\text{Cd}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403 [41]
$\text{Cr}^{+++} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{++}$	-0.410 [41]
$\text{Fe}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440 [41]
$\text{HPO}(\text{OH})_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.454 [40]
$2\text{CO}_2(\text{gas}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$	-0.490 [41]
$\text{HPO}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	-0.499 [40]
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{--}$	-0.510 [41]
$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{+++}$	-0.610 [41]
$\text{HgS} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{S}^{--}$	-0.700 [41]
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{--}$	-0.710 [41]
$\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{s})} + 2\text{OH}^-$	-0.720 [40]
$\text{Cr}^{+++} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.740 [41]
$\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763 [41]
$\text{Cr}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.900 [40]
$\text{SO}_4^{--} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{--} + 2\text{OH}^-$	-0.940 [40]
$2\text{SO}_3^{--} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{--} + 4\text{OH}^-$	-1.120 [41]
$\text{V}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}$	-1.130 [40]
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 6\text{CN}^-$	-1.160 [40]
$\text{Mn}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.180 [41]
$\text{ZnO}_2^{--} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.220 [41]
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{--} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.285 [40]

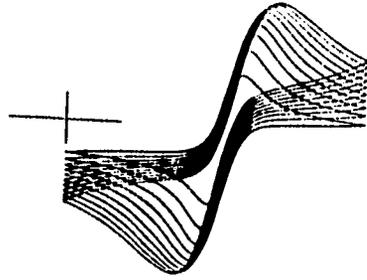
Reacción de semicelda	E°, volts.
$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1.530 [40]
$Ti^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ti$	-1.630 [40]
$Al^{+++} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.660 [41]
$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th$	-1.900 [40]
$Be^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	-1.970 [40]
$H_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2H^-$	-2.250 [41]
$Al(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	-2.350 [41]
$Mg^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.370 [41]
$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La$	-2.520 [40]
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.714 [41]
$Ca^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.870 [41]
$Sr^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	-2.890 [41]
$Ba^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2.900 [41]
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.925 [41]
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2.925 [40]
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.045 [41]

Referencias:

- [40] Lange's Handbook of Chemistry  
 [41] Ayres

Electrodos de Referencia	E°, volts.
Calomel (0.1M KCl)	0.336
Calomel (1.0M KCl)	0.283
Calomel (sat KCl)	0.244
Ag/AgCl (3.5M KCl)	0.205
Ag/AgCl (sat KCl)	0.199

FALLA DE ORIGEN



## **XXI.. Bibliografía**

- [1] Kissinger, P.T., "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry" Kissinger, P.T. and Heinemann, W.R. (eds), Dekker, New York (1984).
- [2] Maloy, J.T., J. Chem Educ., 60, 285, (1983).
- [3] Kissinger, P.T. and Heinemann, W.R., J. Chem Educ., 60, 702, (1983).
- [4] Mabbott, G.A., J. Chem Educ., 60, 697, (1983).
- [5] Sawyer, D.T. and Roberts, J.L., "Experimental Electrochemistry for Chemists". John Wiley & Sons, USA (1974).
- [6] Levine, I.N., "Fisicoquímica", McGraw Hill, México (1988).
- [7] Rossiter, B.W., and Hamilton, J.H., "Physical Methods of Chemistry". Vol.II, Electrochemical Methods, John Wiley & Sons. USA (1986).
- [8] Nicholson, R.S., Anal Chem., 38, 1406 (1966).
- [9] Evans, D.H. et al. J. Chem Educ., 60, 290, (1983).
- [10] Matsuda, H., and Ayabe, Y. Z., Electrochem., 59, 494 (1955).
- [11] Bard, A.J. and Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons., New York, (1980).

- [12] Baldwin, P.R. et al, J Appl. Elec., 61, 820 (1964).
- [13] Saveant, J. M. Electrochim. Acta, 12, 999 (1967).
- [14] Myland, J. C., and Oldham, K.B. J. Electroanal. Chem, 153, 43 (1983).
- [15] Nicholson, R.S. and Shain, I. Anal. Chem, 36, 706 (1964).
- [16] Cauquis, G. "Organic Electrochemistry". Baizer, M. M., ed., Marcel Dekker Inc., New York (1973).
- [17] Mairanovskii, S. G. "Catalytic and Kinetic Waves in Polarography" Plenum Press, New York (1968).
- [18] Mairanovskii, S. G. J. Electroanal. Chem, 4, 161 (1962).
- [19] Shoosmith, D. W. and Barrodas, R. G., Rev. Anal. Chem, 2, 83 (1974).
- [20] Wopschall, R. H. and Shain, I., Anal. Chem, 39, 1514, 1527, 1535 (1967).
- [21] Feldberg, S.W. "Electrochemistry, Calculations, Simulations, and Instrumentation" (Mattson, J.S., Mark, H.B., MacDonal, H.C., eds) Marcel Dekker, New York (1972)
- [22] Sluyters-Rehback, M. and Sluyters, J. H., J. Electroanal. Chem, 65, 831 (1975).
- [23] Conway, B.E. "Theory and Principles of Electrode Processes", Roland, New York (1965).
- [24] Srinivasand, S., and Gileadi, E. Electrochim. Acta, 11, 321 (1966).

- [25] Costa, J.M., "Fundamentos de Electrodica", Alhambra, España (1981).
- [26] Carter, D.B. and Silver, I.A. "Microelectrodes and Electrodes used in Biology", in reference electrodes, Ives, D.J.G. y Janz, G.J., eds, Academic Press, New York, (1961), Cap 11.
- [27] Bates, R.G. "Determination of pH". 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, (1973).
- [28] Covington, A.K. "Reference Electrodes", Durst, R.A. ed., National Bureau of Standards Govt. Printing Office, Washington, D.C., (1969).
- [29] Hills, G.J. and Ives, D.G.J., "The Hydrogen Electrode", Ives, D.J.G. y Janz, G.J., eds., Academic Press, New York, (1961), Chap 2, p102.
- [30] Franklin, T.C., Naito, M., Itoh, T. and McClelland. D.C., J. Electroanal. Chem, 27,303, (1970).
- [31] Ives, D.J.G., and Janz, G.J., "Reference Electrodes, Theory and Practice". Academic Press, Inc. USA (1969).
- [32] Janz, G.J., "Silver-Silver Halide Electrodes", Ives, D.J.G. and Janz, G.J., eds., Academic Press, New York, (1961).
- [33] Butler, J.N. "Reference Electrodes in Aprotic Organic Solventes", Delahay, ed., Interscience Publishers, New York, (1970), Vol 7, oo 106-114.
- [34] Hills, G.J and Ives, D.J.G. Nature 165, 530 (1950).
- [35] Hills, G.J and Ives, D.J.G. J. Chem. Soc. 311 (1951).

- [36] Johnson, R.J., and Ubbelohde, A.R. Elect. Roy. Soc. A206, 275 (1951).
- [37] Rand, D.A.J. and Woods, R., J. Electroanal. Chem., 31, 29 (1971).
- [38] Miller, F.J. and Zittel, H.E., Anal. Chem., 35, 1866 (1963).
- [39] Sawyer, Heineman. and Beebe. "Chemistry Experiments for Instrumental Methods". John Wiley and Sons. USA. (1984).
- [40] Lange, N.A. "Lange's Handbook of Chemistry". Ed. J.A. Dean, McGraw Hill, New York (1979).
- [41] Ayres, G.H. "Análisis Químico Cualitativo", Harper & Row, New York (1968).
- [42] Elving, P. et al. Anal. Chem. 28, 7, 1179 (1956).
- [43] Hodgman, C., ed. "Handbook of Chemistry and Physics", Cleveland, Ohio, (1954).
- [44] Kolthoff, I.M. and Laitien, H.A. "pH and Electro titrations". Wiley, New York, (1941).
- [45] Lange, N.A. "Lange's Handbook of Chemistry". Ed. J.A. Dean, McGraw Hill, New York (1979).
- [46] Lingane, J.J., "Electroanalytical Chemistry", Interscience, New York, (1953).
- [47] Kolthoff, I.M. and Lingane, J.L. "Polarography", Interscience Pub. New York (1952).

- [48] Heyrovsky, J. and Zuman, P. "Practical Polarography; An Introduction for Chemistry Students", New York Academic, London (1968).
- [49] Bond, A.M. "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry" Dekker, New York (1980).
- [50] Gayer et al. J Chem Educ. 30, 557 (1953).
- [51] Strobel, H.A. and Heineman, W.R. "Chemical Instrumentation, a Systematic Approach", John Wiley and Sons, New York (1989).
- [52] Skoog, D.A. and West, D.M. "Análisis instrumental", Nva. Editorial Interamericana, México (1986).
- [53] Willard, H.H. et al, "Instrumental Methods of Analysis", Wadsworth, USA (1988).
- [54] Stock, J.T. "Amperometric Titrations", Kieger Huntington, New York (1965).
- [55] Newman, J. "Electrochemical Systems". Prentice Hall. Englewood Cliffs, New Jersey (1973).
- [56] Angell, D. H. and Dickinson, T. J Electroanal Chem, 35, 55 (1972).
- [57] Perone, S. P. "Computing Chemistry and Instrumentation, Electrochemistry". Edited by J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., and H. C. MacDonald, Jr. Dekker, New York (1972).
- [58] Ahlberg, E. and Farker, V. D. J Electroanal Chem, 121, 57, 73 (1981).

- [59] Fry, A. J. and Britton, B. "Topics in Organic Electrochemistry". Plenum Press, New York (1986).
- [60] Fry, A. J. "Synthetic Organic Electrochemistry". Harper and Row Pub. New York (1972).
- [61] Bacon, J. and Adams, R.N., J. Amer. Chem. Soc., 90, 6596 (1968).

FALLA DE ORIGEN