

CURSO DE ELECTROQUIMICA ANALITICA A MICROESCALA:**Guía de trabajo experimental.****1.0 Potenciometría**

Objetivo. Determinar el valor del potencial normal E° de un microelectrodo de referencia en las condiciones operatorias del laboratorio.

Parte experimental.

- En una microcelda colocar 0.5 mL de AgNO_3 0.1 mol/L = Co. Agregar agua destilada c.b.p. 5 mL y conectar el microelectrodo de referencia de $\text{Cu}|\text{H}_2\text{O}|$ y un microelectrodo de trabajo de Ag° . Medir el potencial de equilibrio entre estos electrodos.
- Efectuar adiciones de 0.02 mL de NaCl 0.1 mol/L hasta un volumen total de 1 mL con una microbureta y microagitador integrados. Entre cada adición medir el potencial de equilibrio.
- Realizar la gráfica $E_{\text{eq}} = f(\text{volumen agregado})$.

Procesamiento de datos

- Efectuar la gráfica $E = f(\log C_{\text{Ag}})$ para los volúmenes entre $0.04 \text{ mL} < v_{\text{agr}} < 0.4 \text{ mL}$. La concentración de Ag^+ en este intervalo esta dada por:

$$(\text{Ag}^+) = \text{Co}(0.5 - v)/(5.5 + v)$$

- De la ordenada al origen determinar el valor de $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$. Comparando aproximadamente con el valor del par $\text{Ag}^+|\text{Ag}^\circ$ con respecto al ENH, deducir el valor aproximado del valor del microelectrodo de referencia empleado.
- Adicionalmente determinar el valor aproximado del par $\text{AgCl}|_{\text{Ag}^\circ}$ y el valor del pKs del cloruro de plata. Para ello utilizar el valor de potencial de equilibrio al 50% y 150% del punto de equivalencia.

2.0 Conductimetría

Objetivo. Determinar el valor de la constante de Kohlrausch del KCl.

- Calibración de la microcelda de conductividad. En la microcelda verter un volumen suficiente (aprox. 0.3 mL) de KCl estándar 0.01 N y medir el potencial del sistema experimental multímetro-interfase. Dicha disolución presenta los siguientes valores de conductividad⁽¹⁾:

**Table 3-2 / Specific Conductances
of 0.01 N KCl at Various Temperatures**

Temperature, °C	Specific Conductance (κ), mhos/cm
18	0.001225
19	0.001251
20	0.001278
21	0.001305
22	0.001332
23	0.001359
24	0.001386
25	0.001413
26	0.001441
27	0.001468
28	0.001496
29	0.001524

- (1) **D. T. Sawyer, W. H. Heineman, J. M. Beebe. Chemistry Experiments for Instrumental Methods. John Wiley & Sons. 1984. Pag. 70.**

Asociar el valor de E a valor aproximado de κ a la temperatura mas cercana a la ambiental.

- b) En sendos tubos *ependorf* preparar disoluciones de KCl de la siguiente manera:

Tubo	disolución	agua destilada
0	1mol/L	0
1	0.1 mL de 0	0.9 mL
2	0.2 mL de 0	0.8 mL
3	0.5 mL de 0	0.5 mL
4	0.7 mL de 0	0.3 mL
5	0.1 mL de 1	0.9 mL
6	0.5 mL de 1	0.5 mL
7	agua destilada sola.	

- c) Medir el potencial de las disoluciones anteriores con la microcelda conductimétrica empezando por la disolución mas diluida y efectuando un enjuage conveniente.

Procesamiento de datos

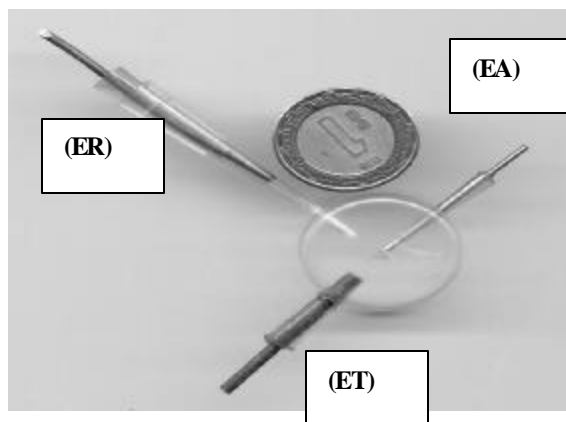
- a) Considerando que una disolución 0.01 N de KCl tiene un valor de 0.0013 S/cm y el valor de potencial obtenido para esta disolución (tubo 5) calcular el valor de la conductividad medida para todos los tubos. Restar el valor de la conductividad del agua pura.
- b) Calcular el valor de Λ y graficar contra sendos valores de \sqrt{C} .
- c) De la pendiente y de la ordenada al origen determinar K y Λ_{KCl}^0 en las condiciones de trabajo experimental.

3.0 Electroquímica

Objetivo: Obtener las curvas I/E del par Fe(III)/Fe(II) y de ellas deducir los parámetros asociados a la transferencia de masa al electrodo en un medio amortiguado de KNO_3 0.1 mol/L y biftalato de potasio 0.1 mol/L (EBS),

a) Dominio de electroactividad.

En la microcelda de tres electrodos:

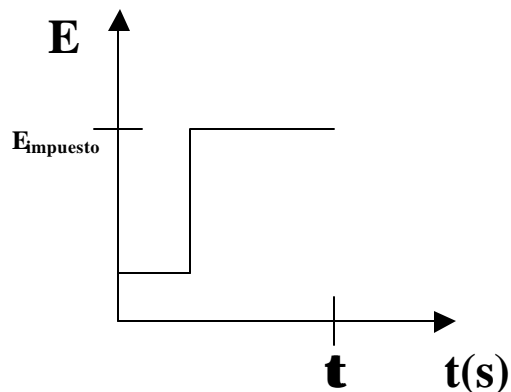


ET: disco de grafito de 0.2 cm de diámetro; ER: referencia de $\text{Cu}^\circ|\text{EBS}|$;
EA: punta de carbón, acero inoxidable o W° .

Se colocan 3 mL de EBS y se conecta al MIMP compacto:



Aplicar un programa de perturbación de potencial en régimen de difusión pura durante un tiempo de 30 segundos:



Registrar el potencial y la corriente a este tiempo de muestreo τ de barrera anódica a barrera catódica.

b) Curvas I/E del Fe(III)/Fe(II)

Verter en la celda de microelectrólisis 3 mL de una mezcla de ferrocianuro de potasio 0.1 mol/L y ferricianuro de potasio 0.1 mol/L. Efectuar el barrido de potencial con el mismo programa de perturbación anterior desde $E_i = -500$ mV hasta 1000 mV. Registrar $I_{\tau=30s}$.

Procesamiento de datos

- a) Obtener los gráficos de los patrones de respuesta $I_{\tau} = f(E_{imp})$ del dominio de electrocidad y de la mezcla de Fe(III)/Fe(II).
- c) Determinar sendos coeficientes de difusión D_0 de ferrocianuro y del ferricianuro con base a la ecuación de Cottrell

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \tag{5.2.11}$$