

FUNDAMENTOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL. 5ª RELACIÓN DE PROBLEMAS.

1.- Calcular los números de transporte correspondientes a los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}^+$ :

- En una disolución acuosa de HCl 0.1 M.
- En una disolución acuosa de HCl y  $\text{CaCl}_2$  0.1 M.

Datos: Conductividades equivalentes:  $\text{Cl}^- = 76$  ;  $\text{H}^+ = 350$  ;  $\text{Ca}^{2+} = 59.5$ .

Solución:  $t_{\text{H}^+}=0.82$ ,  $t_{\text{Cl}^-}=0.18$ ;  $t_{\text{H}^+}=0.50$ ,  $t_{\text{Cl}^-}=0.33$ ,  $t_{\text{Ca}^{2+}}=0.17$

2.- Calcular los números de transporte correspondientes a los iones  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  a) en una disolución acuosa que contiene  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $10^{-4}$  M y  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   $10^{-4}$  M.

- Suponer que a dicha disolución se le añadió  $\text{KNO}_3$  hasta 0.1 M.
- Suponer que a dicha disolución se le añadió  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  0.1 M.

Datos: Conductividades equivalentes ( $\text{mho cm}^2 \text{equiv}^{-1}$ ):  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = 100.0$ ;  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 110.0$ ;  $\text{SO}_4^{2-} = 80.0$ ;  $\text{NO}_3^- = 71.5$ ;  $\text{K}^+ = 73.4$ ;  $\text{La}^{3+} = 69.6$

Solución:  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}=0.24$ ,  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}=0.35$ ;  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}=2.05 \times 10^{-3}$ ,  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}=3.01 \times 10^{-3}$ ;  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}=3.34 \times 10^{-4}$ ,  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}=4.90 \times 10^{-4}$

3.- Una disolución acuosa contiene  $\text{FeCl}_3$   $10^{-4}$  M y  $\text{FeSO}_4$   $10^{-4}$  M. Se introducen dos electrodos de platino, estableciéndose entre ellos una determinada diferencia de potencial y obteniéndose, como consecuencia, una corriente eléctrica de 95  $\mu\text{A}$ . Determinar las intensidades de migración que corresponden a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  en el cátodo y ánodo, respectivamente.

- Suponer que a la disolución inicial se le añadió KCl hasta 0.1 M.
- Calcular el error que se comete, al operar en las condiciones inicialmente descritas, si se supone que la corriente detectada en el amperímetro se debe totalmente a transporte por difusión, en el caso de que el experimento se utilizara para la determinación cuantitativa de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Datos: Conductividades equivalentes:  $\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} = 68$ ;  $\text{SO}_4^{2-} = 80$ ;  $\text{K}^+ = 73.5$ ;  $\text{Cl}^- = 76$ .

Solución:  $I_{\text{M}(\text{Fe}^{3+})}=8.86 \mu\text{A}$ ,  $I_{\text{M}(\text{Fe}^{2+})}=9.02 \mu\text{A}$ ;  $I_{\text{M}(\text{Fe}^{3+})}=0.044 \mu\text{A}$ ,  $I_{\text{M}(\text{Fe}^{2+})}=0.0432 \mu\text{A}$ ; 10.3 %

4.- Se quiere determinar  $\text{Fe}^{2+}$  en disoluciones que contienen del orden de  $10^{-3}$  M de dicho catión. Dichas disoluciones contienen, además, cloruros y sulfatos en concentración similar a la del hierro. El método de análisis se basa en la medida de corrientes límite de difusión.

- ¿Qué concentración de electrolito fondo (KCl) debe añadirse para que el error de los resultados sea inferior al 3 %?
- Si se obtuvieron corrientes del orden de 50  $\mu\text{A}$ , utilizando un electrodo de platino de superficie eficaz 1.43  $\text{mm}^2$ . ¿Cuál será el espesor de la interfase si el coeficiente de difusión del  $\text{Fe}^{2+}$  es aproximadamente  $2.8 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ?

Datos: Conductividades equivalentes:  $\text{Fe}^{2+} = 68$ ;  $\text{SO}_4^{2-} = 80$  ;  $\text{K}^+ = 73.5$  ;  $\text{Cl}^- = 76$ .

Solución:  $[\text{KCl}]=12.22 \times 10^{-3} \text{M}$ ;  $\delta=7.73 \times 10^{-4} \text{cm}$

5.- Construir las curvas I-E de los siguientes ejemplos prácticos:

- Disolución de  $\text{Fe}^{2+}$  0.1 M y de  $\text{Fe}^{3+}$  0.05 M a  $\text{pH}=0$  y a  $\text{pH}=2$ , con electrodo de Pt y calomelanos.
- Disolución de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  0.1 M en las condiciones anteriores.

Datos:  $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{V}$  ;  $E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1.0 \text{V}$ .

6.- Calcular la ecuación de la curva I-E, así como su potencial de semi-onda:

- Para una disolución de  $\text{Cd}^{2+}$   $10^{-3}$  M.
- Para una disolución de  $\text{Cd}^{2+}$   $10^{-3}$  M y  $\text{NH}_3$  1 M.

Datos:  $\beta_4(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 10^{6.56}$  ,  $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0) = -0.402 \text{V}$ .

$E_{1/2} = -0.4994 \text{V}$ ;  $E_{1/2} = -0.693 \text{V}$

7.- Estudiar las curvas de I-E sobre un electrodo de mercurio en el transcurso de la valoración complexométrica de  $\text{Cd}^{2+}$  con EDTA. Siendo X ( $(\text{Y}^{4-})/(\text{Cd}^{2+})$ ) = 0, 0.5, 1 y 2.

Datos:  $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0) = -0.40 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0) = 0.86 \text{ V}$ ;  $\text{Log } K_d (\text{CdY}^{2-}) = -16.1$ ;  $\text{Log } K_d (\text{HgY}^{2-}) = -20.4$

### CÁLCULO DEL NÚMERO DE TRANSPORTE

Catión	$\lambda_0 \text{ S.eq.}^{-1}\text{cm}^2$	Anión	$\lambda_0 \text{ S.eq.}^{-1}\text{cm}^2$
$\text{H}^+$	349.8	$\text{OH}^-$	198.3
$\text{Li}^+$	38.6	$\text{F}^-$	55.4
$\text{Na}^+$	50.1	$\text{Cl}^-$	76.3
$\text{K}^+$	73.5	$\text{NO}_3^-$	71.5
$\text{NH}_4^+$	73.5	$\text{SO}_4^{2-}$	80.0
$\text{Ag}^+$	61.9	$\text{CO}_3^{2-}$	69.3
$\text{Mg}^{2+}$	53.0	$\text{Br}^-$	78.0
$\text{Ca}^{2+}$	59.5	$\text{I}^-$	76.7
$\text{Ba}^{2+}$	63.5	$\text{ClO}_4^-$	67.0
$\text{Cu}^{2+}$	53.6	$\text{HCO}_3^-$	44.5
$\text{Zn}^{2+}$	53.0	$\text{CN}^-$	56.0
$\text{Pb}^{2+}$	69.5	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40.9
$\text{Al}^{3+}$	40.0	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	100.0
$\text{H}_3\text{O}^+$	350.0	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	110.0

#### Número de transporte $\rightarrow$

$\lambda_i^0$  = conductividad equivalente del ión

$c_i$  = concentración del ión

$Z_i$  = carga del ión en valor absoluto

$$t_i = \frac{\lambda_i^0 c_i |Z_i|}{\sum_{j=1}^n \lambda_j^0 c_j |Z_j|}$$

#### Intensidad de Migración $\rightarrow$

$I_T$  = Intensidad de corriente

$t_i = n^\circ$  de transporte del ión

$n = n^\circ$  de electrones puestos en juego en la electrolisis

$Z$  = carga del ión

$$I_M = \pm \frac{I_T t_i n}{|Z|}$$

#### Intensidad total de corriente $\rightarrow I_T = I_D + I_M$

1.- Calcular los números de transporte correspondientes a los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}^+$ :

a) En una disolución acuosa de  $\text{HCl}$  0.1 M.

b) En una disolución acuosa de  $\text{HCl}$  y  $\text{CaCl}_2$  0.1 M.

Datos: Conductividades equivalentes:  $\text{Cl}^- = 76$  ;  $\text{H}^+ = 350$  ;  $\text{Ca}^{2+} = 59.5$ .

Solución:  $t_{\text{H}^+} = 0.82$ ,  $t_{\text{Cl}^-} = 0.18$ ;  $t_{\text{H}^+} = 0.50$ ,  $t_{\text{Cl}^-} = 0.33$ ,  $t_{\text{Ca}^{2+}} = 0.17$

Teniendo en cuenta la expresión que permite el cálculo de los números de transporte:

$$t_i = \frac{\lambda_i^0 c_i |Z_i|}{\sum_{j=1}^n \lambda_j^0 c_j |Z_j|}$$

Se establecen las concentraciones en disolución, tras las disociaciones/equilibrios:



i) 0.1

→) 0.1 0.1

Se construye la siguiente tabla:

Especie	$\lambda_i^0$	$c_i$	$ Z_i $	$\lambda_i^0 c_i  Z_i $	$\sum \lambda_i^0 c_i  Z_i $	$t_i$
$\text{H}^+$	349.8	0.1	1	34.98	42.61	0.821
$\text{Cl}^-$	76.3	0.1	1	7.63	42.61	0.179

En el apartado b):



i) 0.1

→) 0.1 0.1



i) 0.1

→) 0.1 0.2

Especie	$\lambda_i^0$	$c_i$	$ Z_i $	$\lambda_i^0 c_i  Z_i $	$\sum \lambda_i^0 c_i  Z_i $	$t_i$
$\text{H}^+$	349.8	0.1	1	34.98	69.77	0.501
$\text{Cl}^-$	76.3	0.3	1	22.89	69.77	0.328
$\text{Ca}^{2+}$	59.5	0.1	2	11.9	69.77	0.171

- 2.- Calcular los números de transporte correspondientes a los iones  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
- en una disolución acuosa que contiene  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $10^{-4}$  M y  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   $10^{-4}$  M.
  - Suponer que a dicha disolución se le añadió  $\text{KNO}_3$  hasta 0.1 M.
  - Suponer que a dicha disolución se le añadió  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  0.1 M.

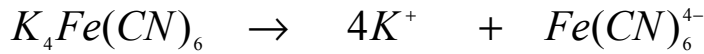
Datos: Conductividades equivalentes ( $\text{mho cm}^2 \text{equiv}^{-1}$ ):  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = 100.0$ ;  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 110.0$ ;  $\text{SO}_4^{2-} = 80.0$ ;  $\text{NO}_3^- = 71.5$ ;  $\text{K}^+ = 73.4$ ;  $\text{La}^{3+} = 69.6$

**Solución:**  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = 0.24$ ,  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 0.35$ ;  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = 2.05 \times 10^{-3}$ ,  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 3.01 \times 10^{-3}$ ;  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = 3.34 \times 10^{-4}$ ,  $t_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 4.90 \times 10^{-4}$



i)  $10^{-4}$

$\rightarrow$   $3 \times 10^{-4}$   $10^{-4}$



i)  $10^{-4}$

$\rightarrow$   $4 \times 10^{-4}$   $10^{-4}$

Especie	$\lambda_i^0$	$c_i$	$ Z_i $	$\lambda_i^0 c_i  Z_i $	$\sum \lambda_j^0 c_j  Z_j $	$t_i$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	100	$10^{-4}$	3	$3 \times 10^{-2}$	$1.2545 \times 10^{-1}$	0.239
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	110	$10^{-4}$	4	$4.4 \times 10^{-2}$		0.351
$\text{K}^+$	73.5	$7 \times 10^{-4}$	1	$5.145 \times 10^{-2}$		0.410

b) Además de las concentraciones anteriores:

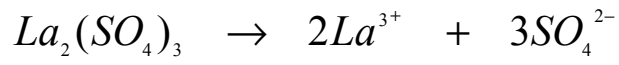


i) 0.1

$\rightarrow$  0.1 0.1

Especie	$\lambda_i^0$	$c_i$	$ Z_i $	$\lambda_i^0 c_i  Z_i $	$\sum \lambda_j^0 c_j  Z_j $	$t_i$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	100	$10^{-4}$	3	$3 \times 10^{-2}$	14.574	$2.1 \times 10^{-3}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	110	$10^{-4}$	4	$4.4 \times 10^{-2}$		$3.0 \times 10^{-3}$
$\text{K}^+$	73.5	$0.1 + 7 \times 10^{-4} \approx 0.10$	1	7.35		0.504
$\text{NO}_3^-$	71.5	0.1	1	7.15		0.491

c)



i) 0.1

→) 0.2 0.3

Especie	$\lambda_i^0$	$c_i$	$ Z_i $	$\lambda_i^0 c_i  Z_i $	$\sum \lambda_j^0 c_j  Z_j $	$t_i$
$Fe(CN)_6^{3-}$	100	$10^{-4}$	3	$3 \times 10^{-2}$	89.89	$3.3 \times 10^{-4}$
$Fe(CN)_6^{4-}$	110	$10^{-4}$	4	$4.4 \times 10^{-2}$		$4.9 \times 10^{-4}$
$K^+$	73.5	$7 \times 10^{-4}$	1	$5.145 \times 10^{-2}$		$5.7 \times 10^{-4}$
$La^{2+}$	69.6	0.2	3	41.76		0.465
$SO_4^{2-}$	80	0.3	2	48		0.534

3.- Una disolución acuosa contiene  $FeCl_3$   $10^{-4}$  M y  $FeSO_4$   $10^{-4}$  M. Se introducen dos electrodos de platino, estableciéndose entre ellos una determinada diferencia de potencial y obteniéndose, como consecuencia, una corriente eléctrica de  $95 \mu A$ .

a) Determinar las intensidades de migración que corresponden a los iones  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  en el cátodo y ánodo, respectivamente.

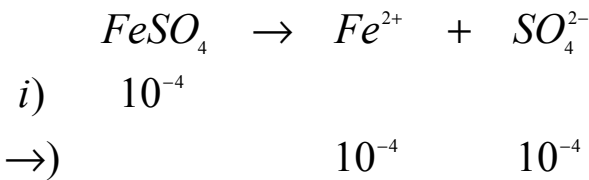
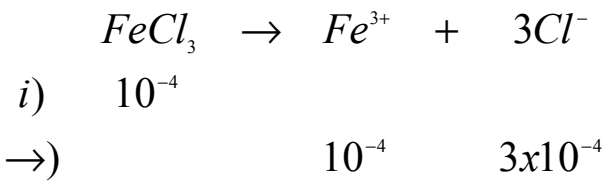
b) Suponer que a la disolución inicial se le añadió KCl hasta 0.1 M.

c) Calcular el error que se comete, al operar en las condiciones inicialmente descritas, si se supone que la corriente detectada en el amperímetro se debe totalmente a transporte por difusión, en el caso de que el experimento se utilizara para la determinación cuantitativa de  $Fe^{3+}$ .

Datos: Conductividades equivalentes:  $Fe^{3+} = Fe^{2+} = 68$ ;  $SO_4^{2-} = 80$ ;  $K^+ = 73.5$ ;  $Cl^- = 76$ .

Solución:  $I_{M(Fe^{3+})} = 8.87 \mu A$ ,  $I_{M(Fe^{2+})} = 8.88 \mu A$ ;  $I_{M(Fe^{3+})} = 0.043 \mu A$ ,  $I_{M(Fe^{2+})} = 0.043 \mu A$ ; **10.3 %**

$$I_M = \pm \frac{I_T t_i n}{|Z|} \qquad t_i = \frac{\lambda_i^0 c_i |Z_i|}{\sum_{j=1}^n \lambda_j^0 c_j |Z_j|}$$



Se calculan los números de transporte:

NUMEROS DE TRANSPORTE						
Especie	$\lambda_i^0$	$c_i$	$ Z_i $	$\lambda_i^0 c_i  Z_i $	$\sum \lambda_j^0 c_j  Z_j $	$t_i$
$Fe^{3+}$	68	$10^{-4}$	3	$2.04 \times 10^{-2}$	$7.28 \times 10^{-2}$	0.280
$Fe^{2+}$	68	$10^{-4}$	2	$1.36 \times 10^{-2}$		0.187
$SO_4^{2-}$	80	$10^{-4}$	2	$1.60 \times 10^{-2}$		0.220
$Cl^-$	76	$3 \times 10^{-4}$	1	$2.28 \times 10^{-2}$		0.313

Especie	$t_i$	n	$ Z_i $	$I_M$
$Fe^{3+}$	0.280	$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	3	8.87
$Fe^{2+}$	0.187	1	2	8.88

Sale igual porque tienen iguales conductividades equivalentes a dilución infinita.

b) Además exista la disociación de KCl:



i) 0.1

→) 0.1 0.1

NUMEROS DE TRANSPORTE						
Especie	$\lambda_i^0$	$c_i$	$ Z_i $	$\lambda_i^0 c_i  Z_i $	$\sum \lambda_j^0 c_j  Z_j $	$t_i$
Fe <sup>3+</sup>	68	10 <sup>-4</sup>	3	2.04x10 <sup>-2</sup>	15	1.36x10 <sup>-3</sup>
Fe <sup>2+</sup>	68	10 <sup>-4</sup>	2	1.36x10 <sup>-2</sup>		9.07x10 <sup>-4</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80	10 <sup>-4</sup>	2	1.60x10 <sup>-2</sup>		1.07x10 <sup>-3</sup>
Cl <sup>-</sup>	76	≅0.1	1	7.6		0.507
K <sup>+</sup>	73.5	0.1	1	7.35		0.490

Especie	$t_i$	n	$ Z_i $	$I_M$
Fe <sup>3+</sup>	1.36x10 <sup>-3</sup>	Fe <sup>3+</sup> + 1e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>	3	4.31x10 <sup>-2</sup>
Fe <sup>2+</sup>	9.07x10 <sup>-4</sup>	1	2	4.31x10 <sup>-2</sup>

c) Si se supone que toda la corriente se debe a difusión se comete error en la determinación de hierro ya que existe una corriente de migración de Fe<sup>3+</sup> hacia el polo negativo (cátodo en la electrólisis). Además Fe<sup>3+</sup> difunde hacia el cátodo donde es reducido a Fe<sup>2+</sup> en la electrólisis. Por tanto, la intensidad total es la suma de la intensidad debido a la difusión más la intensidad debido a la migración:

$$I_T = I_D + I_M \rightarrow I_D = I_T - I_M$$

$$I_D = 95 - 8.87 = 86.13 \mu A$$

Cuando se calcula concentración de Fe<sup>3+</sup>, al utilizar la Intensidad de corriente total en vez de exclusivamente la de difusión, el error que se comete es:

$$\%E = \frac{I_T - I_D}{I_D} * 100 = \frac{I_M}{I_D} * 100 = \frac{8.87}{86.13} * 100 = 10.3\%$$

En el caso b, la corriente de migración se ve enormemente disminuida por la presencia de KCl como electrólito de fondo:  $I_D = 95 - 0.0431 = 94.96 \mu A$

Cuando se calcula concentración de Fe<sup>3+</sup>, al utilizar la Intensidad de corriente total en vez de exclusivamente la de difusión, el error que se comete es:

$$\%E = \frac{I_T - I_D}{I_D} * 100 = \frac{I_M}{I_D} * 100 = \frac{0.0431}{94.96} * 100 = 4.5 \times 10^{-2} \%$$

Como se observa, al operar en presencia de electrólito soporte se minimiza la contribución del transporte de sustancia electroactiva por migración, con lo que se simplifica el tratamiento matemático de los sistemas electroquímicos, y además, se facilita la conductividad de la disolución al disminuir la resistencia de la célula electroquímica, Asimismo, puede colaborar a disminuir o eliminar algunos efectos debidos a la matriz.

4.- Se quiere determinar  $\text{Fe}^{2+}$  en disoluciones que contienen del orden de  $10^{-3}$  M de dicho catión. Dichas disoluciones contienen, además, cloruros y sulfatos en concentración similar a la del hierro. El método de análisis se basa en la medida de corrientes límite de difusión.

- ¿Qué concentración de electrolito fondo (KCl) debe añadirse para que el error de los resultados sea inferior al 3 %?
- Si se obtuvieron corrientes del orden de 50  $\mu\text{A}$ , utilizando un electrodo de platino de superficie eficaz 1.43  $\text{mm}^2$ . ¿Cuál será el espesor de la interfase si el coeficiente de difusión del  $\text{Fe}^{2+}$  es aproximadamente  $2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ?

Datos: Conductividades equivalentes:  $\text{Fe}^{2+} = 68$ ;  $\text{SO}_4^{2-} = 80$ ;  $\text{K}^+ = 73.5$ ;  $\text{Cl}^- = 76$ .

Solución:  $[\text{KCl}] = 1.31 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $\delta = 7.73 \times 10^{-4} \text{ cm}$

Como hemos visto en el ejercicio anterior:

$$\%E = \frac{I_T - I_D}{I_D} * 100 = \frac{I_M}{I_D} * 100 \quad \therefore \quad I_M = \frac{\%E}{100} I_D \quad I_M = \pm \frac{I_T t_i n}{|Z|}$$

$\text{Fe}^{2+}$  difunde hacia el ánodo (polo positivo) para oxidarse a  $\text{Fe}^{3+}$  originando la corriente de difusión. Por otra parte  $\text{Fe}^{2+}$  migra hacia el cátodo (polo negativo) originando una corriente de migración, que se opone a la de difusión. La corriente total medida en el ánodo es la diferencia entre la corriente de difusión y la de migración.  $I_T = I_D - I_M$        $I_D = I_T - I_M$ .

Entonces:

$$I_M = \frac{\%E}{100} I_D \quad \therefore \quad \frac{I_T t_i n}{|Z|} = \frac{\%E}{100} \left( I_T - \frac{I_T t_i n}{|Z|} \right) \quad \therefore \quad \frac{t_i n}{|Z|} = \frac{\%E}{100} \left( 1 - \frac{t_i n}{|Z|} \right)$$

$$\frac{t_i}{2} = \frac{3}{100} \left( 1 - \frac{t_i}{2} \right) \quad \therefore \quad 0.5 t_i = 3 \times 10^{-2} - 1.5 \times 10^{-2} t_i \quad \therefore \quad t_i = \frac{3 \times 10^{-2}}{5.15 \times 10^{-1}} = 5.82 \times 10^{-2}$$

Como

$$t_i = \frac{\lambda_i^0 c_i |Z_i|}{\sum_{j=1}^n \lambda_j^0 c_j |Z_j|}$$

$$t_i = \frac{68 * 10^{-3} * 2}{68 * 10^{-3} * 2 + 80 * 10^{-3} * 2 + 73.5 * x + 76 * (x + 10^{-3})}$$

$$0.0582 = \frac{0.136}{0.136 + 0.160 + 149.5x + 0.076} \quad x = 0.0131 \text{ M}$$



b) Hay que calcular el espesor de la interfase trabajando bajo la intensidad límite de difusión.

Según la Ley de Fick:  $I_D = K_D(C_{disol} - C_{elec})$ ; En condiciones límite, podemos suponer que  $C_{elec} = 0$ , por tanto  $I_T = I_D = K_D * C_{disol}$ , siendo la constante de proporcionalidad:

$$K_D = \frac{nFSD_0}{d}$$

$n = n^\circ$  de electrones intercambiados (eq/mol)

$F =$  Cte de Faraday = 96500 co/eq

$S =$  superficie del electrodo ( $cm^2$ )

$D_0 =$  coeficiente de difusión de la especie ( $cm^2/s$ )

$d =$  espesor de la interfase (cm)

Por tanto:

$$I_D = \frac{nFSD_0}{d} C_{disol} \quad \therefore \quad d = \frac{nFSD_0}{I_D} C_{disol}$$

$$d = \frac{1 * 96500 * 1.43 \times 10^{-2} * 2.8 \times 10^{-5}}{50 \times 10^{-6}} * 10^{-3} * 10^{-3} (cm^3 / L) = 7.73 \times 10^{-4} cm$$

5.- Construir las curvas I-E de los siguientes ejemplos prácticos:

c) Disolución de  $\text{Fe}^{2+}$  0.1 M y de  $\text{Fe}^{3+}$  0.05 M a pH=0 y a pH=2, con electrodo de Pt y calomelanos.

d) Disolución de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  0.1 M en las condiciones anteriores.

Datos:  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77\text{ V}$ ;  $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1.0\text{ V}$ .

a)  $\text{Fe}^{2+}$  0.1 M     $\text{Fe}^{3+}$  0.05 M    pH = 0 y pH = 2     $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.7\text{ v}$

Formas oxidadas:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )

Formas reducidas:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{H}_2$

$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$      $E^0 = 0.77\text{v}$

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$      $E^0 = 0.00\text{v}$  (reducción de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}^0$ )

$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$      $E^0 = 1.23\text{ v}$  (reducción de  $\text{O}^0$  a  $\text{O}^{2-}$ , medio ácido)

En el ánodo ocurre la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y, posteriormente, a potenciales mayores ocurrirá la oxidación del  $\text{O}^{2-}$  procedente del  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$  (vamos de potenciales más negativos a cada vez más positivos).

En el cátodo ocurre la reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  y, posteriormente, la de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}^0$  (vamos de potenciales más positivos a cada vez más negativos)

Para estudiar las curvas se busca la relación I-E a partir de la ecuación de NERST y la Ley de FICK.

$$E = E^0 + 0.059 \text{Log} \frac{[\text{Ox}]_{elec}}{[\text{Red}]_{elec}}$$

(En electrolisis, el ánodo es el polo positivo, la corriente de migración se opone a la de difusión)

Según la Ley de Fick:

$$I_T = K_{\text{Fe}^{2+}} ([\text{Fe}^{2+}]_{\text{diso}} - [\text{Fe}^{2+}]_{\text{elec}})$$

Teniendo en cuenta que  $K_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}]_{\text{diso}}$  es la intensidad límite de difusión,  $I_{\text{Fe}^{2+}}$ , cuando  $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{elec}} = 0$ .

$$I_T = I_{\text{Fe}^{2+}} - K_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}]_{\text{elec}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{elec}} = \frac{I_{\text{Fe}^{2+}} - I_T}{K_{\text{Fe}^{2+}}}$$

El proceso de reducción consume electrones, es decir corriente eléctrica, por lo que su signo es negativo. Simplemente, se trata como si fuese oxidación, pero con el signo cambiado.

$$I_T = -K_{Fe^{3+}}([Fe^{3+}]_{diso} - [Fe^{3+}]_{elec})$$

Teniendo en cuenta que  $-K_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}]_{diso}$  es la intensidad límite de difusión,  $I_{Fe^{3+}}$ , cuando  $[Fe^{3+}]_{elec} = 0$ .

$$I_T = I_{Fe^{3+}} + K_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}]_{elec}$$

$$[Fe^{3+}]_{elec} = \frac{I_T - I_{Fe^{3+}}}{K_{Fe^{3+}}}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nerst:

$$E = E^0 + 0.059 \text{Log} \frac{K_{Fe^{2+}}}{K_{Fe^{3+}}} + 0.059 \text{Log} \frac{I - I_{Fe^{3+}}}{I_{Fe^{2+}} - I}$$

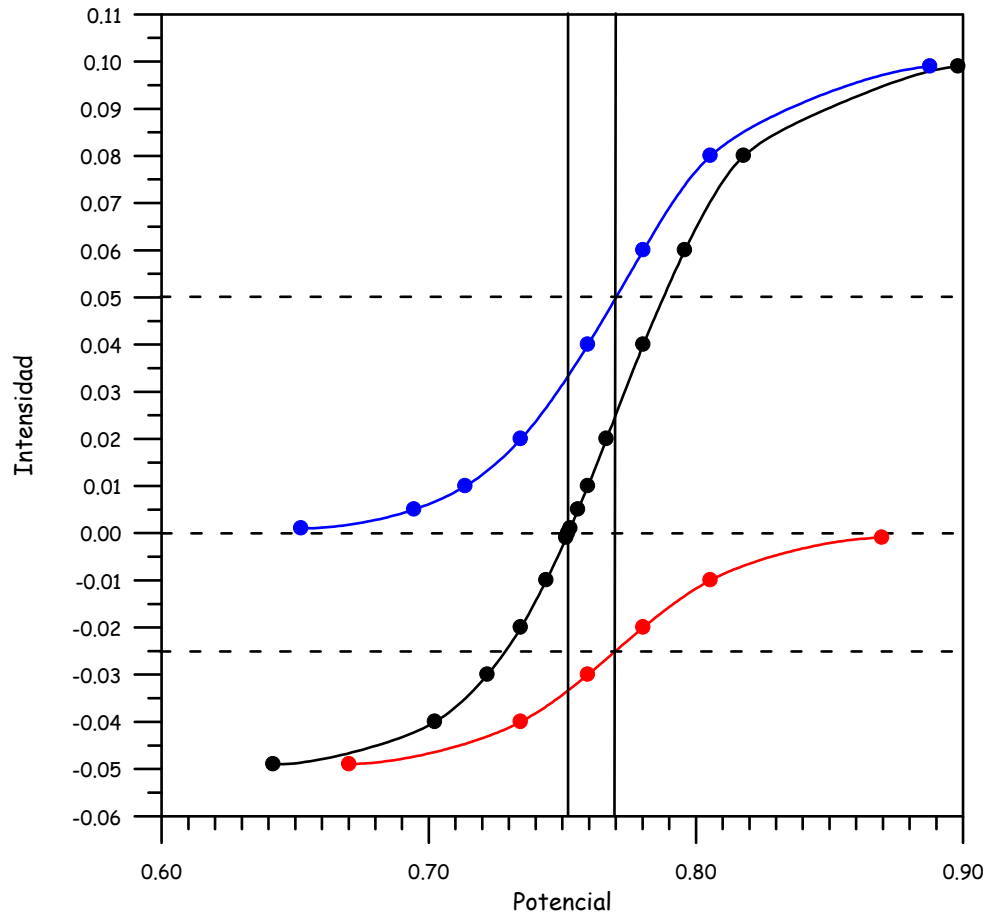
El potencial de semionda,  $E_{1/2}$ , potencial cuando:

$$I_{(E_{1/2})} = \frac{I_{Fe^{2+}} + I_{Fe^{3+}}}{2}$$

$$E_{1/2} = 0.77 + 0.059 \text{Log} \frac{K_{Fe^{2+}}}{K_{Fe^{3+}}} + 0.059 \text{Log} \frac{\frac{I_{Fe^{2+}}}{2} - \frac{I_{Fe^{3+}}}{2}}{\frac{I_{Fe^{2+}}}{2} - \frac{I_{Fe^{3+}}}{2}}$$

Suponiendo  $K_{Fe^{2+}} \cong K_{Fe^{3+}}$ , queda que el potencial de semionda es igual al potencial normal.

$$E_{1/2} = E^0 = 0.77$$



6.- Calcular la ecuación de la curva I-E, así como su potencial de semi-onda:

- Para una disolución de  $\text{Cd}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$ .
- Para una disolución de  $\text{Cd}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$  y  $\text{NH}_3 1 \text{ M}$ .

Datos:  $\beta_4(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 10^{6.56}$ ,  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0) = -0.402 \text{ V}$ .

$E_{1/2} = -0.4994 \text{ V}$ ;  $E_{1/2} = -0.693 \text{ V}$

7.- Estudiar las curvas de I-E sobre un electrodo de mercurio en el transcurso de la valoración complexométrica de  $\text{Cd}^{2+}$  con EDTA. Siendo  $X ((\text{Y}^{4-})/(\text{Cd}^{2+})) = 0, 0.5, 1 \text{ y } 2.$

Datos:  $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0) = -0.40 \text{ V}; E^\circ (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0) = 0.86 \text{ V}; \text{Log } K_d (\text{CdY}^{2-}) = -16.1; \text{Log } K_d (\text{HgY}^{2-}) = -20.4$