

$I = dQ / dt$

Movimiento de cargas	}	$F = q_1 \cdot q_2 / r^2$ Migración	$E_{\text{electrodo}} = f(t)$ $\Rightarrow F \text{ varía}$	} No selectivas
		$F \propto \nabla T$ Convección		
		$F \propto \nabla C$ Difusión	Selectiva	

Selectividad ↔ Superposición orbitales

Favorecer difusión, minimizar migración y convección (cte)

↓ Migración $I_{\text{migración}} \propto t_x$
 $t_x = z_x \cdot \mu_x \cdot C_x / \sum z_j \cdot \mu_j \cdot C_j$ $\mu = \text{movilidad}; Z = \text{carga}$

agregado de electrolito soporte (sostén) $\left\{ \begin{array}{l} \downarrow t_x \Rightarrow \downarrow i_{\text{migración}_x} \\ \downarrow R_{\text{celda}} \end{array} \right.$
 $j \text{ no electroactivo } [j] \geq 20 [x]$

↓ Convección $T = \text{cte, sin (o } \downarrow \text{) agitación cte.}$

conductor (Ley de Ohm)

DIFUSIÓN Leyes de Fick

1ra- Describe flujo de partículas en dirección x cuando $\exists \nabla C$
 2da- Describe variación de C con el tiempo cuando $\exists \nabla C$

Electrodo de área A

Solución a 2da. Ley de Fick: $J = dN / dt = A \cdot D \cdot (dC/dx)$ (1)

$J = \text{flujo de partículas}$
 $N = \text{n}^\circ \text{ partículas que cambia de posición}$
 $A = \text{área (del electrodo)}$
 $D = \text{coeficiente de difusión}$

Describe variación del n° partículas que se mueven (flujo) con el tiempo cuando $\exists \nabla C$

Faraday: 1 mol partículas requiere $Q = n.F$ coulombs para electrooxidarse o electroreducirse $\Rightarrow dN$ partículas requerirán $dQ = n.F.dN$

$$i = dQ / dt \Rightarrow i = n.F.dN / dt$$

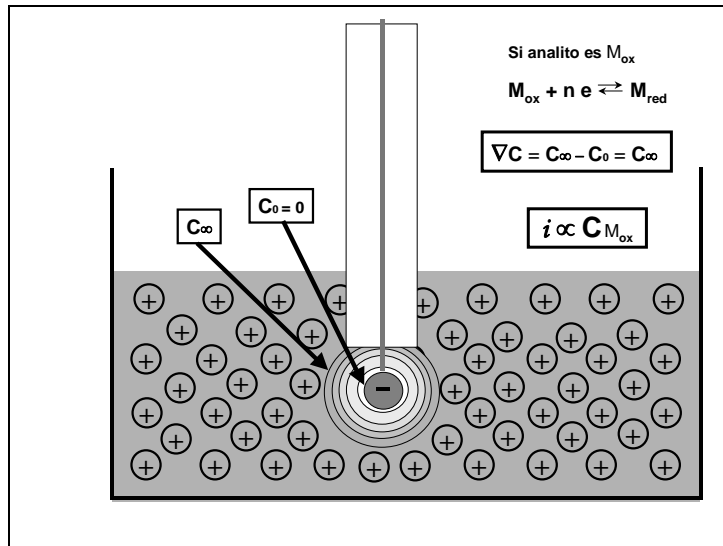
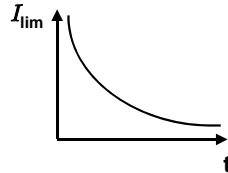
según (1) $dN / dt = A.D.(dC/dx) \Rightarrow I = n.F.A.D.(dC/dx) \quad \boxed{I \propto \nabla C}$

Considerando que

en $x = \infty, C = C_\infty$ (C en seno de solución = C del analito que no varió)

en $x = 0, C = C_0 = 0$ (es C en interfaz del electrodo donde se electroizó el analito)

$$\boxed{I_{lim} = n.F.A.C_\infty .(D/\pi t)^{1/2} \quad \text{Ecuación de Cottrell}}$$

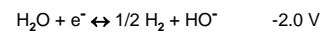
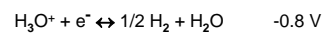


POLAROGRAFÍA

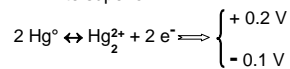
EGM: electrodo de goteo de Hg°

- Es buen conductor
- A T ambiente es líquido \Rightarrow superficie regular y lisa (reproducible)
- Cada gota es un electrodo nuevo
- Amplia ventana de potencial

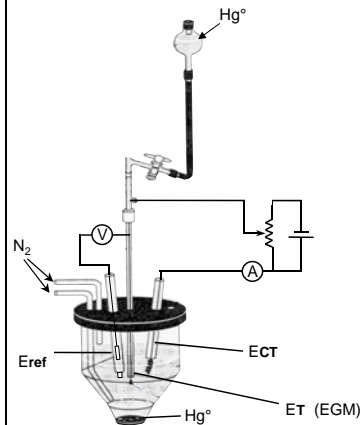
El E límite inferior depende del pH del m/



El E límite superior:



Ventana de potencial -2.0 a $+0.2 V$



Aplicaciones analíticas

$$I_{lim} = n.F.A.C.(D/\pi.t)^{1/2}$$

↓
área del electrodo (estacionario, planar)

Cottrell

E_{GM} ⇒ A es variable Área esfera = 4 π r² V esfera = 4/3 π r³ = (m / ρ) t
 m = flujo de Hg⁰ (masa Hg⁰ / t) ρ = densidad de Hg⁰ (m / v)

Sustituyendo en Cottrell y agrupando constantes

$$I_{lim} = 708 \cdot n \cdot C \cdot D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad \text{Ilkovic} \quad \longrightarrow \quad I_{lim} \propto C_{\infty} \quad \text{Información cuantitativa}$$

En condiciones cuasiestáticas (↓ i)

Nernst es válida

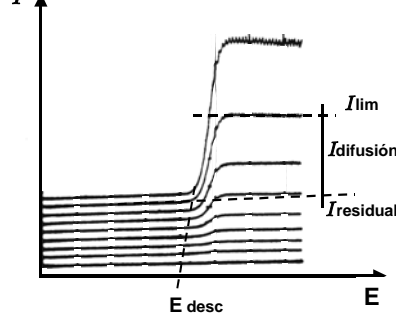
$$E = E^{\circ} + (0.059/n) \log [Ox]_0 / [Red]_0 \quad i = K \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot ([Ox]_{\infty} - [Ox]_0) \quad \text{Cottrell}$$

$$E = E^{\circ} + (0.059/n) \log D_{red}^{1/2}/D_{ox}^{1/2} + (0.059/n) \log (i_d - i) / i$$

$E_{1/2}$ depende del analito

Información cualitativa

Ondas para C crecientes de analito



Información cuantitativa

> Testigo

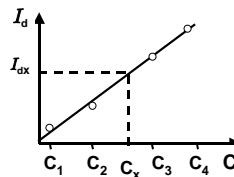
$$I_{dt} = K \cdot C_t$$

$$I_{dx} = K \cdot C_x$$

dividiendo m.a.m. y depejando C_x

$$C_x = I_{dx} \cdot C_t / I_{dt}$$

> Curva de calibración

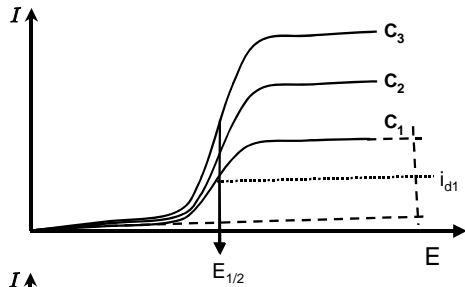


> Agregado de standard

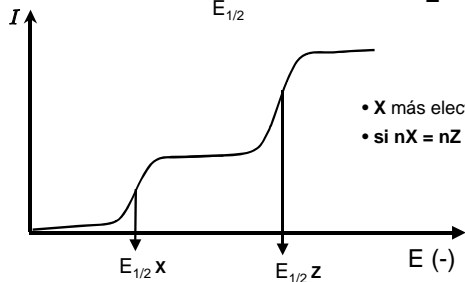
$$I_{dx} = KC_x \quad I_{ds} = K [(C_x V_x + C_s V_s) / V_T]$$

dividiendo m.a.m. y depejando C_x

$$C_x = I_{dx} C_s V_s / (V_T I_{ds} - V_x I_{dx})$$

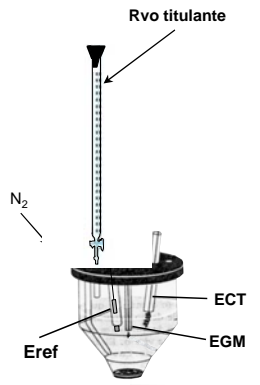


$C_3 > C_2 > C_1$

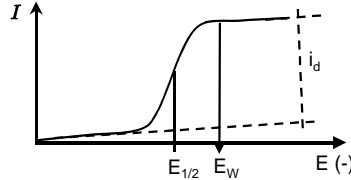


- X más electronegativo que Z
- si nX = nZ ⇒ [X] < [Z]

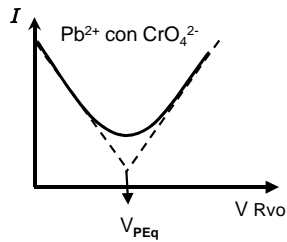
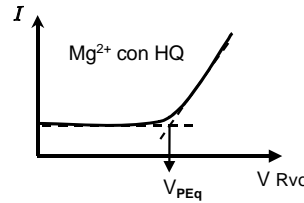
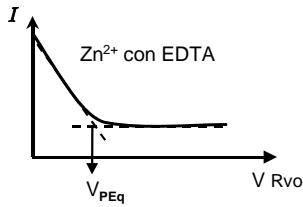
Titulaciones polarográficas o amperométricas



- Reactivo titulante específico de cc. conocida
- Estequiometría conocida
- Reacción rápida y completa
- Agitación para homogeneizar
- $E = \text{cte}$ (50 mV pasado el $E_{1/2}$)
- Titulante o titulado debe ser electroactivo



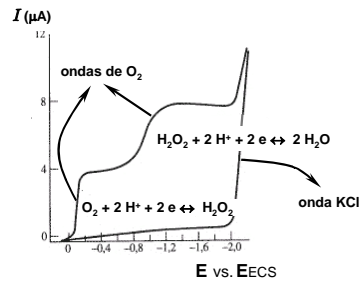
$$C_{\text{muestra}} = \frac{C_{\text{titulante}} \cdot V_{\text{PtoEq}}}{V_{\text{muestra}}}$$



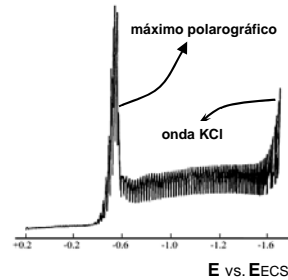
Ventajas

- Con sólo 4 puntos puede obtenerse el V_{PtoEq} (2 puntos antes PEq y 2 después)
- Si Keq no es muy alta igualmente puede determinar $PtoEq$ agregando exceso Rvo

Precauciones en polarografía



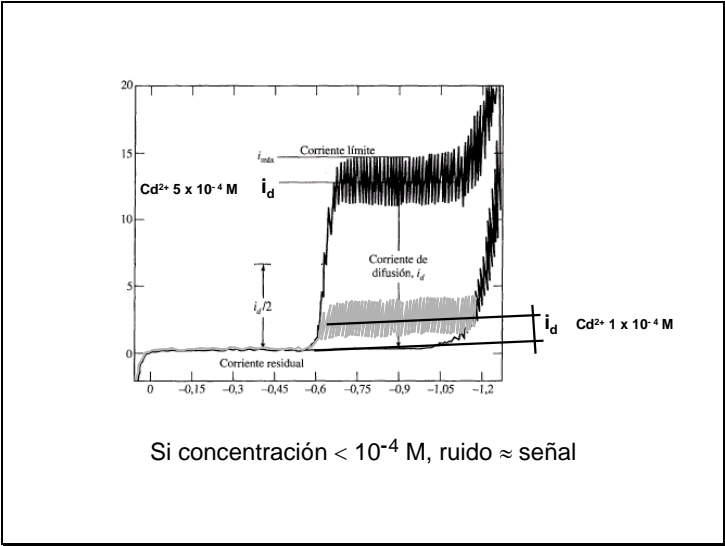
Burbujear N_2



Agregar Triton X100

Limitaciones en polarografía

- Ventana de trabajo estrecha si EGM es el ánodo
- Rango de concentraciones limitado (10^{-2} - 10^{-4} M)



Limitaciones en polarografía

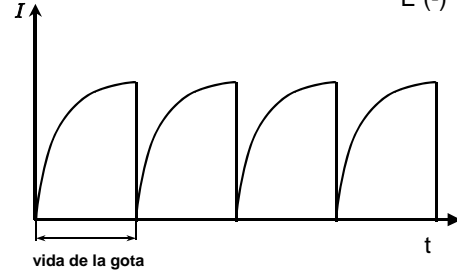
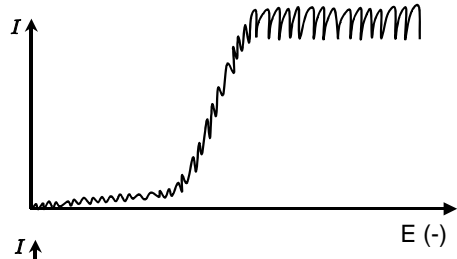
- > Ventana de trabajo estrecha si EGM es el ánodo
- > Rango de concentraciones limitado (10^{-2} - 10^{-4} M) Señal / Ruido = 3

Ruido en polarografía (voltamperometría)

Si ET es cátodo

The diagram illustrates the depletion of Cd^{2+} ions at the cathode over time. It shows three stages of ion depletion around a central electrode, with a time axis t below. Below this is a circuit diagram showing a power source, a switch, and an electrode labeled ET. To the right is a graph of current I vs. potential E showing a noisy plateau and a dashed line for residual current I_{residual} .

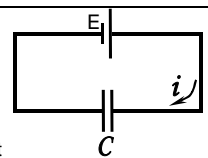
En polarografía



$I_{lim} \text{ difusiva} \propto t^{1/6}$

$C_{dc} = Q / A \cdot E \Rightarrow Q = C_{dc} \cdot A \cdot E$

$i = dQ / dt$

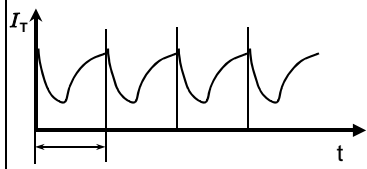
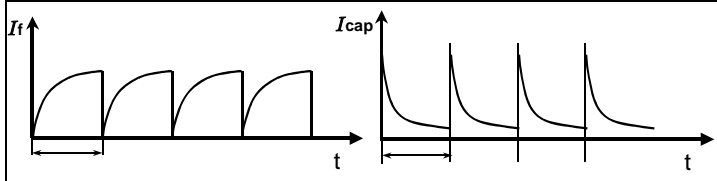
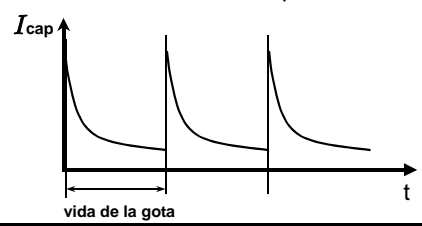


$i_{cap} = A \cdot E \cdot dC_{dc}/dt + C_{dc} \cdot A \cdot dE/dt + C_{dc} \cdot E \cdot dA/dt$

\Downarrow azar \Downarrow rampa \Downarrow goteo

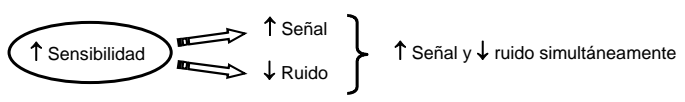
$A = 4 \pi (3 m / 4 \pi \rho)^{2/3} \cdot t^{2/3} \Rightarrow dA/dt = (2/3) k \cdot t^{-1/3}$

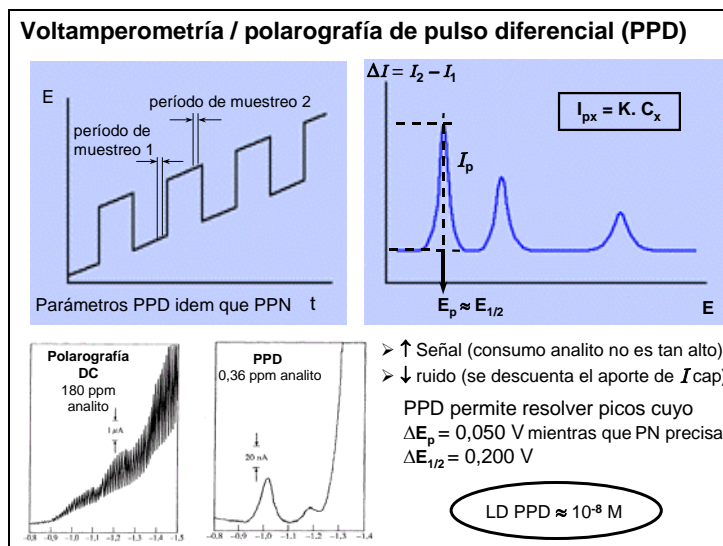
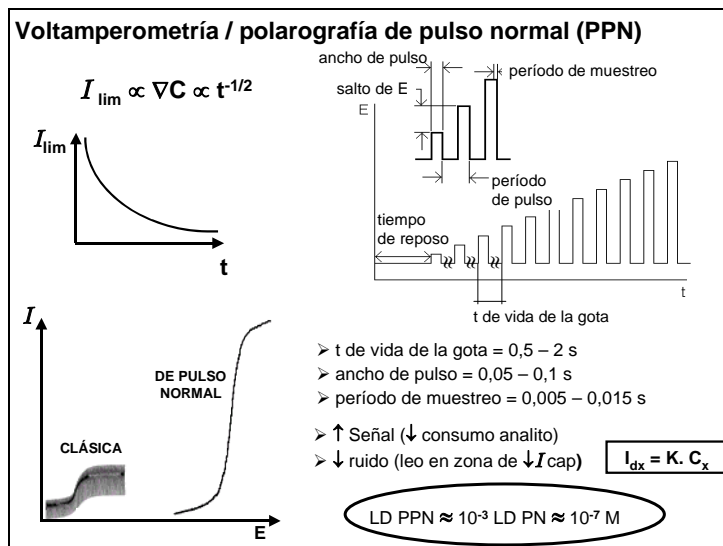
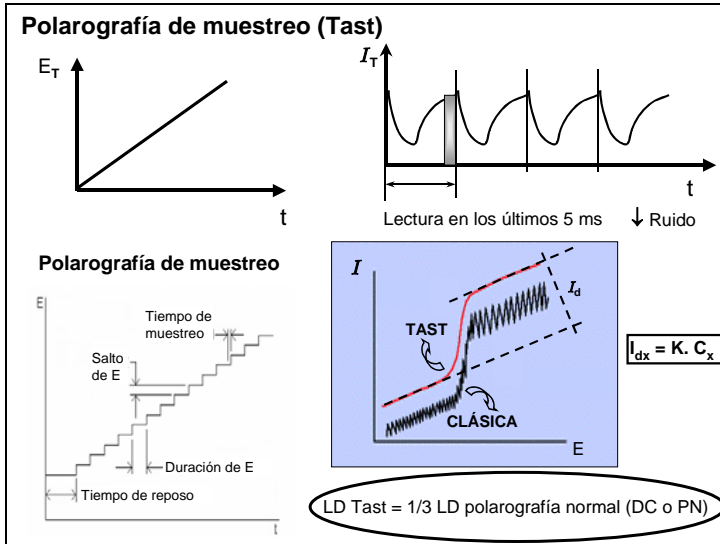
$i_{cap} \approx C_{dc} \cdot E \cdot (2/3) k \cdot t^{-1/3}$



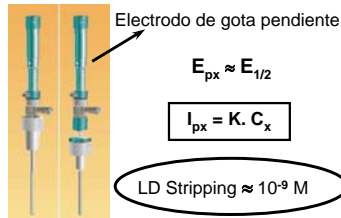
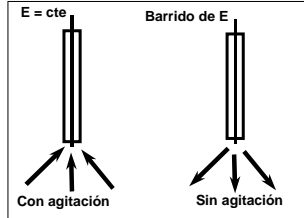
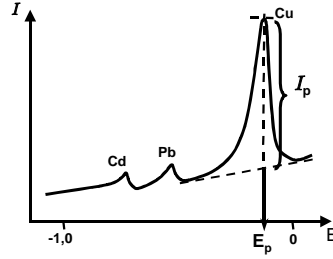
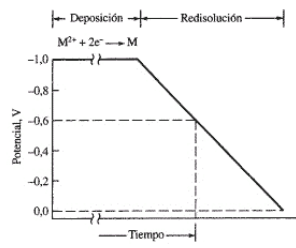
$I_{farádica} = \text{SEÑAL}$

$I_{capacitiva} = \text{RUIDO}$

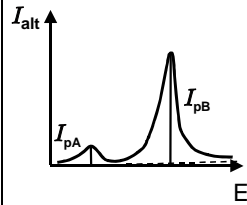
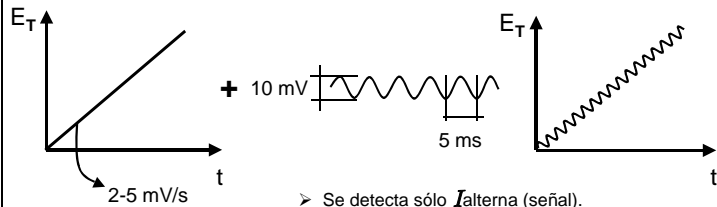




Voltamperometría / polarografía de redisolución (Stripping)



Polarografía de corriente alterna (PCA)



- > Se detecta sólo $I_{alterna}$ (señal).
- > La $I_{capacitiva}$ (ruido) es mayormente producto de la rampa ($I_{continua}$), por lo que se minimiza.
- > Para analito $Mox \exists$ señal alterna sólo a partir del E descomposición, ya que aparece $Mred$.
- > \uparrow señal hasta que $[Mox] = [Mred]$
- > Máxima señal cuando $[Mox] = [Mred]$.
- > \downarrow señal a partir que $[Mox] < [Mred]$
- > Desaparece señal cuando $[Mox] = 0$ en interfaz (zona de corriente límite).
- > Mayor utilidad en sistemas reversibles.

$I_{px} = K \cdot C_x$

LD PCA $\approx 10^{-8}$ M