

Recopilación de información de experimentos espectroelectroquímicos.

Cálculo de parámetros electroquímicos a partir de datos.

La espectroelectroquímica in situ proporciona información electroquímica y espectroscópica dinámica al mismo tiempo que la reacción redox que ocurre en la superficie del electrodo. Aunque se pueden utilizar diferentes configuraciones espectroelectroquímicas, ecuaciones simples explican

cómo relacionar la electroquímica y la espectroscopia para cada configuración experimental.

Esta nota de aplicación describe cómo se calcula la cuantificación de un parámetro electroquímico (el coeficiente de difusión) a partir de los datos espectroscópicos como prueba de este concepto.

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

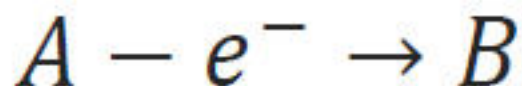
La ley de Lambert-Beer relaciona la absorbancia (Abs) al coeficiente de absorción molar (ϵ), la longitud del

camino óptico (b), y la concentración del compuesto electroactivo (C):

$$Abs = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Teniendo en cuenta la siguiente reacción

electroquímica:



El proceso de monitoreo espectroscópico en una configuración de transmisión normal significa que el

haz de luz pasa a través de cada capa infinitesimal (n) hasta llegar a la superficie del electrodo.

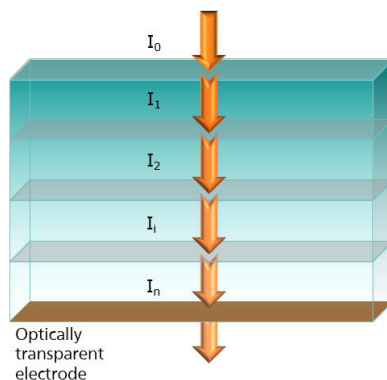


Figure 1. Configuración de transmisión normal.

Cada capa se considera como una solución homogénea (Figura 1) y la absorbancia se puede

expresar como la suma de la absorbancia de estas capas.

$$Abs = Abs_1 + Abs_2 + \dots + Abs_n = \varepsilon b c_1 + \varepsilon b c_2 + \dots + \varepsilon b c_n$$

$$Abs = \frac{\varepsilon b}{n} \sum_{i=1}^n c_i$$

Considerando también que un segmento de solución de espesor dy y área de sección transversal A está uniformemente iluminado y sólo las especies B

absorben luz, la absorbancia diferencial registrada al pasar la luz a través de este segmento es [1]:

$$dAbs = \varepsilon_B C_B(y, t) dy$$

y luego, la absorbancia total viene dada como:

$$Abs = \varepsilon_B \int_0^{\infty} C_B(y, t) dy$$

Si las especies B son estables, la integral es la cantidad total de B especies por unidad de área y es igual a

Q/nFA . Luego, la absorbancia se calcula como:

$$Abs = \varepsilon_B \frac{Q}{nFA}$$

Además, considerando que el cargo Q viene dada por

la ecuación de Cottrell integrada:

$$Q = \frac{2nFAD_A^{1/2}C_A t^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

Por tanto, la absorbancia total es:

$$Abs = \varepsilon_B C_A \left(\frac{4D_A t}{\pi} \right)^{1/2}$$

La metodología seguida es exactamente la misma cuando el experimento espectroelectroquímico se realiza en configuración de reflexión normal (Figura

2), pero en este caso la luz pasa a través de la solución dos veces: cuando llega a la superficie del electrodo y cuando se refleja de regreso.

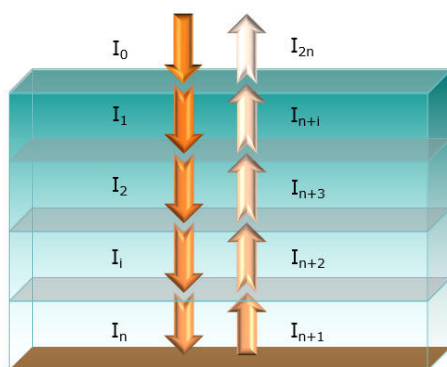


Figure 2. Configuración de reflexión normal.

Por esa razón, la ecuación de absorbancia se expresa

como tal:

$$Abs = \varepsilon_B C_A 2 \left(\frac{4D_A t}{\pi} \right)^{1/2}$$

Si la luz no llega completamente perpendicular a la superficie del electrodo, se debe tener en cuenta el

ángulo de incidencia:

$$Abs = \varepsilon_B C_A \frac{2}{\cos\theta} \left(\frac{4D_A t}{\pi} \right)^{1/2}$$

¿Dónde está el ángulo de incidencia? Por lo tanto, los experimentos espectroelectroquímicos en diferentes configuraciones permiten a los analistas calcular

parámetros electroquímicos como el coeficiente de difusión a partir de los datos espectroscópicos.

APLICACIÓN: CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Se realizó un experimento de detección amperométrica en 0,5 mmol/L de ferrocianuro en una solución de 0,1 KCl, aplicando +0,80 V durante 900 s para generar ferricianuro. Los espectros UV-Vis se

registraron simultáneamente a la reacción electroquímica, obteniéndose el valor de absorbancia de 0,045 au a 420 nm al final del experimento.

RESULTADOS

Teniendo en cuenta que el coeficiente de absorción molar del ferricianuro es 1040 L·mol⁻¹·cm⁻¹ [2], el coeficiente de difusión del ferrocianuro se puede

calcular fácilmente a partir de la información espectroscópica:

$$0.045 = 1040 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \left(\frac{4 D 900 \text{ s}}{\pi} \right)^{1/2}$$

Entonces, $D_{\text{ferrocianuro}} = 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor concuerda con la literatura. [3,4]. En caso de que el coeficiente de absorción molar sea un parámetro desconocido, se puede calcular con la curva de

calibración de absorbancia obtenida trabajando en electrólisis total o configuración de capa delgada para una concentración de reactivo diferente.

CONCLUSIÓN

La espectroelectroquímica es una técnica de respuesta múltiple que combina electroquímica y espectroscopia. Sin embargo, las técnicas están relacionadas como el cálculo de valores electroquímicos. Los parámetros de la señal óptica lo

demuestran. En este estudio se ha calculado el coeficiente de difusión del ferrocianuro a partir de espectroelectroquímica UV-Vis, obteniendo el valor establecido ya en la literatura.

REFERENCIAS

1. AA. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and applications, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
2. Sigma Aldrich Product Information Sheet of Potassium hexacyanoferrate (III) reagent. (https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Product_Information_Sheet/244023pis.pdf).
3. O.V. Klymenko, R.G. Evans, C. Hardacre, I.B. Svir, R.G. Compton, J Electroanal. Chem. 2004, 571, 211–221.
4. N. P. C. Stevens, M. B. Rooney, A. M. Bond, S. W. Feldberg, J. Phys. Chem. A 2001, 105, 9085–9093.

MÁS LECTURAS

Folletos relacionados de Metrohm

[Instrumento espectroelectroquímico - Instrumento SPELEC](#)

[Espectroelectroquímica al alcance de todos - Cuando](#)

[combinar dos técnicas se convirtió en la solución perfecta para tu investigación](#)

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de
Patricios 1456
1266 Buenos Aires

info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN



Aparato UV-VIS SPELEC (200-900 nm)

SPELEC es un aparato para realizar medidas espectroelectroquímicas. Combina en un solo instrumento una fuente de luz, un bipotenciostato-galvanostato y un espectrómetro (gama de longitud de onda de UV/VIS: 200-900 nm) e incluye un software específico para espectroelectroquímica que permite la sincronización de experimentos electroquímicos y ópticos.