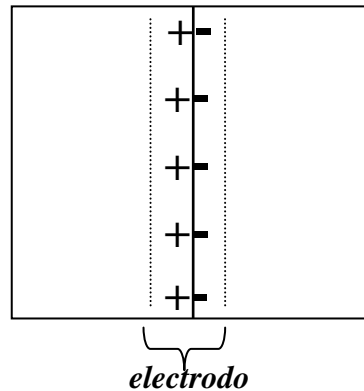


CAPITULO I: Potenciometría

Equilibrio electroquímico.

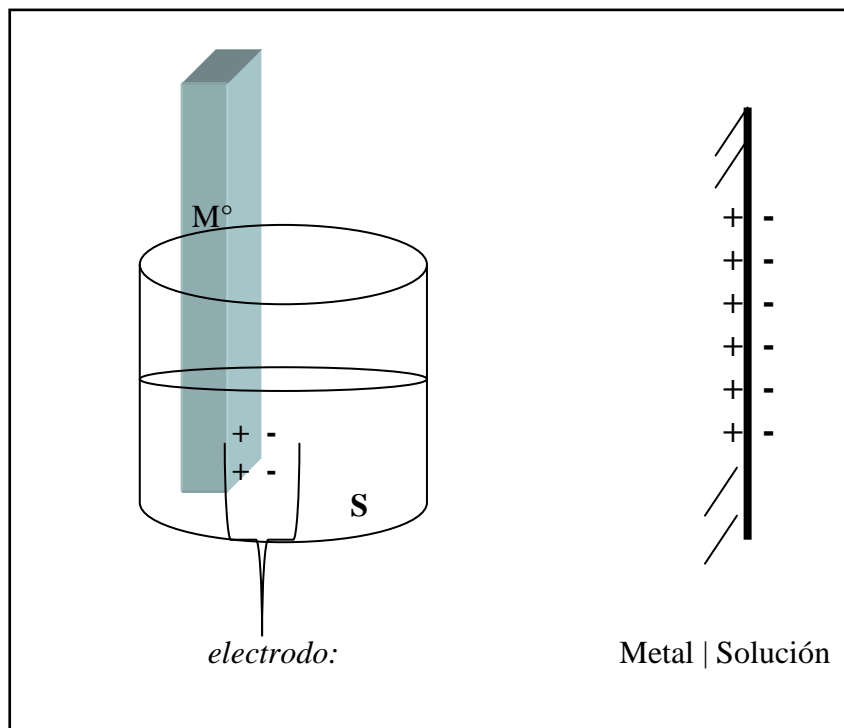
1.0 Naturaleza de la interfase eléctrica o electrodo.

Cuando dos cuerpos conductores de la electricidad se ponen en contacto se forma una *interfase polarizada* o *electrodo*:

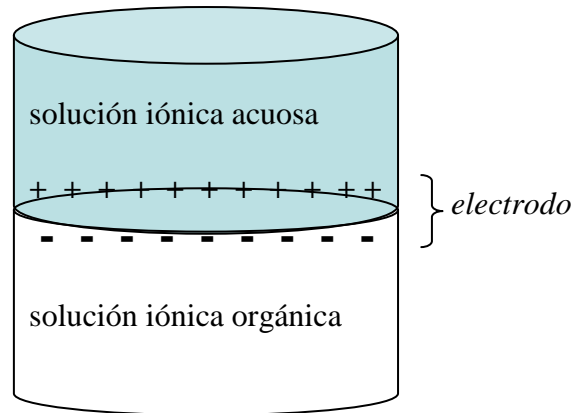


Las interfases que pueden encontrarse en la naturaleza o formarse en los laboratorios que han sido estudiadas con fines sintéticos y analíticos son las siguientes:

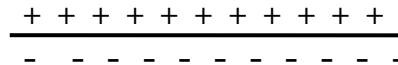
- 1) El electrodo formado por la interfase metal-solución iónica: M|S.



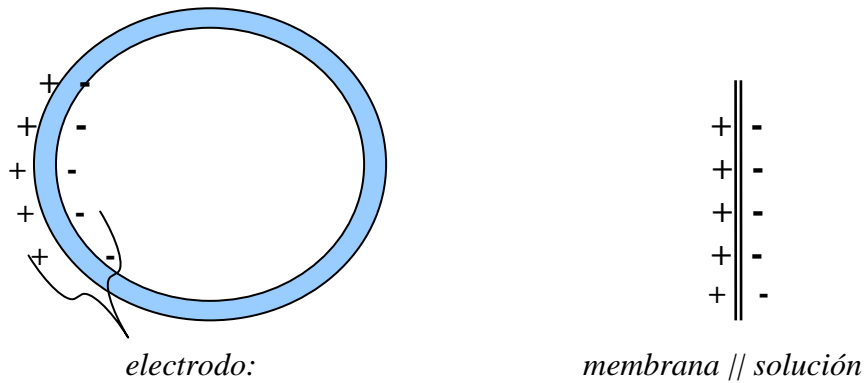
- 2) El electrodo formado por una interfase líquida-líquida de disoluciones iónicas:



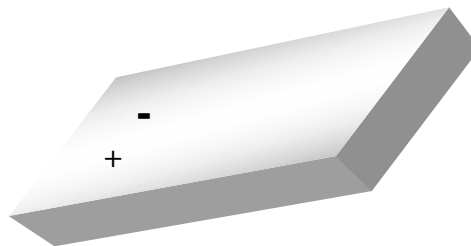
solución acuosa | solución orgánica:



- 3) El electrodo formado por una membrana semipermeable:

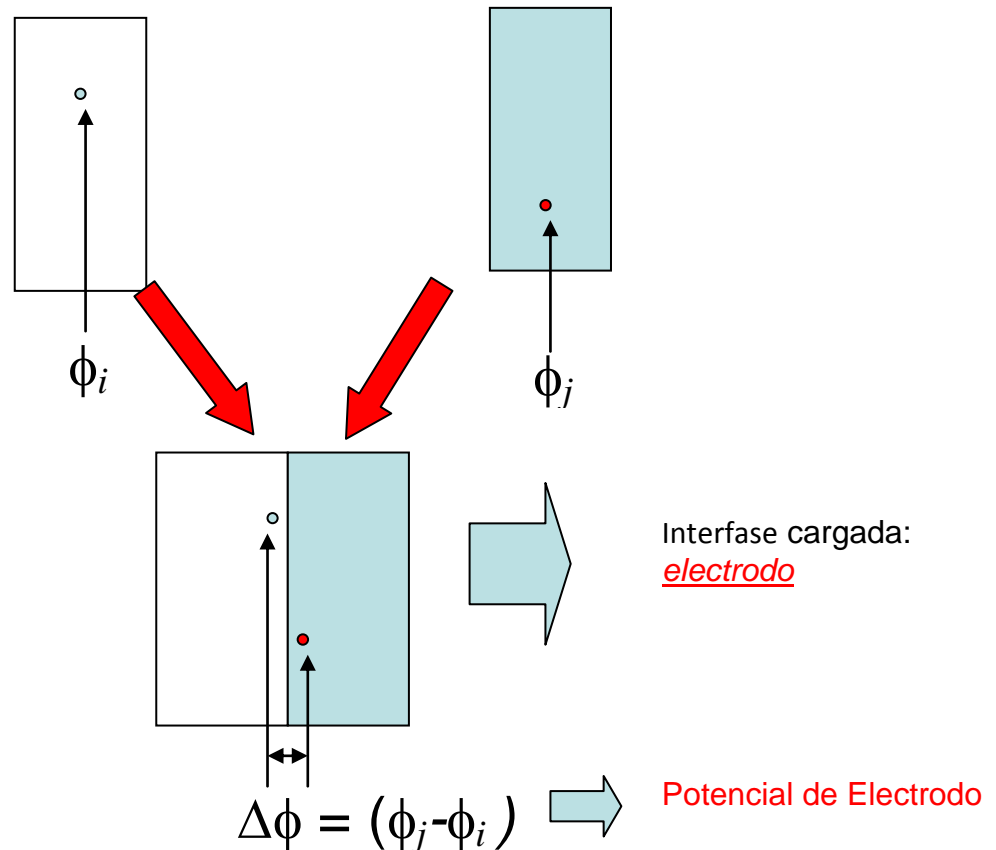


- 4) El electrodo formado microestructuralmente en el seno de un metal:



2.0 Potencial de Electrodo.

Cada cuerpo tiene un potencial interno debido a su nivel de Fermi:



El potencial *electroquímico* de la *i*-ésima especie tiene dos componentes: el aporte del potencial químico en función de la actividad de dicha especie, y el aporte eléctrico por la interacción *ión* \leftrightarrow fase 1:

$$\bar{\mu}_{i(1)} = \mu_{i(1)} + zF\phi_1$$

$\bar{\mu}_{i(1)}$ = potencial *electroquímico* de la *i*-ésima especie en la fase 1

$\mu_{i(1)}$ = potencial *químico* de la *i*-ésima especie en la fase 1

z = *carga* de la *i*-ésima especie en la fase 1

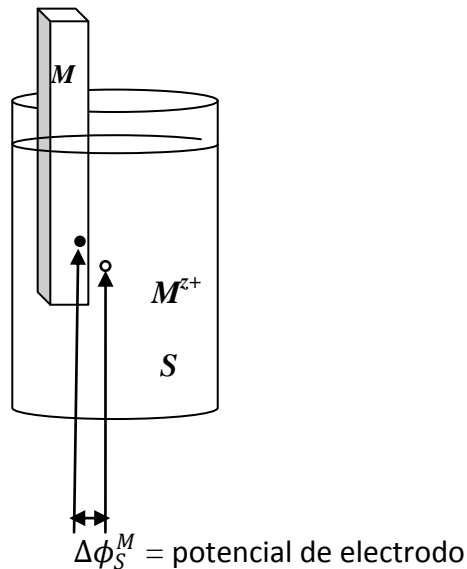
F = constante de Faraday, 96500 C/mol

ϕ_1 = potencial interno de la fase 1

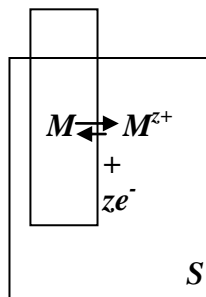
3.0 Potencial de electrodo metal | solución.

Al ponerse en contacto un medio conductor metálico en una disolución en presencia de su especie iónica se establece un potencial de electrodo, $\Delta\phi_S^M$, cuya expresión en función de la concentración puede deducirse de la condición de equilibrio:

$$\bar{\mu}_{i(M)} = \bar{\mu}_{i(S)}$$



El potencial de electrodo se debe a la reacción electroquímica al equilibrio siguiente:



Al sustituir los valores de los potenciales electroquímicos de las especies involucradas en cada fase *al equilibrio* se llega a la expresión del potencial de electrodo para un electrodo metal|solución:

$$\sum \mu_{i(M)} = \sum \mu_{j(S)}$$

$$\bar{\mu}_{M(M)} = \bar{\mu}_{M^{z+}(S)}$$

$$\mu_{M(M)} + zF\phi_M = (\mu_{M^{z+}(S)} + sF\phi_S) + z(\mu_{e^-(M)} + zF\phi_M)$$

Si la carga del metal es $z_M = 0$, la carga del electrón $z = -1$ y expresando la parte de la ecuación del potencial químico en función de actividades:

$$\mu_{M(M)}^0 + RT \ln[a_{M(M)}] = (\mu_{M^{z+}(S)}^0 + RT \ln[a_{M(S)}] + zF\phi_S) + z(\mu_{e^-(M)}^0 + RT \ln[a_{e^-(M)}] - F\phi_M)$$

Ya que la actividad del metal en el metal es 1, la actividad de los electrones en el metal es constante, se agrupan otra vez los términos con los potenciales químicos en condiciones estándar, también constantes:

$$zF(\phi_M - \phi_S) = (\mu_{M^{z+}(S)}^0 - \mu_{M(M)}^0 - \mu_{e^-(M)}) + RT \ln[a_{M^{z+}(S)}]$$

$$(\Delta\phi_S^M) = \frac{(\mu_{M^{z+}(S)}^0 - \mu_{M(M)}^0 - \mu_{e^-(M)})}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln[a_{M^{z+}(S)}]$$

Los términos constantes se agrupan y se conocen como el *potencial de electrodo estándar*:

$$(\Delta\phi_S^M) = \Delta\phi^o + \frac{RT}{zF} \ln[a_{M^{z+}(S)}]$$

La ecuación anterior se conoce como la *ecuación de Nernst* de potencial del electrodo metal|solución. La interfase se vuelve sensible a la *actividad* de M^{z+} .

La relación del potencial de electrodo, $\Delta\phi$, con la concentración se establece por medio de los coeficientes de actividad iónica de Debye-Hückel:

$$a_{i(S)} = Y_{i(S)}[i_S]$$

Si la fuerza iónica de la disolución se fija con una sal inerte concentrada, el coeficiente de actividad es constante y puede incluirse dentro del valor del potencial de electrodo en condiciones estándar:

$$(\Delta\phi_S^M) = \Delta\phi^o + \frac{RT}{zF} \ln[Y_{M^{z+}(S)}[M^{z+}]_S]$$

$$(\Delta\phi_S^M) = \Delta\phi^o + \frac{RT}{zF} \ln[Y_{M^{z+}(S)}] + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}]_S$$

$$(\Delta\phi_S^M) = \Delta\phi^{o'} + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}]_S$$

Suele llamarse a $\Delta\phi^{o'}$ *potencial formal* de electrodo en condiciones estándar. A 25C y en términos de logaritmo decimal:

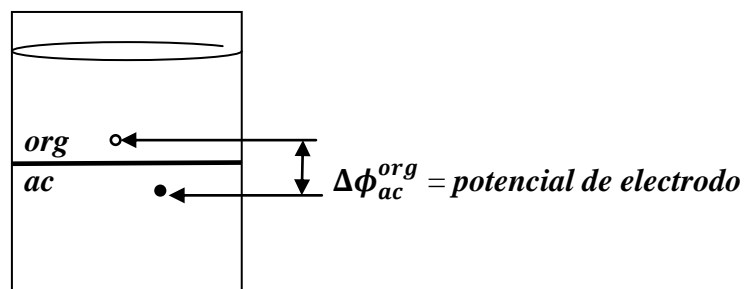
$$(\Delta\phi_S^M) = \Delta\phi^{o'} + \frac{0.059 V}{zF} \log[M^z]_S$$

4.0 Potencial de electrodo solución | solución.

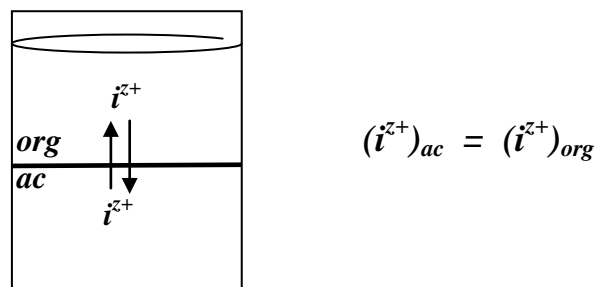
Al poner en contacto dos soluciones iónicas poco miscibles entre sí, se establece un potencial de electrodo por la presencia de una i -ésima especie en la interfase, $\Delta\phi_{S1}^{S2}$, cuya expresión en función de la concentración en ambas fases puede deducirse de la siguiente condición de equilibrio:

$$\bar{\mu}_{i(S1)} = \bar{\mu}_{i(S2)}$$

Comúnmente dicho electrodo esta constituido por una disolución acuosa y otra formada con un disolvente orgánico:



El potencial de electrodo se debe a la reacción electroquímica al equilibrio siguiente:



$$(i^{z+})_{ac} = (i^{z+})_{org}$$

Al sustituir los valores de los potenciales electroquímicos de las especies involucradas en cada fase *al equilibrio* se llega a la expresión del potencial de electrodo para un electrodo solución acuosa | solución organica:

$$\sum \mu_{i(org)} = \sum \mu_{i(ac)}$$

$$\bar{\mu}_{i(org)} = \bar{\mu}_{i(ac)}$$

$$\mu_{i(org)} + zF\phi_{org} = \mu_{i(ac)} + zF\phi_{ac}$$

Al expresar la parte de la ecuación correspondiente al potencial químico en función de las actividades:

$$\mu_{i(org)}^0 + RT\ln[a_{i(org)}] + zF\phi_{org} = \mu_{i(ac)}^0 + RT\ln[a_{i(ac)}] + zF\phi_{ac}$$

Los términos constantes del potencial químico estándar se agrupan de un lado de la ecuación y los términos de potenciales internos del otro:

$$zF(\phi_{ac} - \phi_{org}) = (\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0) + RT\ln\frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

$$\Delta\phi_{org}^{ac} = (\phi_{ac} - \phi_{org}) = \frac{(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

Los términos constantes se agrupan y se conocen como el *potencial de electrodo estándar*:

$$\Delta\phi_{org}^{ac} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

La ecuación anterior se conoce como la Ecuación de Nernst de potencial de electrodo solución | solución. La interfase se vuelve sensible a la *actividad* de i^{z+} tanto en medio acuoso como orgánico.

La relación del potencial de electrodo, $\Delta\phi_{ac}^{org}$, con la concentración se establece por medio de los coeficientes de actividad iónica de Debye-Hückel tanto en solución acuosa como orgánica.

Si la fuerza iónica de ambas disoluciones se fija con una sal inerte concentrada, los coeficientes de actividad son constantes en cada fase y pueden incluirse dentro del valor del potencial de electrodo estándar:

$$\Delta\phi_{org}^{ac} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[Y_{i(org)}]}{[Y_{i(ac)}]} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[i]_{org}}{[i]_{ac}}$$

$$\Delta\phi_{org}^{ac} = \Delta\phi^{0'} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[i]_{org}}{[i]_{ac}}$$

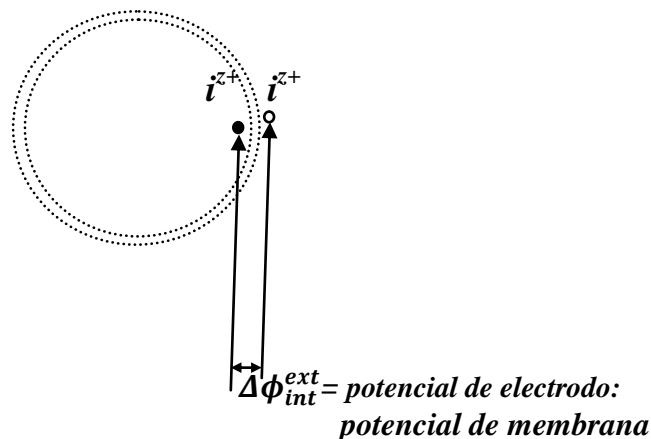
Suele llamarse a $\Delta\phi_{ac}^{org}$ **potencial formal** del electrodo en condiciones estándar. A 25C y en términos de logaritmo decimal:

$$(\Delta\phi_{org}^{ac}) = \Delta\phi^{o'} + \frac{0.059V}{z} \log \frac{[i]_{org}}{[i]_{ac}}$$

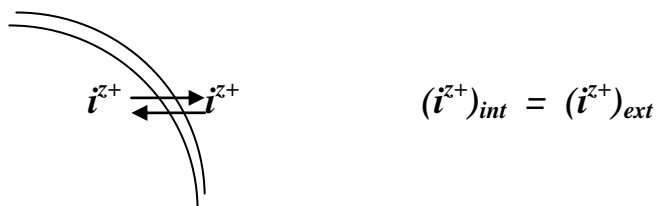
5.0 Potencial de electrodo solución||solución. Potencial de membrana.

Si una membrana semipermeable separa dos soluciones iónicas se establece una diferencia de potenciales electroquímicos conocido como potencial de membrana. Al equilibrio:

$$\bar{\mu}_{i(int)} = \bar{\mu}_{i(ext)}$$



El potencial de electrodo se debe a la reacción electroquímica al equilibrio siguiente:



Al sustituir los valores de los potenciales electroquímicos de las especies involucradas en cada fase *al equilibrio* se llega a la expresión del potencial de electrodo membranaral:

$$\sum \bar{\mu}_{i(int)} = \sum \bar{\mu}_{i(ext)}$$

$$\bar{\mu}_{i(int)} = \bar{\mu}_{i(int)}$$

$$\mu_{i(int)} + zF\phi_{int} = \mu_{i(ext)} + zF\phi_{ext}$$

Al expresar la parte de la ecuación del potencial químico en función de actividades:

$$\mu_{i(int)}^0 + RT\ln[a_{i(int)}] + zF\phi_{int} = \mu_{i(ext)}^0 + RT\ln[a_{i(ext)}] + zF\phi_{ext}$$

En este ejemplo las soluciones interna y externa son acuosas por lo que el potencial químico en condiciones estándar son los mismos de cada lado de la membrana, por lo que reorganizando la ecuación anterior se llega a:

$$zF(\phi_{ext} - \phi_{int}) = RT\ln \frac{[a_{i(int)}]}{[a_{i(ext)}]}$$

$$\Delta\phi_{int}^{ext} = (\phi_{ext} - \phi_{int}) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{i(int)}]}{[a_{i(ext)}]}$$

$$\Delta\phi_{int}^{ext} = (\phi_{ext} - \phi_{int}) = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{i(ext)}]}{[a_{i(int)}]}$$

La ecuación anterior se conoce como la *Ecuación de Nernst* de potencial de electrodo membranar. La interfase se vuelve sensible a la *actividad* de i^{z+} tanto en medio acuoso interno como externo. La ecuación anterior aplicada al estudio de las membranas celulares se conoce como *Ecuación de Donnan*.

La relación del potencial de electrodo, $\Delta\phi_{int}^{ext}$, con la concentración se establece por medio de los coeficientes de actividad iónica de Debye-Hückel en ambas soluciones a cada lado de la membrana semipermeable.

Si la fuerza iónica de ambas disoluciones se fija con una sal inerte concentrada, los coeficientes de actividad son constantes en cada fase y pueden incluirse dentro del valor del potencial de electrodo en condiciones estándar:

$$\Delta\phi_{int}^{ext} = (\phi_{ext} - \phi_{int}) = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{[Y_{i(ext)}]}{[Y_{i(int)}]} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[i^{z+}]_{ext}}{[i^{z+}]_{int}}$$

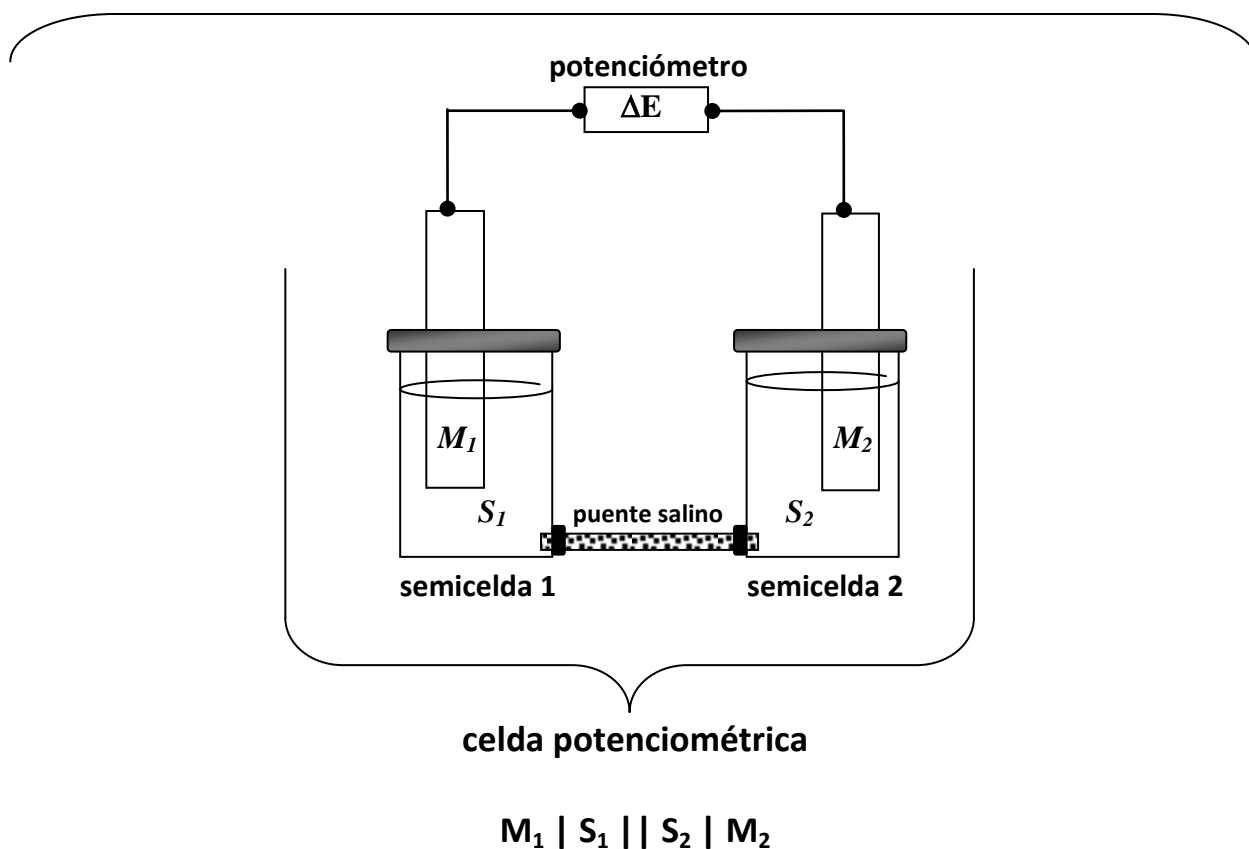
Si la fuerza iónica interna y externa es aproximadamente igual:

$$\Delta\phi_{int}^{ext} = (\phi_{ext} - \phi_{int}) \approx -\frac{RT}{zF} \ln \frac{[i^{z+}]_{ext}}{[i^{z+}]_{int}}$$

6.0 Celdas y semiceldas.

La interfase polarizada está formada por una frontera a nivel molecular por lo que el valor de potencial absoluto, $\Delta\phi$, no puede medirse directamente.

Sin embargo puede obtenerse información útil si se mide la *diferencia de potencial* entre electrodos compartimentalizados en sendas *semiceldas*:



El puente salino está constituido por una fase que permite contener solución iónica “atrapada” para que no se mezcle con S_1 y S_2 pero que permita cerrar el circuito eléctrico.

La diferencia de potencia medida externamente es función de los potenciales de cada electrodo:

$$\Delta E = (\phi_{M_2} - \phi_{S_2}) - (\phi_{M_1} - \phi_{S_1}) = (\Delta\phi_{S_2}^{M_2}) - (\Delta\phi_{S_1}^{M_1})$$

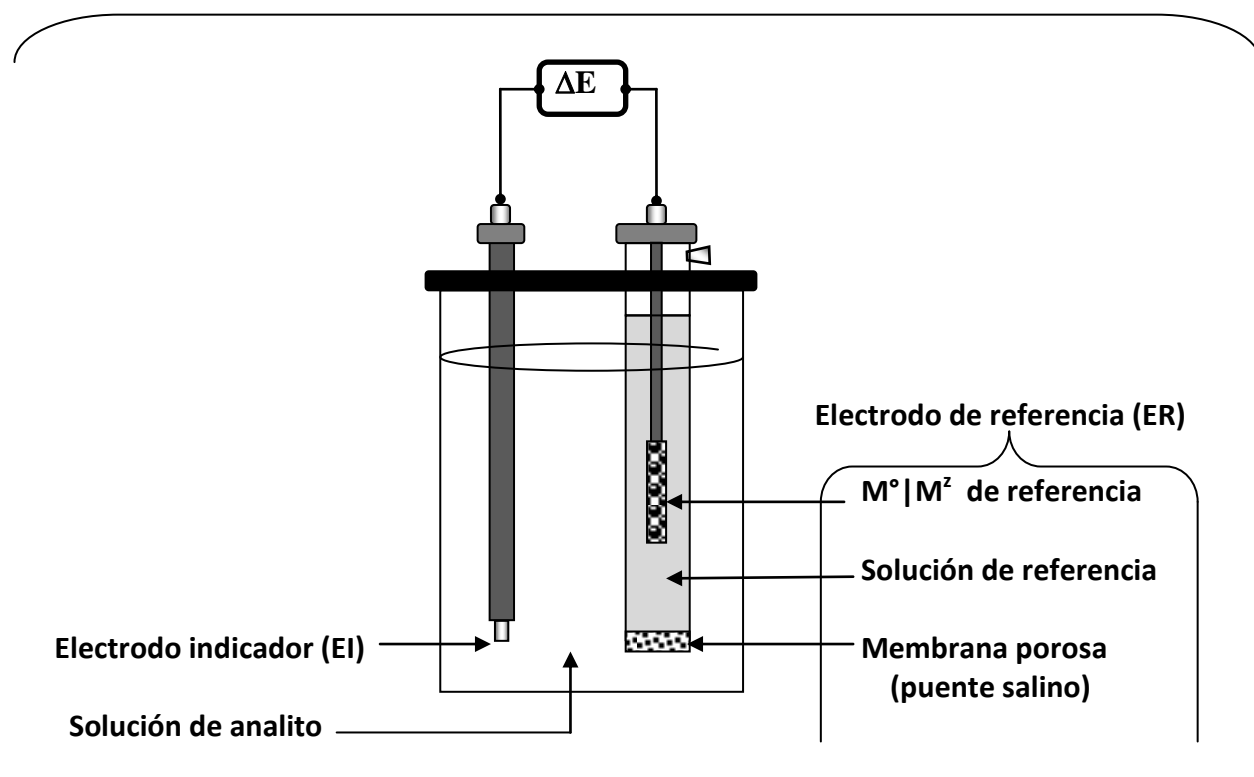
El potencial de la celda se vuelve un indicador de la composición iónica de la solución 1 y 2 al mismo tiempo. Este tipo de celdas, también llamadas *celdas de concentración*, es útil para estudiar la influencia de la concentración en el potencial de celda, pero resulta limitada para fines analíticos.

7.0 Electrodo indicador y electrodo de referencia.

Uno de los electrodos de la celda anterior, por ejemplo la interfase ($\phi_{M2} - \phi_{M1}$), se *compartmentaliza* junto con el puente salino. El electrodo se construye con una interfase de un par conjugado del tipo $M^0|M^{Z+}$ con una sal a concentración constante generalmente en soluciones sobresaturadas. A esta interfase se le llama *electrodo de referencia*.

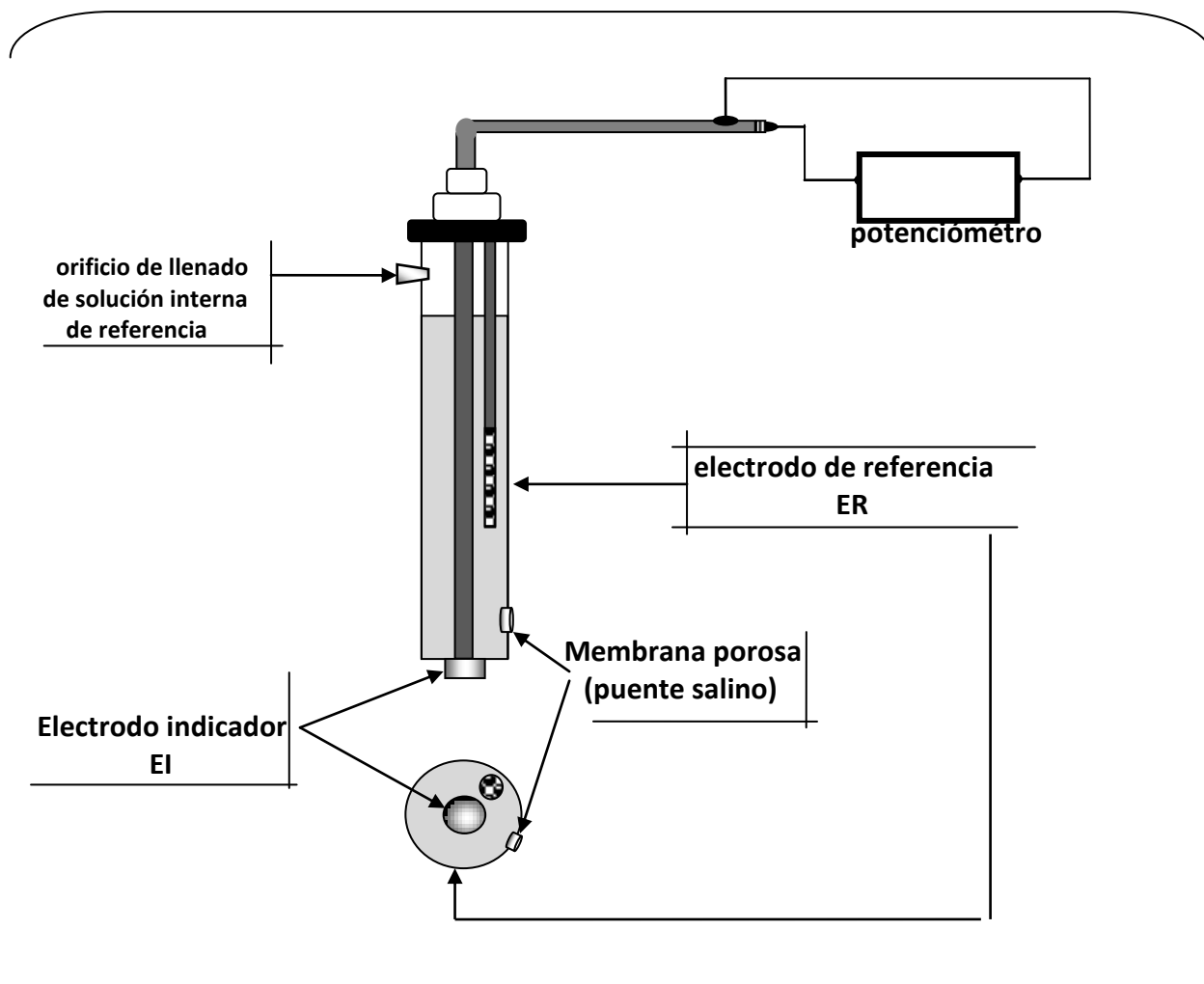
Las variaciones de ΔE se deben a las variaciones de concentración de la otra interfase constituida por el elemento conductor y la solución de análisis. A esta interfase se le llama *electrodo indicador o de trabajo*.

El arreglo de la celda potenciométrica *analítica* queda de la siguiente manera:



La membrana porosa puede ser fibra de algodón, yeso poroso, vidrio poroso cuyos poros son controlado en su tamaño a nivel iónico, a base de cuarzo (“vikor”), agar con nitrato de potasio, punta de platino, empalme vidrio-vidrio esmerilado.

Comercialmente se ensamblan ambos electrodos en un solo cuerpo: el electrodo indicador, **EI**, al centro y rodeándolo se ensambla al electrodo de referencia, **ER** como se muestra en la siguiente figura:



Estos electrodos ensamblados juntos se les conocen como “*electrodo combinado*”.

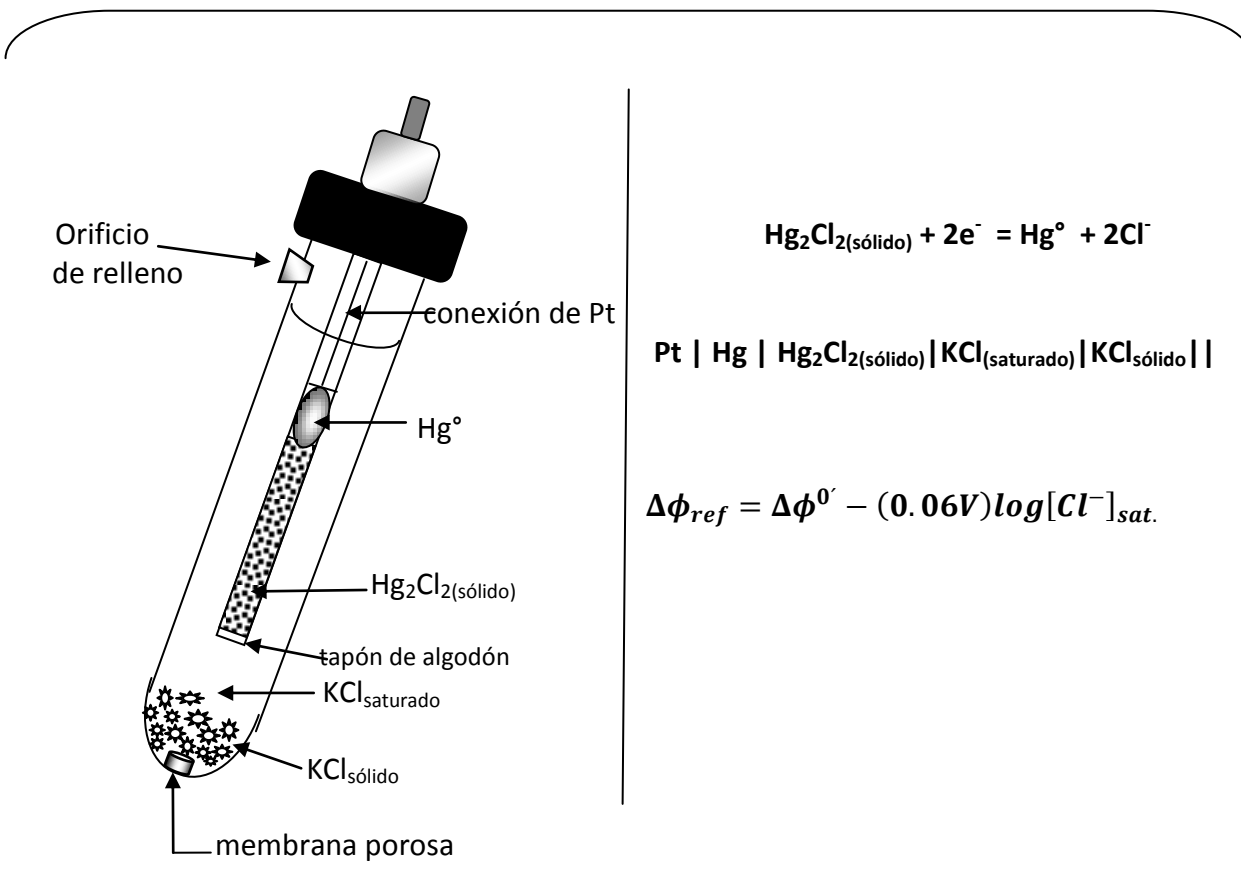
8.0 Clasificación de los electrodos de referencia.

a) *Electrodos de referencia secundarios.*

Estos electrodos están constituidos por un par redox reversible, de composición constante y separada de la solución de prueba por medio de un elemento que funciona como puente salino. Los mas comunes son el *Electrodo de Calomel Saturado*, ECS, y el electrodo de plata-cloruro de plata.

El ECS esta formado por el par $\text{Hg}^\circ/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sólido})$ en presencia de KCl saturado, a 25C la saturación se alcanza para $F_{\text{KCl}} = 4.2 \text{ mol/L}$. Este electrodo está disponible comercialmente pero puede elaborarse fácilmente en el laboratorio.

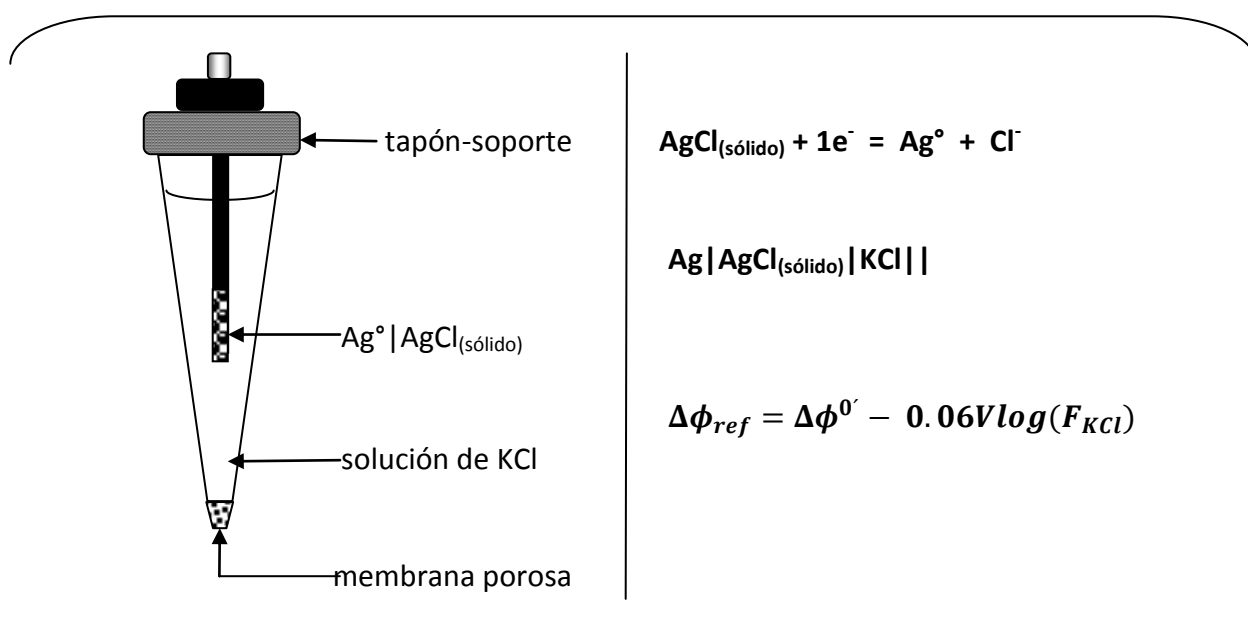
La siguiente figura muestra un ECS comercial típico, la ecuación redox electroquímica responsable del potencial de electrodo, senda expresión de semicelda y la ecuación de Nernst respectiva:



Comercialmente estos electrodos están diseñados para trabajar con volúmenes grandes, $V \geq 50 \text{ mL}$, en combinación con electrodos indicadores de igual tamaño. La pasta de calomel es muy frágil y puede secarse y fragmentarse fácilmente provocando mas contacto eléctrico.

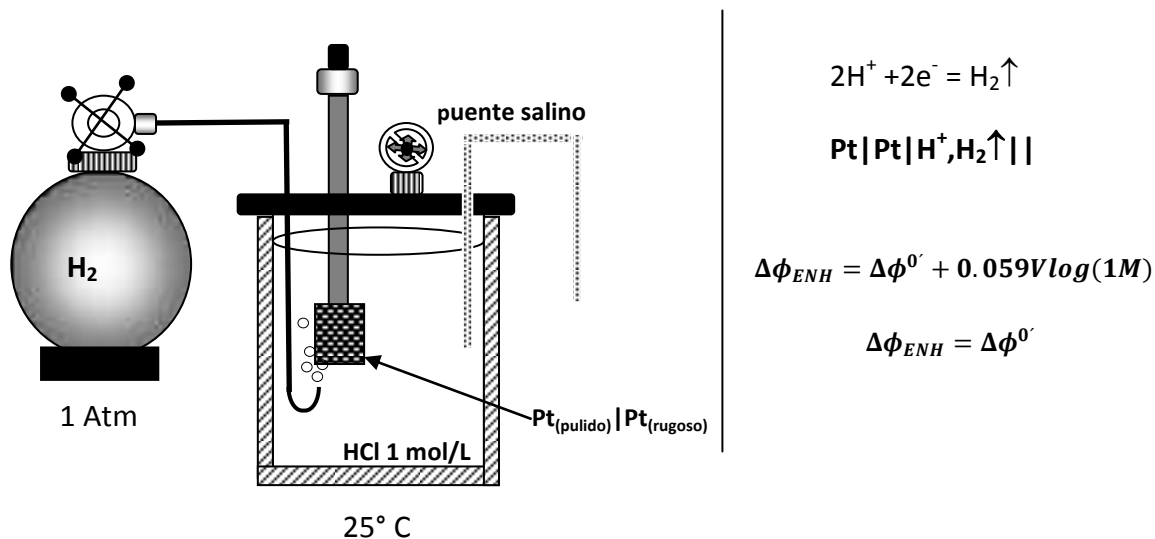
El electrodo de plata-cloruro de plata presenta ventajas con respecto al ECS ya que el precipitado de $\text{AgCl}_{\text{sólido}}$ se adhiere a la plata metálica de manera espontánea cuando se oxida electroquímicamente un alambre de este metal sumergido en HCl 0.1 mol/L.

La siguiente figura muestra un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata típico, la ecuación redox electroquímica responsable del potencial de electrodo, senda expresión de semicelda y la ecuación de Nernst respectiva:



b) *Electrodo de referencia primario: electrodo normal o estándar de hidrógeno.*

Por convenio se ha elegido al par redox $2\text{H}^+/\text{H}_2$ como referencia universal. La siguiente figura muestra la composición del *electrodo normal de hidrógeno*, ENH, con respecto al cual aún se reportan en la literatura los potenciales de electrodo de todos los pares redox:



Actualmente la gran mayoría de los valores de potenciales normales estándar de los pares redox están reportados *con respecto al electrodo de referencia EHN*, por ello se asigna el valor de 0.00V a este electrodo:

$$\Delta\phi_{ENH} = \Delta\phi^{0'} = 0.00V = E_{ENH}$$

NOTA:

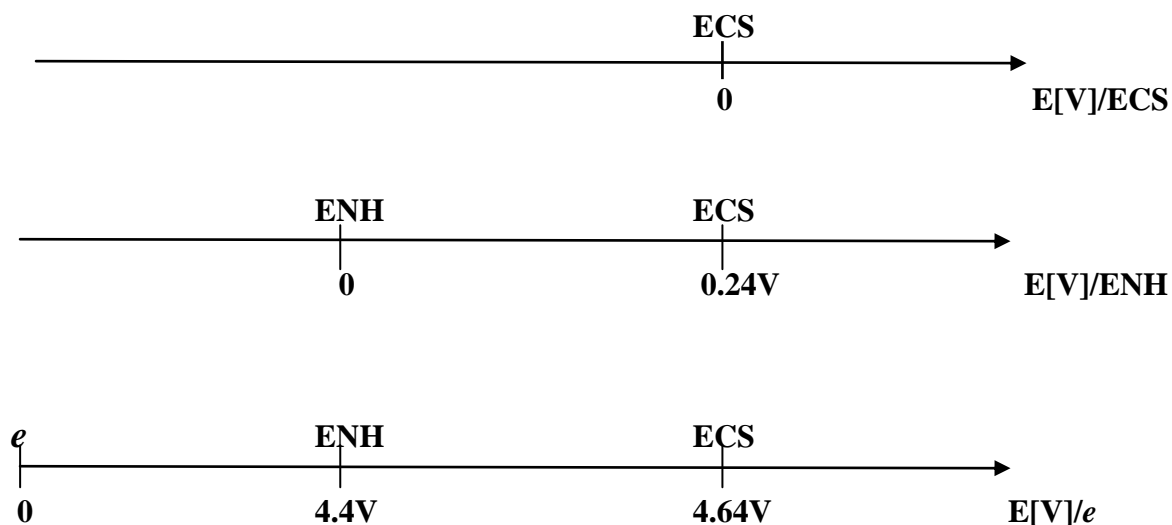
En ambos tipos de electrodos de referencia la presencia de la membrana porosa introduce un *potencial de membrana* conocido como *potencial de unión líquida, E_j* . Permanece prácticamente constante y para las membranas separadoras comunes debe mantenerse en un valor muy bajo, $E_j \leq 1$ mV el cual se incluye en el valor del potencial formal del par de referencia.

c) *Escala absoluta de potencial.*

Como ocurre en el caso de la medición de temperatura existen también muchos sistemas de referencia y escalas de medición de T por lo que fue necesario establecer una escala absoluta de temperatura (escala Kelvin) con respecto a un sistema en condiciones únicas.

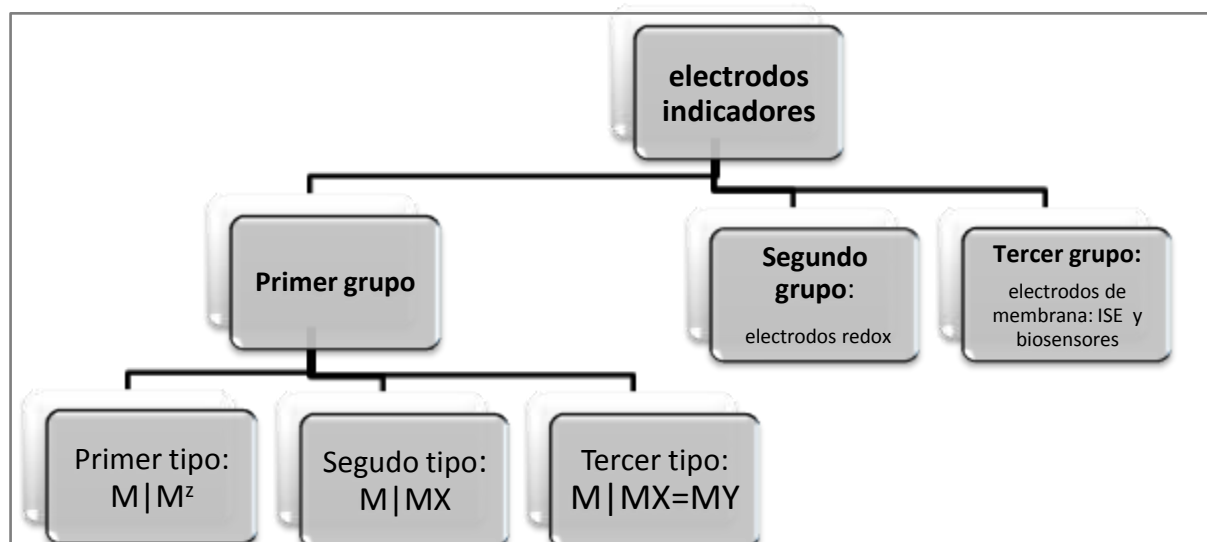
De igual manera se ha propuesto en la literatura una *escala absoluta de potencial* de referencia que corresponde al potencial de 1 mol de electrones en el vacío en reposo.

Se muestra la relación entre los electrodos de referencia con respecto a la escala absoluta:



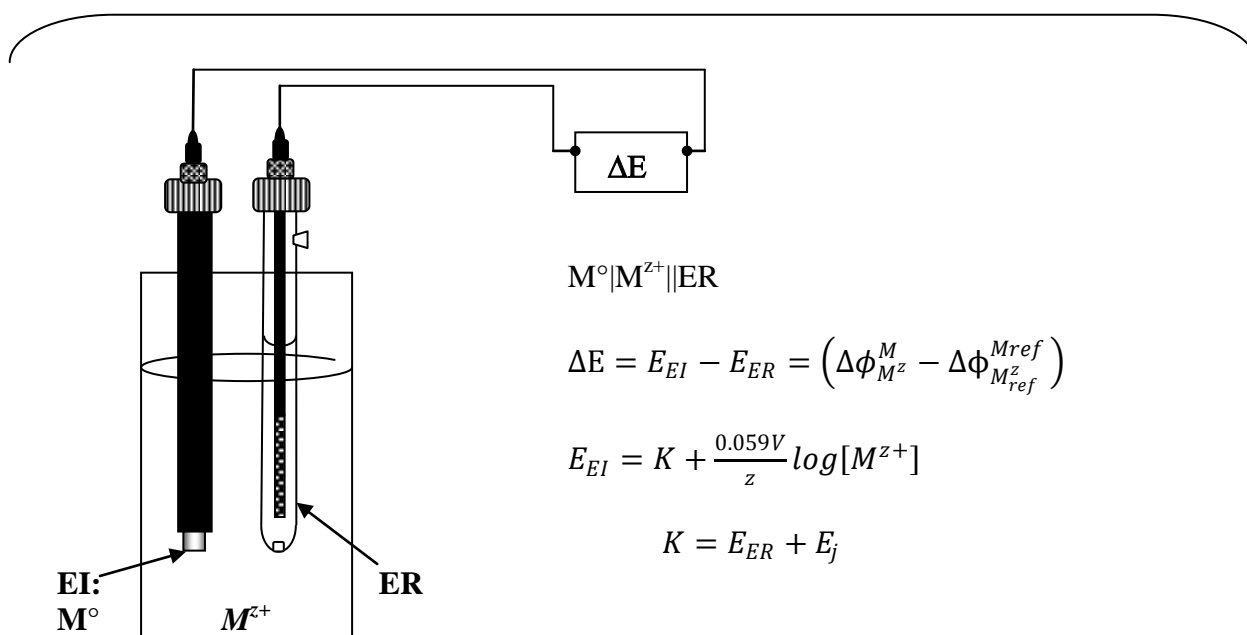
9.0 Clasificación de los electrodos indicadores.

Los electrodos indicadores se clasifican en función de la especie a la cual son sensibles. La clasificación más aceptada se basa en 3 grandes grupos:



a) Electrodos indicadores del primer grupo, primer tipo:

Cuando un electrodo indicador de este tipo se conecta a un electrodo de referencia secundario, la medida de la diferencia de potencial se vuelve sensible a la concentración de M^{z+} :

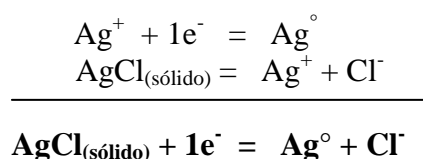


b) Electrodo indicadores del primer grupo, segundo tipo:

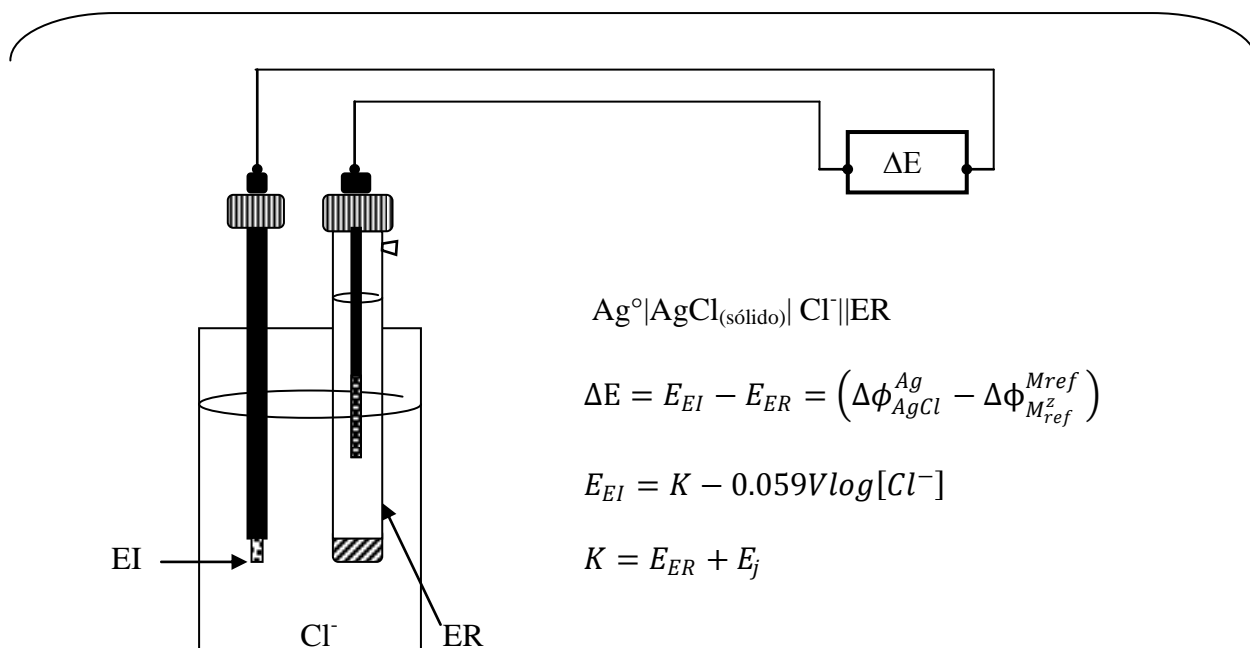
Cuando un electrodo indicador de este tipo se conecta a un electrodo de referencia secundario, la medida de la diferencia de potencial se vuelve sensible a la concentración de un anión en *equilibrio químico* con M^{z+} comúnmente para formar un compuesto poco soluble, $MX_{(sólido)}$ adherido al metal conjugado conductor.

El ejemplo más usado de este tipo de electrodo indicador lo constituye el par $Ag^0|AgCl_{(sólido)}$ ya que se aprovecha el hecho de que al oxidar un alambre de plata sumergido en HCl se forma cloruro de plata que cristaliza adhiriéndose a la plata metálica.

La reacción electroquímica al equilibrio responsable del potencial de electrodo proviene de dos reacciones interfaciales:

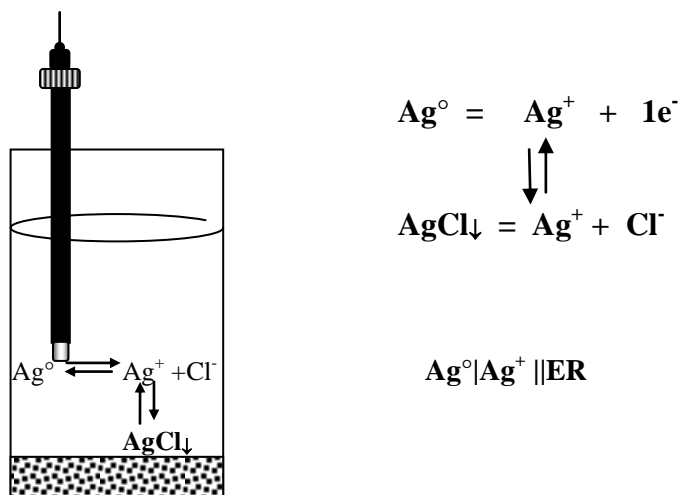


la medida de la diferencia de potencial se vuelve sensible a la concentración de cloruros:



Observaciones:

Para que el electrodo anterior sea del segundo tipo y sensor electroquímico directo del anión es necesario que el precipitado sea parte del electrodo ya que de lo contrario sería un sensor del **primer tipo de un proceso químico independiente** como se muestra en la siguiente figura:



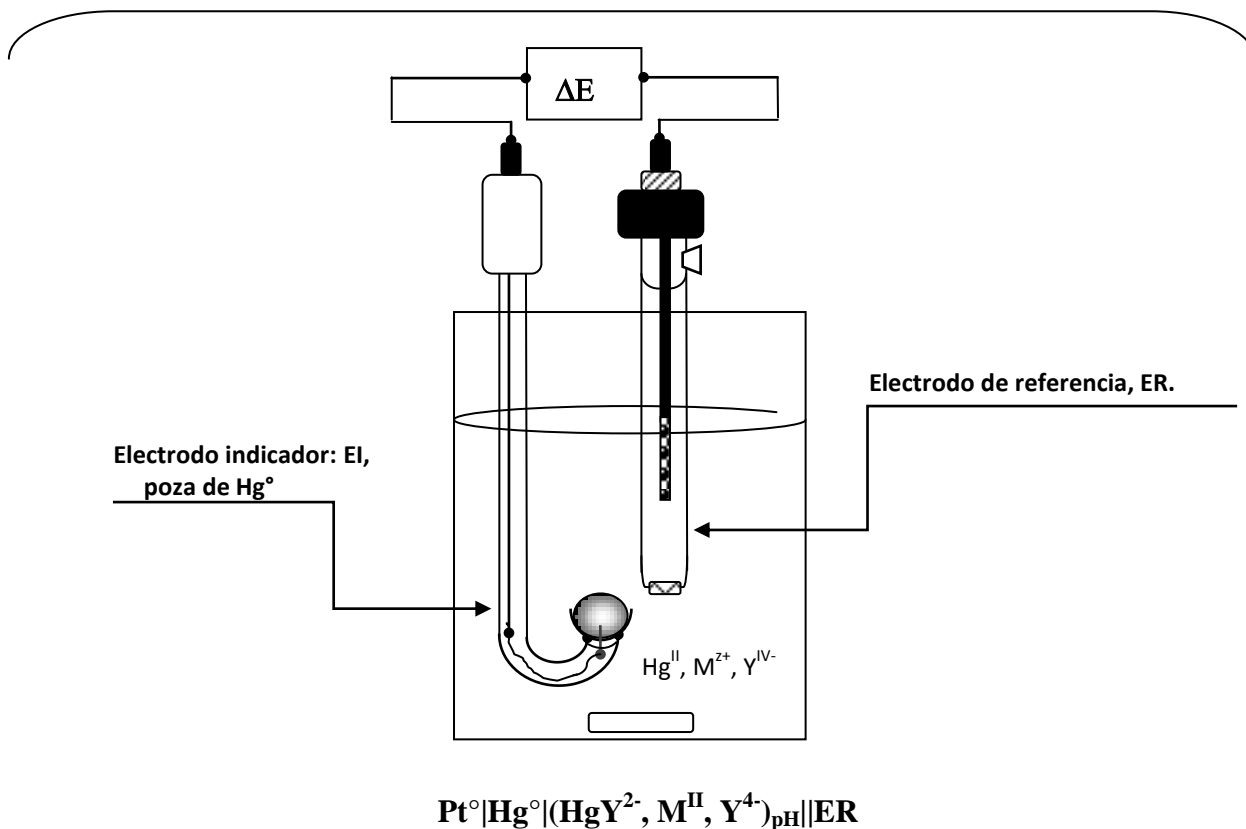
Si bien la naturaleza del potencial de electrodo es diferente, *al equilibrio* el efecto global es que la interfase se vuelve sensible a la actividad del anión involucrado, en este ejemplo al anión cloruro. Como se verá posteriormente fuera del equilibrio las características *cinéticas* llevan a información analítica diferente.

c) Electrodo indicadores del primer grupo, tercer tipo:

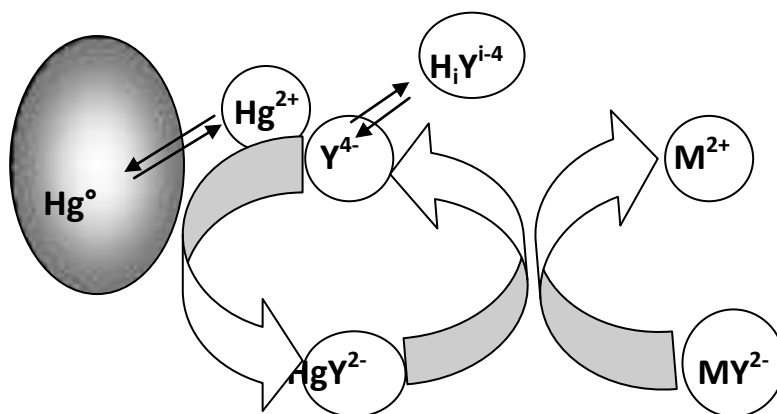
El potencial del electrodo de estos electrodos indicadores depende de dos o más procesos químicos *acoplados* que en condiciones químicas controladas se vuelve sensible a una especie química determinada.

Un ejemplo clásico de este tipo de electrodo esta constituido por el *Electrodo de Reilley* a base del par Hg(II)/Hg° con diversos ligantes en medios con amortiguamiento múltiple (R. W. Schmid and Charles N. Reilley, *Analytical Chemistry*, **78** (1956)5513-5518). Se ha utilizado en la determinación de constantes de formación de diversos cationes con ligantes del tipo del EDTA (*etilen diamino tetra-acetato*, Y^{4-}).

Cuando un electrodo indicador de este tipo se conecta a un electrodo de referencia secundario, la medida de la diferencia de potencial se vuelve sensible a la concentración de un anión o un catión $\text{M}^{\text{Z}+}$ en diversos *equilibrios químicos* con Hg^{2+} a pH y pY controlados.



Los procesos de reacción al electrodo en medio son:



El pH del medio se controla en el intervalo de $2 < \text{pH} < 11$ para evitar el predominio de los complejos hidróxido metálicos solubles e insolubles y se fija la fuerza iónica con una sal inerte conveniente. Primero se fija una concentración limitante de C_{Hg} y $C_{\text{Y}} > C_{\text{Hg}}$, posteriormente se introduce el catión M^{2+} en estudio. El potencial medido viene dado por la ecuación de Nernst-Peters siguiente:

En ausencia de M^{z+} :

$$E = E_{Hg^2/Hg}^0 + 0.03V \log[Hg^{2+}]$$

$$K_{HgY}^Y = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]}$$

La influencia de la protonación del ligante está expresada en la función molar relativa Φ_Y :

$$[Y^{4-}] = \Phi_Y C_Y = \left[\sum_{i=0}^{n=6} (K_{H_i Y}^{iH}) [H^+]^i \right]^{-1} C_Y = \frac{C_Y}{\alpha_{Y(H)}}$$

donde $K_{H_i Y}^{iH}$ son sendas constantes de protonación acumulativas del ligante y $K_0 = 1$ y $\alpha_{Y(H)}$ es el *coeficiente de complejación o especiación* del ligante con respecto a H^+ .

$$K_{H_i Y}^{iH} = \frac{[H_i Y^{i-4}]}{[Y^{4-}][H^+]^i}$$

Para $C_{Hg} = C_0$ y $C_Y = fC_0$, $f > 2$, el potencial del electrodo:

$$[Hg^{2+}] = \frac{[HgY^{2-}]}{K_{HgY}^Y (\Phi_Y C_Y)} = \frac{1}{K_{HgY}^Y (\Phi_Y) f}$$

$$E = E_{Hg^2/Hg}^0 - 0.03V \log(K_{HgY}^Y (\Phi_Y) f)$$

$$E = E_{Hg^2/Hg}^0 - 0.03V pK_{d(HgY)} + 0.03V \log(\alpha_{Y(H)}) - 0.03V \log(f)$$

De esta manera si el pH es fijo el potencial leído es función de la concentración total de ligante $C_Y = fC_0$. Por otro lado el potencial de la celda tiende a un valor constante para valores de pH suficientemente alcalinos (pH > 11) ya que $\Phi_Y \rightarrow 1$:

$$\lim_{\Phi_Y \rightarrow 1} E = E_{Hg^2/Hg}^0 - 0.03V pK_{d(HgY)} - 0.03V \log(f)$$

A 25°C y 1 atm el potencial formal $E_{Hg^2/Hg}^0$ con respecto al ECS y a fuerza iónica $I = 0.2$ es igual a 0.597V.

Bibliografía

Potencial de electrodo:

- 1.0 P. W. Atkins
Fisicoquímica
Addison.Wesley Iberoamericana
1985.
 - 2.0 Allen J. Bard, Larry R. Faulkner
Electrochemical Methods.
Fundamentals and Applications
Second Edition
John Wiley & Sons, Inc.
2001.
 - 3.0 Jirí Koryta, Karel Štulík
Ion-selective electrodes
Second Edition
John Wiley & Sons
1991.
-