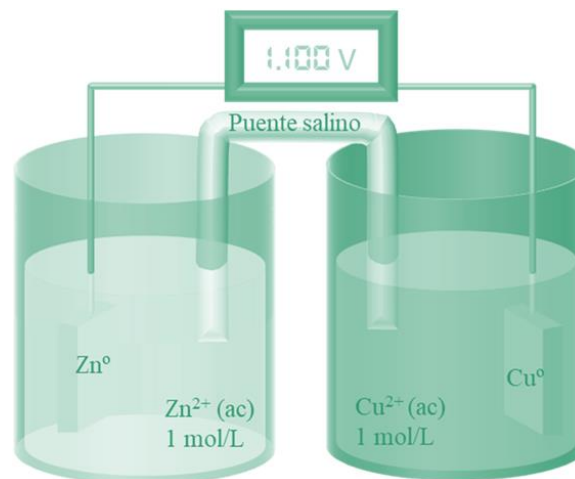




Potenciometría



1612 QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL I (MELEC-MEC)

PROFESOR: ZURISADAI PADILLA GÓMEZ

Reacciones redox y electroquímicas

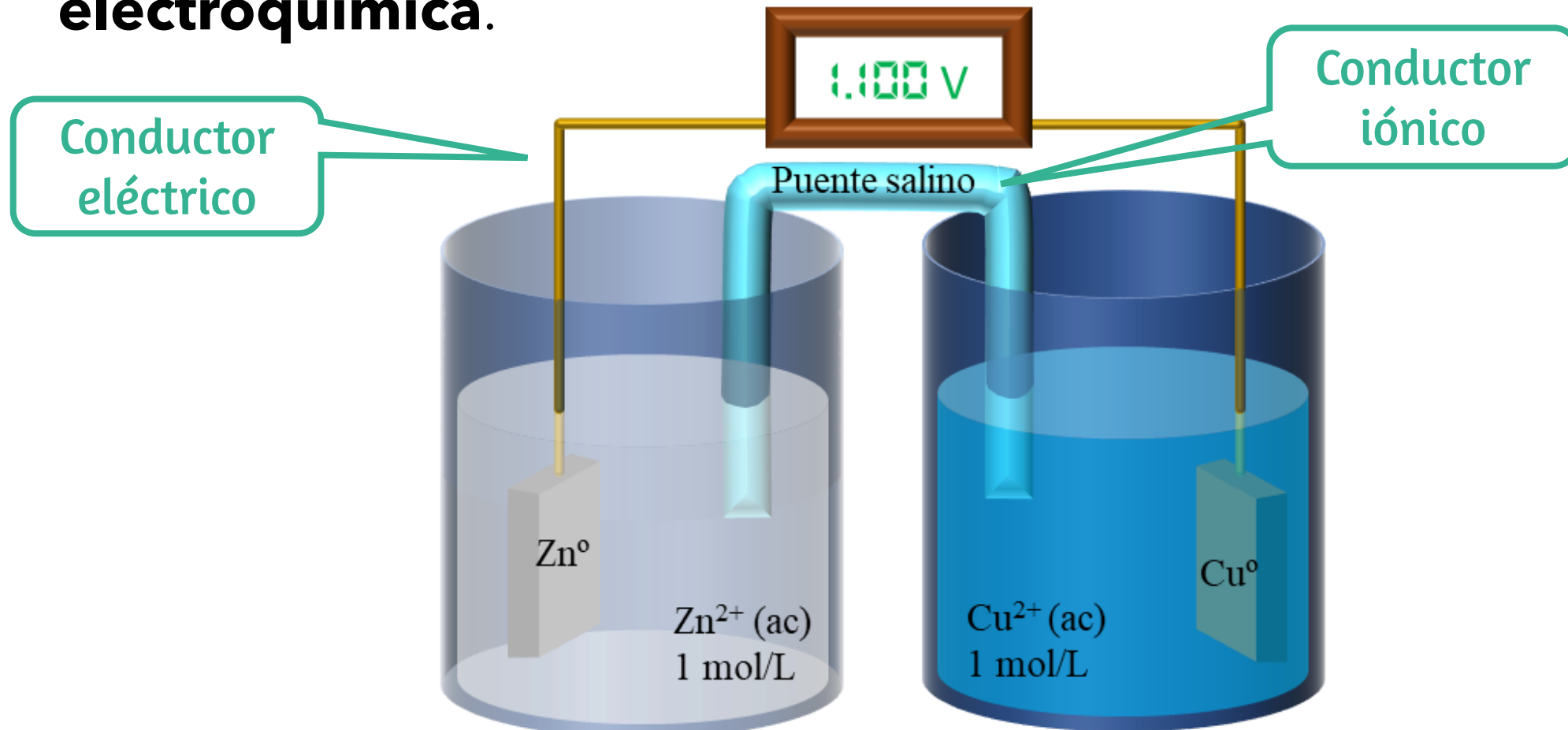
En ambas reacciones hay un cambio de electrones.

En la **reacción redox** el intercambio se da de forma **directa** entre los reactivos.

En la **reacción electroquímica** el intercambio se da a través de un conductor eléctrico.

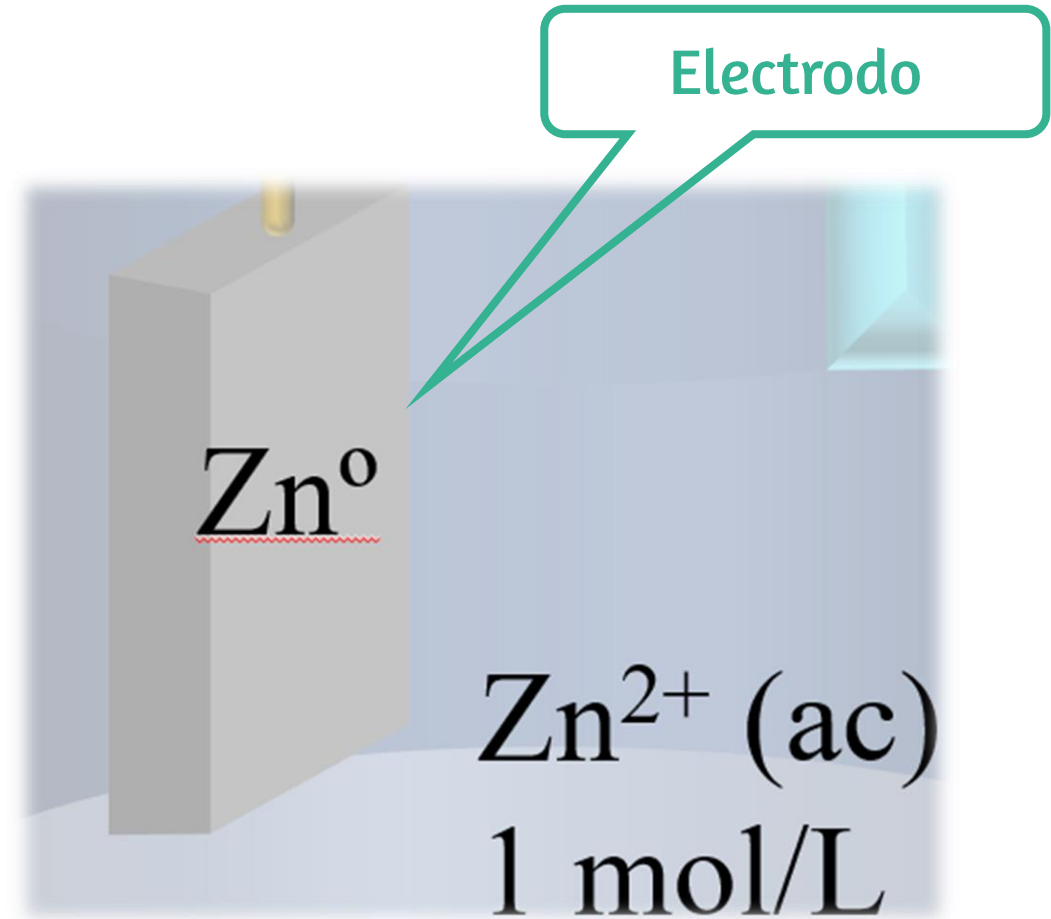
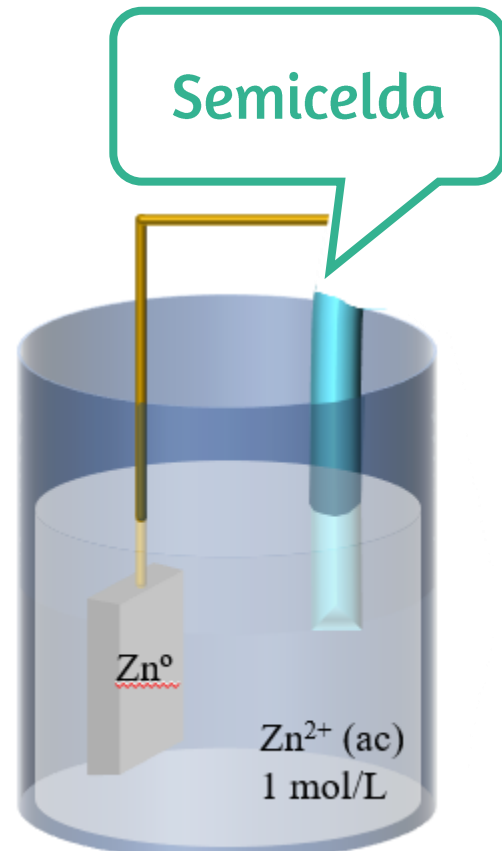
Celdas electroquímicas.

Para que suceda el transporte eléctrico se requiere una **celda electroquímica**.



Celdas electroquímicas.

Los sistemas por separado se denominan **semiceldas** o **medias celdas**.



Celdas electroquímicas.

Clasificación:

Si la reacción electroquímica es **espontánea** se denomina celda **galvánica** (con separación) o **voltaica** (sin separación).

En caso que la reacción electroquímica sea **no espontánea**, se trata de una celda **electrolítica**.

Celdas electroquímicas.

Criterios de espontaneidad.

	ΔE	ΔG
Espontáneo	$> 0 \text{ V}$	$< 0 \text{ kJ/mol}$
No espontáneo	$< 0 \text{ V}$	$> 0 \text{ kJ/mol}$

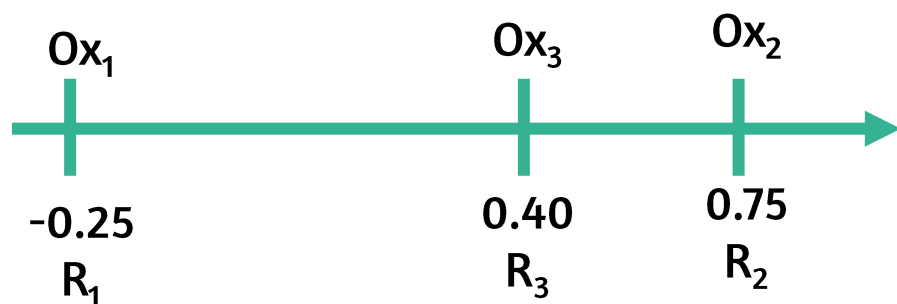
$$\Delta G = -nF \Delta E$$

Celdas electroquímicas.

Criterios de espontaneidad.

Indicar si las siguientes reacciones son espontáneas o no.

Par redox	E° (V)
Ox_1 / R_1	-0.25
Ox_2 / R_2	0.75
Ox_3 / R_3	0.40



Reacción	¿Espontáneo?
$Ox_2 + R_1 \rightarrow$	
$Ox_2 + R_3 \rightarrow$	
$Ox_1 + R_2 \rightarrow$	
$Ox_3 + R_1 \rightarrow$	
$Ox_1 + R_3 \rightarrow$	

Medición del potencial → Potenciometría

Del ejercicio anterior observamos que el potencial se mide siempre de la siguiente forma:

$$\Delta E = E_{oxidante} - E_{reductor}$$

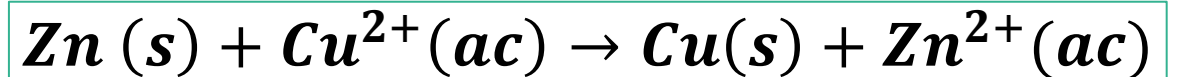
Medición del potencial → Potenciometría

El **oxidante** se **reduce** en el **cátodo**.

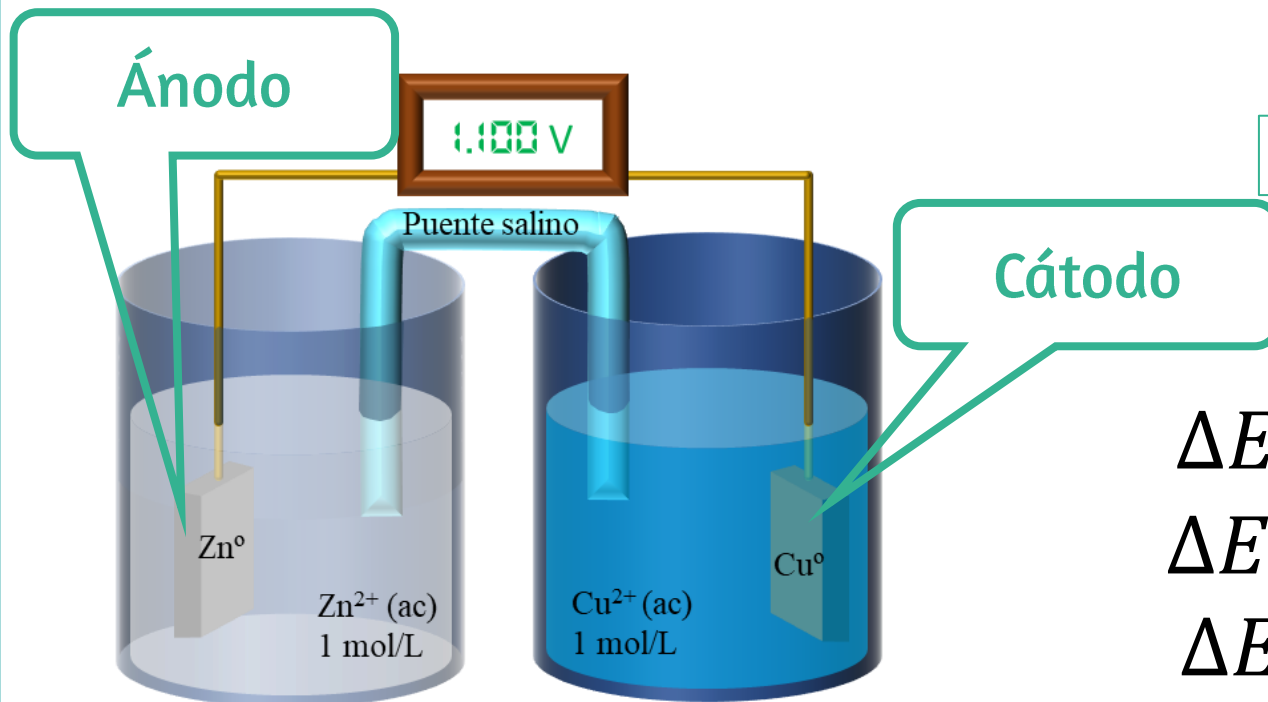
El **reductor** se **oxida** en el **ánodo**.

$$E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0.34 \text{ V/ENH}$$

$$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0.76 \text{ V/ENH}$$



$$\Delta E^{\circ} = 1.10 \text{ V}$$



$$\Delta E = E_{oxidante} - E_{reductor}$$

$$\Delta E = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

$$\Delta E = E_{reducción} - E_{oxidación}$$

Medición del potencial → Potenciometría

Para condiciones NO estándar, el potencial de cada semicelda se calcula usando la ecuación de Nernst.

$$E_{Ox/R} = E^{\circ}_{Ox/R} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]}{[R]} \right) = E^{\circ}_{Ox/R} + \frac{0.0592}{n} \log \left(\frac{[Ox]}{[R]} \right)$$

* $T = 25^{\circ}\text{C}$

Notación de celdas

Primero se escribe la semicelda del **ánodo** y se finaliza con el **cátodo**.

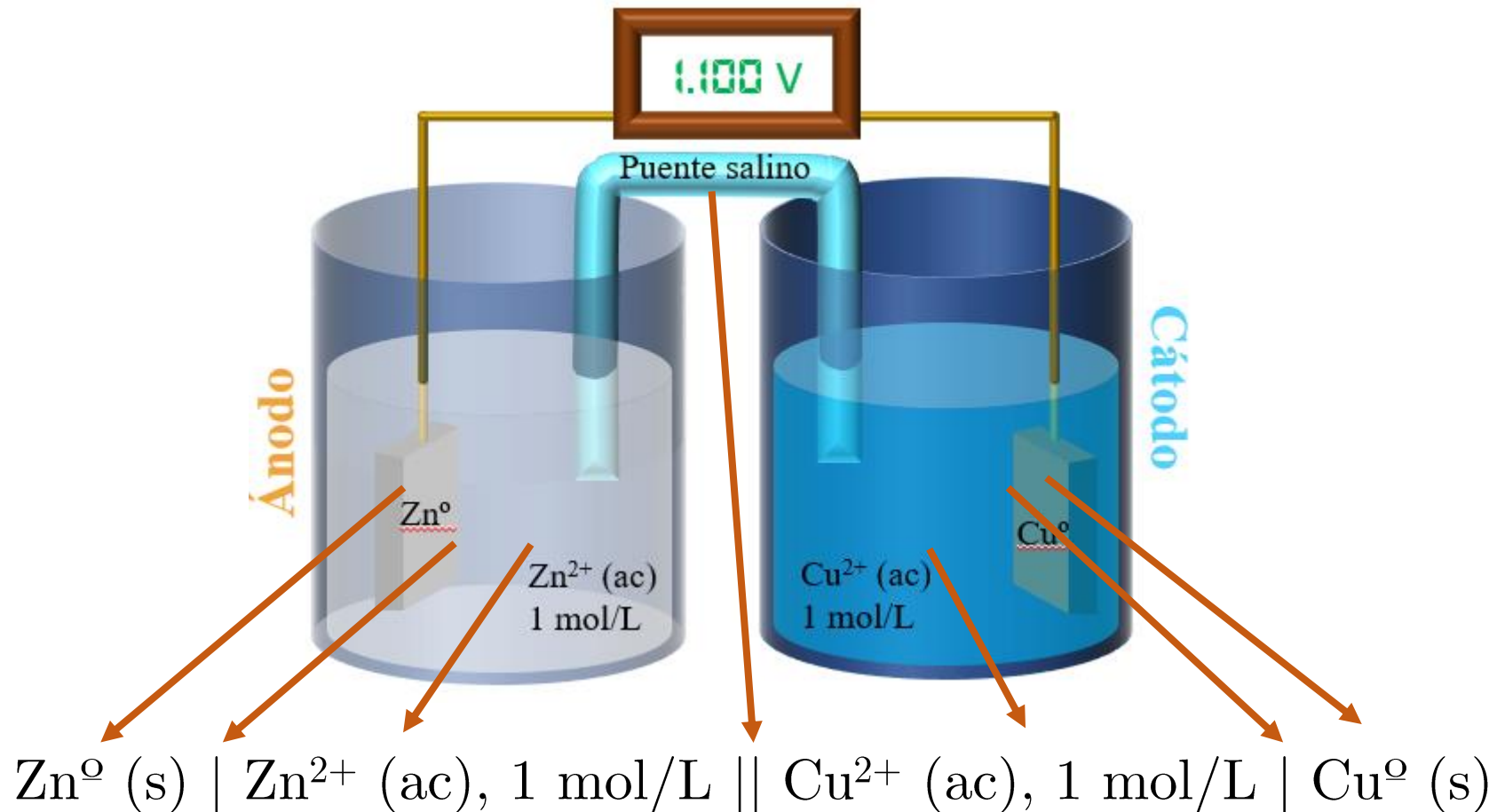
En cada fase se colocan todas las especies *relevantes* para el potencial de la celda, su estado de agregación y concentración o presión parcial (cuando aplique)

El símbolo | representa una interfase.

El símbolo || representa una unión por puente salino o membrana

Notación de celdas

Ejemplo de la celda de Daniell



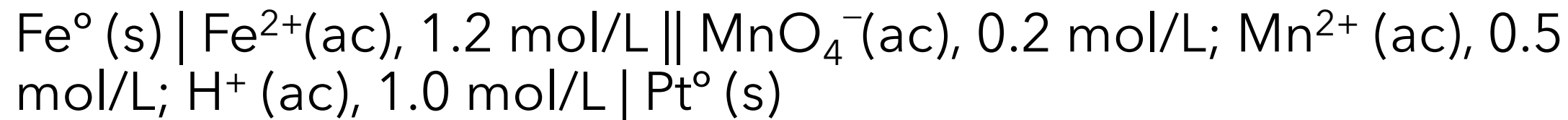
Notación de celdas

Se tiene una semicelda que contiene una mezcla de iones permanganato 0.2 mol/L y manganeso (II) 0.5 mol/L con un pH de 0 y en ella está sumergida una placa de platino.

Esta semicelda se une por un puente salino a una semicelda que tiene un alambre de hierro sumergido en una disolución con hierro (II) 1.2 mol/L .

- Escriba la notación de la celda completa, considerando que se trata de una celda galvánica.
- Calcule el potencial de la celda.

Notación de celdas



$$\Delta E = 1.94 \text{ V}$$

Potencial: dependencia de la concentración

Suponga ahora la siguiente celda:



$$E_{\text{ánd}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} \qquad E_{\text{cát}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}} + 0.03 \log(x)$$

$$\Delta E_{\text{cel}} = E_{\text{cát}} - E_{\text{ánd}}$$

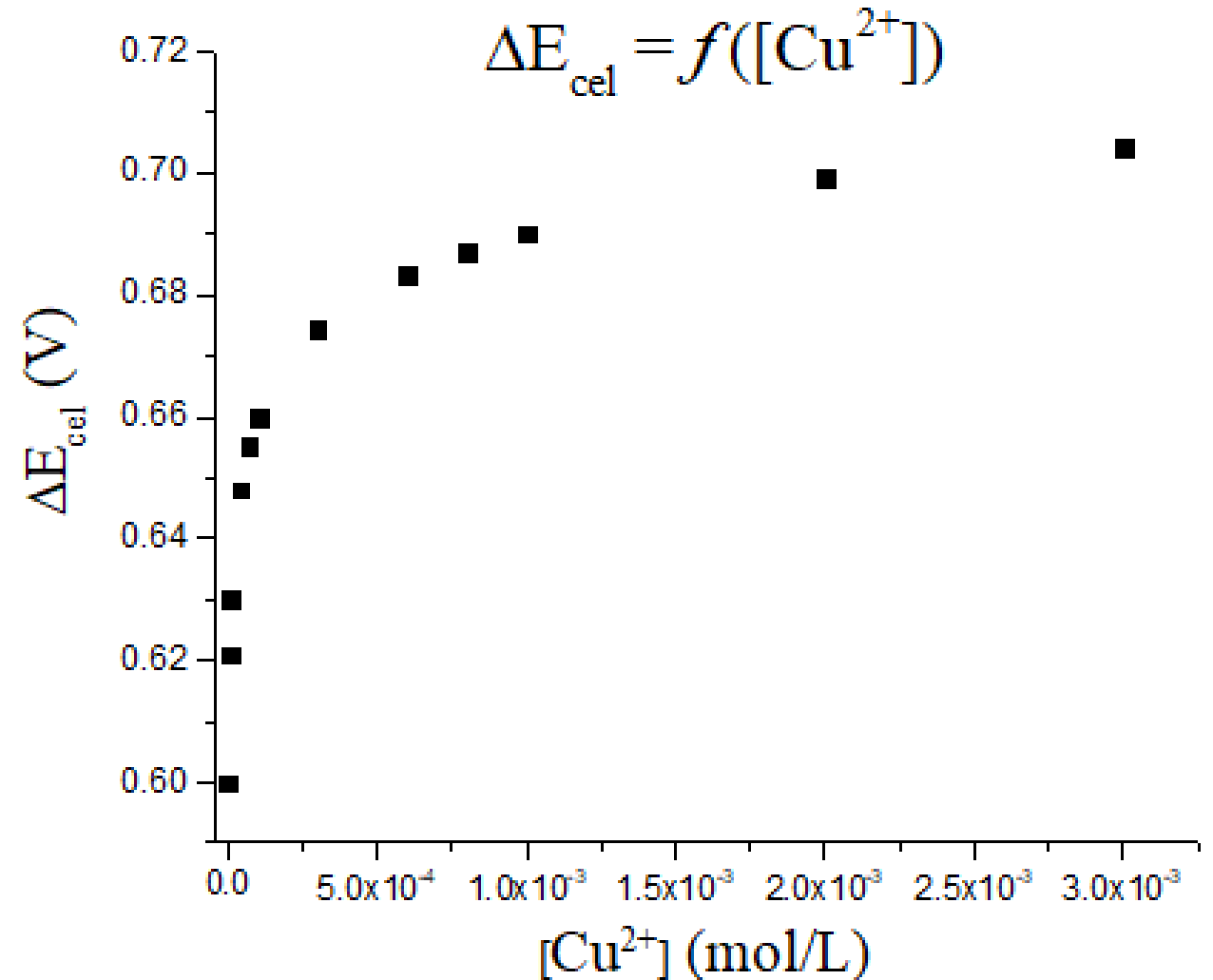
$$\Delta E_{\text{cel}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}} + 0.03 \log(x) - E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}}$$

$$\Delta E_{\text{cel}} = \Delta E^{\circ}_{\text{Cu}|\text{Fe}} + 0.03 \log(x) = \Delta E^{\circ}_{\text{Cu}|\text{Fe}} - 0.03 p\text{Cu}$$

Potencial: dependencia de la concentración

Se observa una dependencia directamente proporcional (lineal) entre el logaritmo de la concentración y el potencial de celda medido.

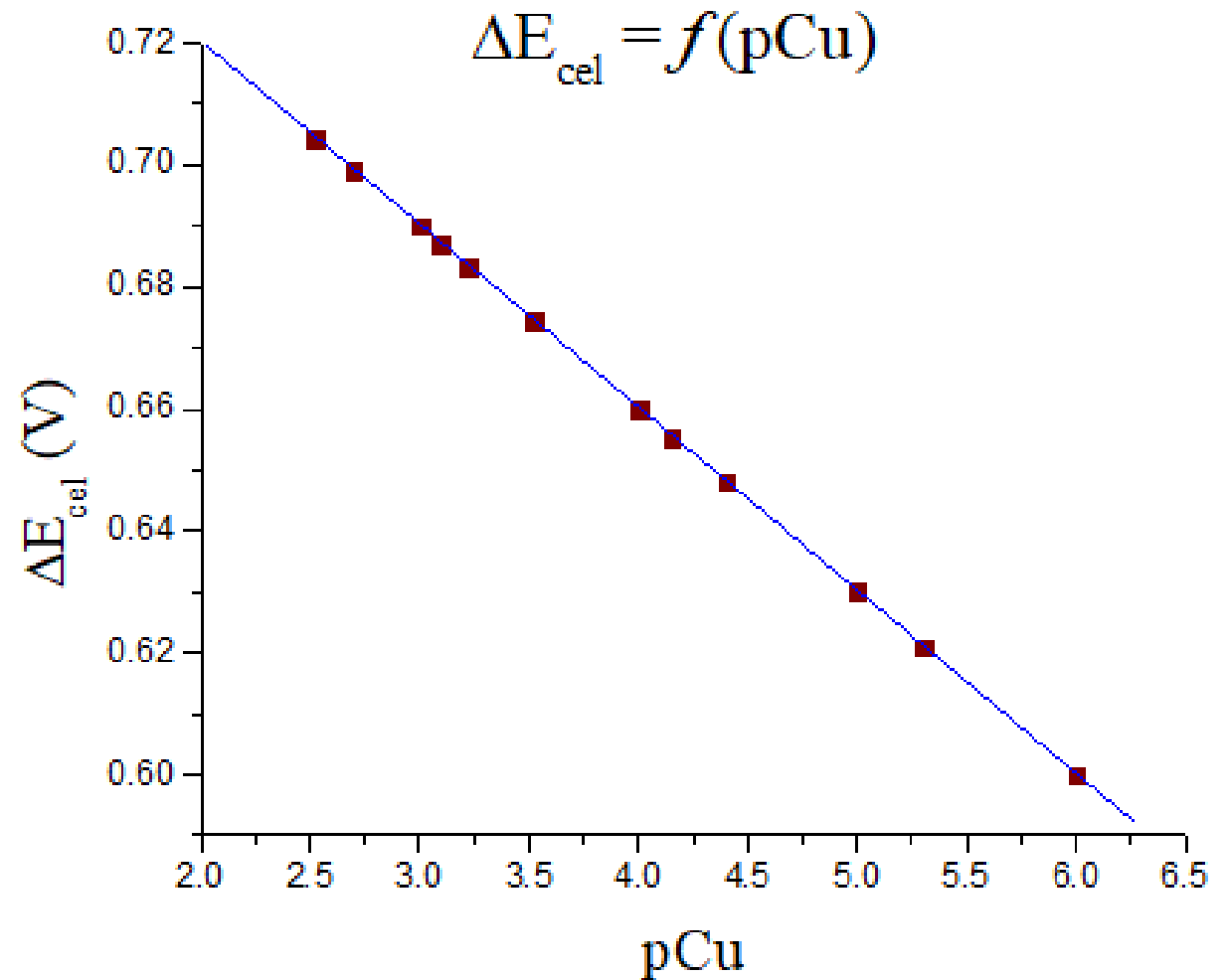
$$\begin{aligned}\Delta E_{cel} &= \Delta E^{\circ}_{Cu|Fe} - 0.03 pCu \\ &= 0.78 - 0.03 pCu\end{aligned}$$



Potencial: dependencia de la concentración

Se observa una dependencia directamente proporcional (lineal) entre el logaritmo de la concentración y el potencial de celda medido.

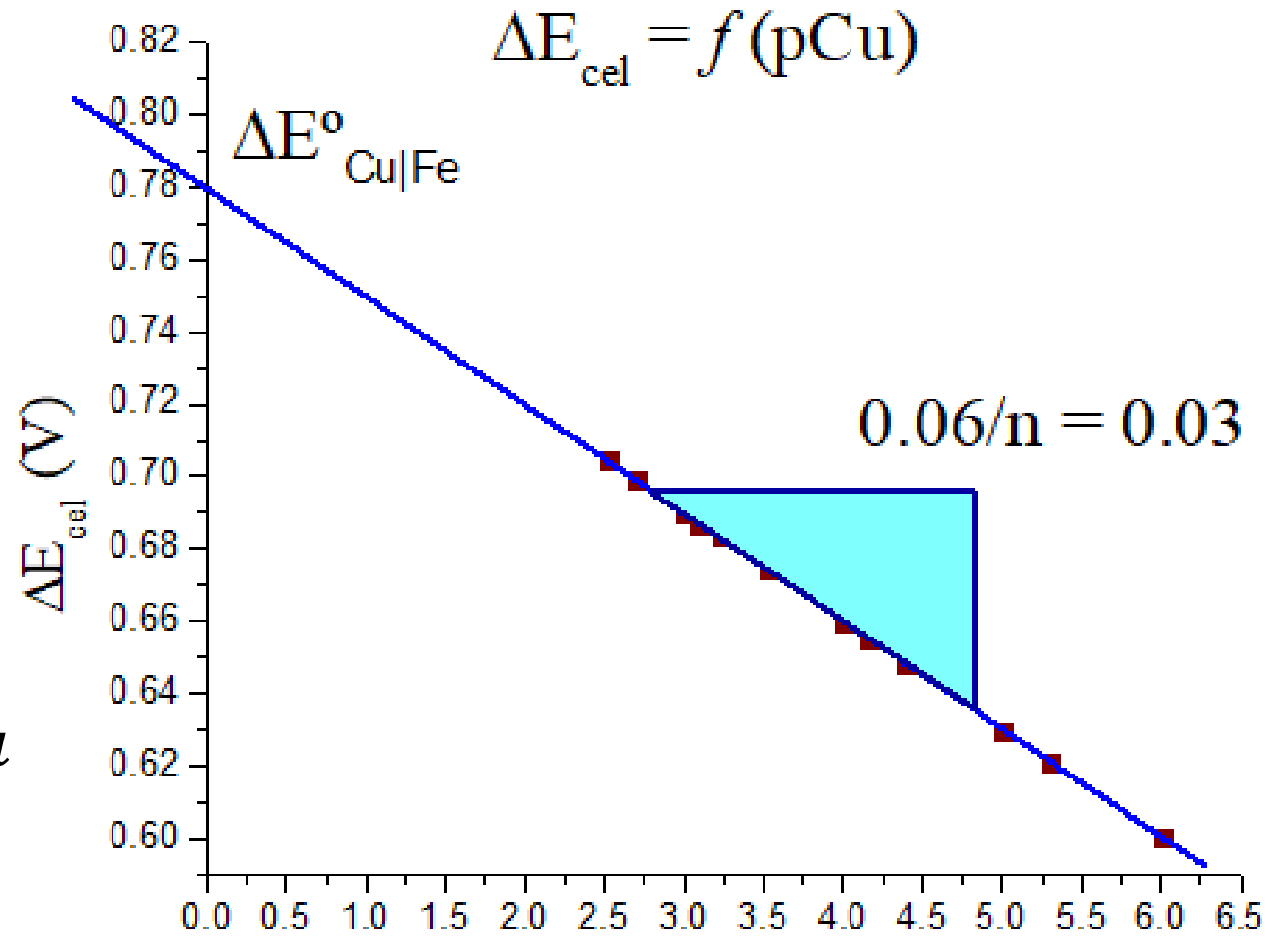
$$\begin{aligned}\Delta E_{cel} &= \Delta E^{\circ}_{Cu|Fe} - 0.03 pCu \\ &= 0.78 - 0.03 pCu\end{aligned}$$



Potencial: dependencia de la concentración

Se observa una dependencia directamente proporcional (lineal) entre el logaritmo de la concentración y el potencial de celda medido.

$$\begin{aligned}\Delta E_{cel} &= \Delta E^{\circ}_{Cu|Fe} - 0.03 pCu \\ &= 0.78 - 0.03 pCu\end{aligned}$$



Potencial: dependencia de la concentración

El *sencillo* sistema anterior permite ilustrar la utilidad de una medición potenciométrica para cuantificar una concentración.

Esto es, concretamente, el principio empleado en **potenciometría**.

Potenciometría: Consideraciones importantes.

Se usa una celda electroquímica. La medición del potencial se realiza como se indica:

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

El potencial del **ánodo** debe ser **constante**. Cuando esto se cumple el ánodo se denomina **electrodo de referencia (ER)**.

- ❑ Se debe usar un sistema con **un par redox** y *tratar* de asegurar que su composición sea constante en el tiempo (*compartimentalizado*).

Potenciometría: Consideraciones importantes.

El potencial del **cátodo** será **variable** dependiendo de la **concentración** de las especies ahí presentes (**analitos**).

En este caso el cátodo se denomina **electrodo de trabajo (ET)** o **electrodo indicador (EI)**.

De esta manera el potencial de celda queda en función únicamente del analito presente en el ET.

Potenciometría: Consideraciones importantes.

¿Qué sucede cuando el potencial de celda es negativo?

Nada, las concentraciones se mantienen porque NO hay reacción electroquímica espontánea.

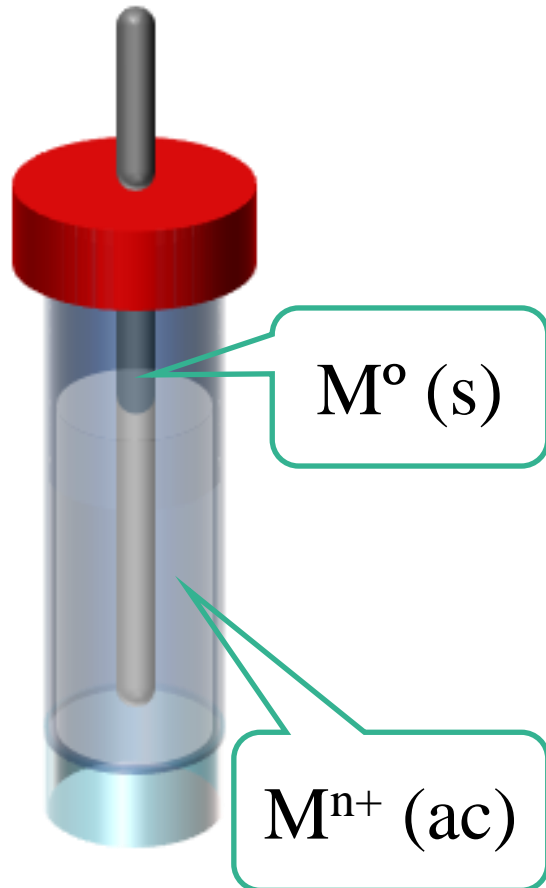
¿Qué sucede cuando el potencial de celda es positivo?

Si se conecta en corto circuito, habrá reacción electroquímica y esto cambiará las concentraciones en ET y ER, lo cual hará que el potencial de celda cambie.

Para ello se usa un potenciómetro de **alta impedancia** (resistencia)

Clasificación de electrodos metálicos

Clase I



Formados por un metal sumergido en una disolución del catión del mismo metal.

Ejemplos:

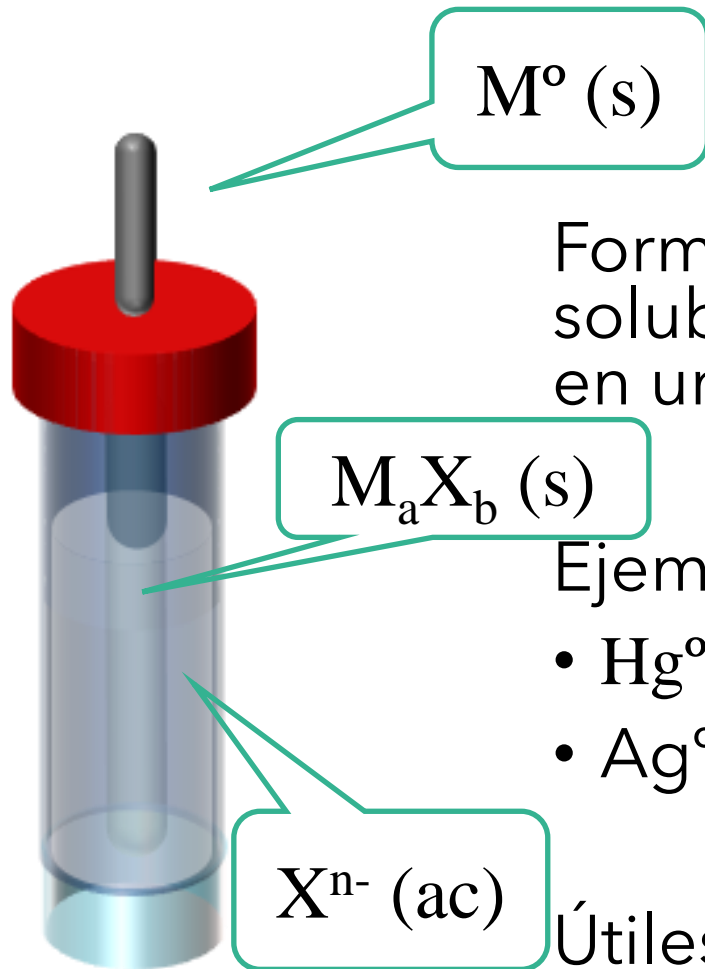
- $Zn^{\circ} (s) | Zn^{2+} (ac)$
- $Ag^{\circ} (s) | Ag^{+} (ac)$

$$E_{M^{n+}/M^{\circ}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M^{\circ}} + \frac{RT}{nF} \ln([M^{n+}])$$

Útiles como ET para cationes metálicos

Clasificación de electrodos metálicos

Clase II

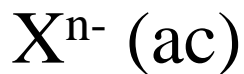


Formados por un metal recubierto por una sal poco soluble que contiene al catión del metal, sumergido en una disolución del anión de la sal.



Ejemplos:

- $Hg^\circ (l) | Hg_2Cl_2 (s) | Cl^-(ac)$
- $Ag^\circ (s) | AgCl (s) | Cl^-(ac)$



Útiles como ET para aniones y como ER.

$$E_{M_a X_b / M^\circ} = E^\circ_{M_a X_b / M^\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{[X^{n-}]} \right)$$

Clasificación de electrodos metálicos

Clase III

$M^{\circ} (s)$

Formados por un metal *inerte* sumergido en una disolución que contiene un par redox; ambas especies son solubles.

$Ox (ac)$

$$E_{Ox/R} = E^{\circ}_{Ox/R} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]}{[R]} \right)$$

Ejemplos:

- $Au^{\circ} (s) | Ce^{4+} (ac); Ce^{3+} (ac)$
- $Pt^{\circ} (s) | [Fe(CN)_6]^{3-} (ac); [Fe(CN)_6]^{4-} (ac)$

$R (ac)$

Útiles como ET para pares Ox/R y como ER

Detalles con electrodos metálicos

Su principio de operación es un **equilibrio redox**.

Hasta ahora los hemos modelado con una ecuación termodinámica (Ecuación de Nernst)

No se ha considerado otros efectos:

- Cinética (cuánto tarda en alcanzar el equilibrio)
- Procesos colaterales (adsorción, pasivación, reacción química)

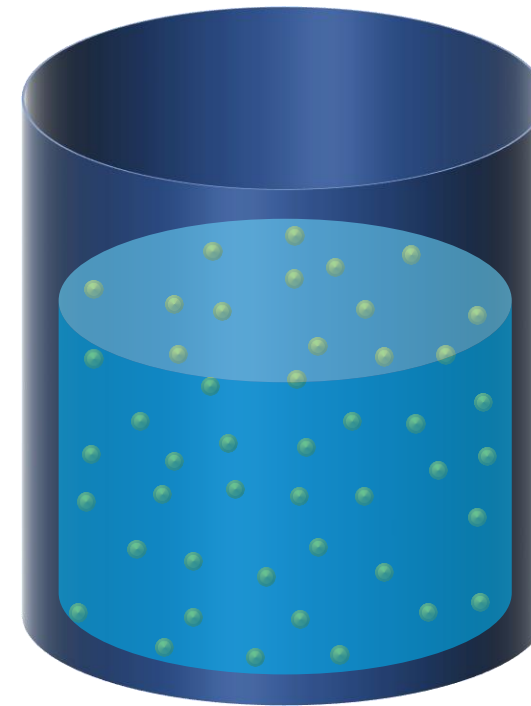
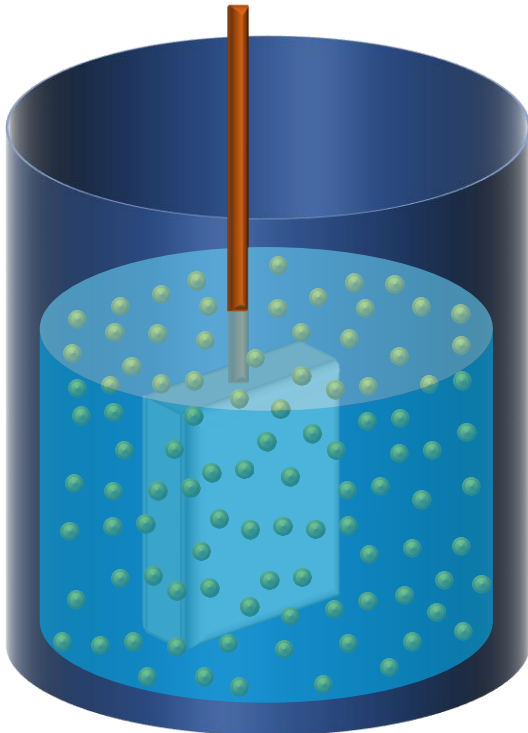
Detalles con electrodos metálicos

Si la **cinética** es muy lenta, el uso del electrodo no es práctico.

En caso que la cinética sea *razonablemente* rápida, se puede apoyar al sistema con agitación para que el equilibrio **al electrodo** se establezca más pronto.

Detalles con electrodos metálicos

Las **adsorciones** pueden hacer que el electrodo no *distinga* cambios de concentración.



Detalles con electrodos metálicos

La **pasivación** ocurre cuando la superficie del metal queda cubierta por un material distinto al propio metal.

Puede darse por adsorción (por ejemplo, de sustancias orgánicas)

Puede ser el resultado de reacciones químicas (oxidaciones)



Detalles con electrodos metálicos

Varias **reacciones químicas** pueden deteriorar o dañar los electrodos metálicos. Muchos de ellos son muy sensibles a:

- Agua (metales alcalinos y algunos alcalinotérreos)
- Medios ácidos (Zn, Fe, y todos aquellos con $E^\circ < 0.00 \text{ V/ENH}$)
- Oxidantes comunes como nitratos y halógenos.

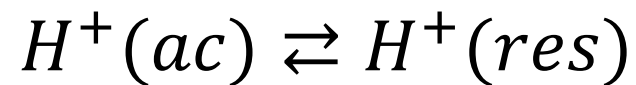
Lo anterior limita mucho el uso de electrodos metálicos (Clase I).

¿Habrá otra forma realizar potenciometría para cationes?

Electrodos de membrana: Selectivos a iones (*ISE*)

Estos electrodos aprovechan otro equilibrio: **intercambio iónico** en una **membrana selectiva**.

El equilibrio de intercambio depende de la concentración en fase acuosa.

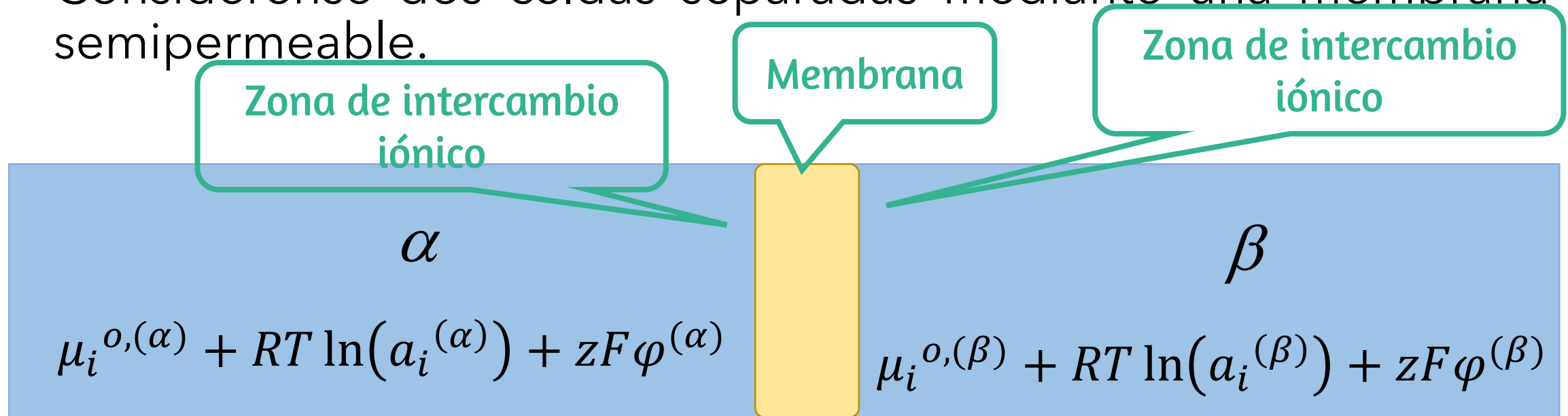


Este equilibrio permitirá una distribución desigual de cargas en las fases (zona de interfase); es decir, se manifiesta **un potencial**.

Electrodos de membrana: Selectivos a iones (*ISE*)

¿Cómo se relaciona este potencial de *interfase* con la concentración en una de las fases?

Considérense dos celdas separadas mediante una membrana semipermeable.



Electrodos de membrana: Selectivos a iones (*ISE*)

Al alcanzar el equilibrio se cumple que:

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$$

$$\mu_i^{o,(\alpha)} + RT \ln(a_i^{(\alpha)}) + zF \varphi^{(\alpha)} = \mu_i^{o,(\beta)} + RT \ln(a_i^{(\beta)}) + zF \varphi^{(\beta)}$$

$$zF \varphi^{(\alpha)} - zF \varphi^{(\beta)} = \mu_i^{o,(\beta)} - \mu_i^{o,(\alpha)} + RT \ln(a_i^{(\beta)}) - RT \ln(a_i^{(\alpha)})$$

$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = \varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(\beta)} = \frac{\mu_i^{o,(\beta)} - \mu_i^{o,(\alpha)}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln(a_i^{(\beta)}) - \frac{RT}{zF} \ln(a_i^{(\alpha)})$$

Electrodos de membrana: Selectivos a iones (*ISE*)

$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = \varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(\beta)} = \frac{\mu_i^{o,(\beta)} - \mu_i^{o,(\alpha)}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln(a_i^{(\beta)}) - \frac{RT}{zF} \ln(a_i^{(\alpha)})$$

Supóngase que la composición en *alfa* es constante. Entonces:

$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = \Delta E = k + \frac{RT}{zF} \ln(a_i^{(\beta)})$$

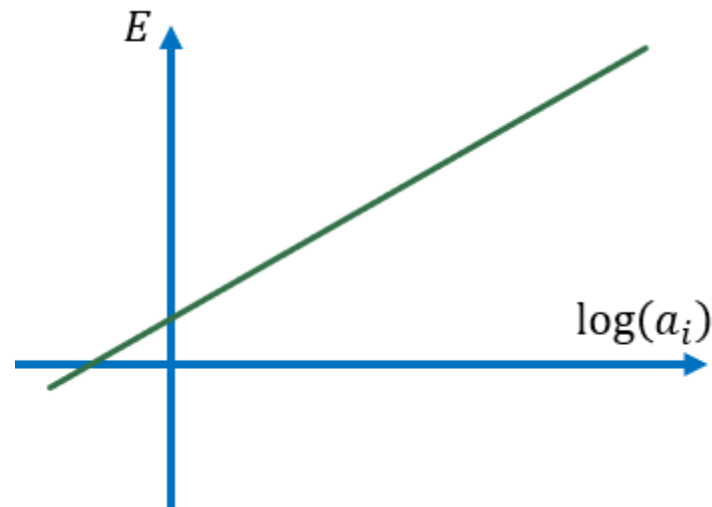
Con $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = \Delta E = k + \frac{0.0592}{z} \log(a_i^{(\beta)})$$

Electrodos de membrana: Selectivos a iones (*ISE*)

Se obtiene una ecuación que muestra que los cambios en el potencial medido dependerán de la concentración del ion de interés en un lado de la membrana.

$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = \Delta E = k + \frac{0.0592}{z} \log(a_i^{(\beta)})$$



Aportaciones adicionales al potencial

Del tratamiento de las expresiones se observa que la constante k depende, en primera instancia de:

- ❑ Los potenciales químicos estándar de la especie en cada fase.
- ❑ La composición (concentración) en un lado de la membrana.

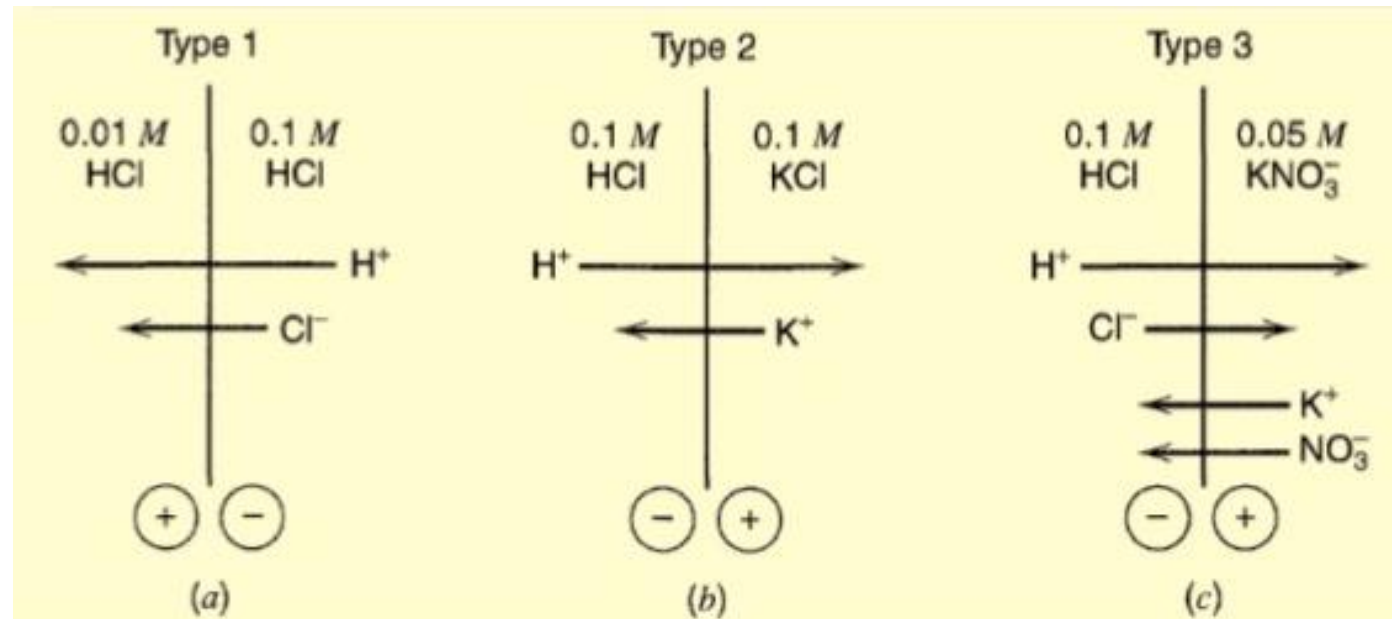
$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = \varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(\beta)} = \frac{\mu_i^{o,(\beta)} - \mu_i^{o,(\alpha)}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln(a_i^{(\beta)}) - \frac{RT}{zF} \ln(a_i^{(\alpha)})$$

$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = \Delta E = k + \frac{0.0592}{z} \log(a_i^{(\beta)})$$

Aportaciones adicionales al potencial

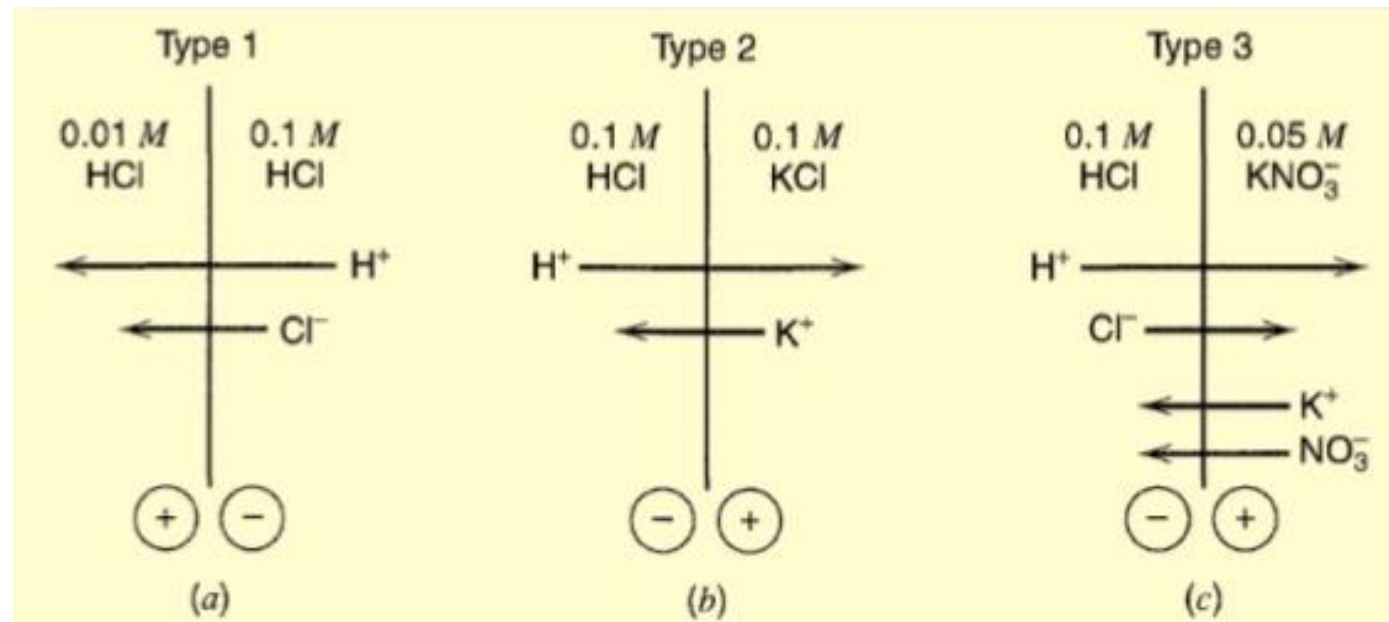
Sin embargo, también hay contribuciones por parte de otros fenómenos.

Uno de ellos es el **potencial de unión líquida**. Se debe a una *polarización* en las interfases de membranas o puentes salinos debido a la diferente migración de los iones.



Aportaciones adicionales al potencial

Una forma de minimizar este potencial es colocar electrolitos donde el anión y catión tengan movilidades muy similares.



Aportaciones adicionales al potencial

Otra aportación se debe al **potencial de asimetría**.

En principio, si en ambos lados de la membrana se coloca exactamente la misma disolución (disolvente, soluto, concentración, etc.) la diferencia de potencial debería ser de 0.00 V.

Sin embargo, prácticamente nunca sucede esta situación.

Aportaciones adicionales al potencial

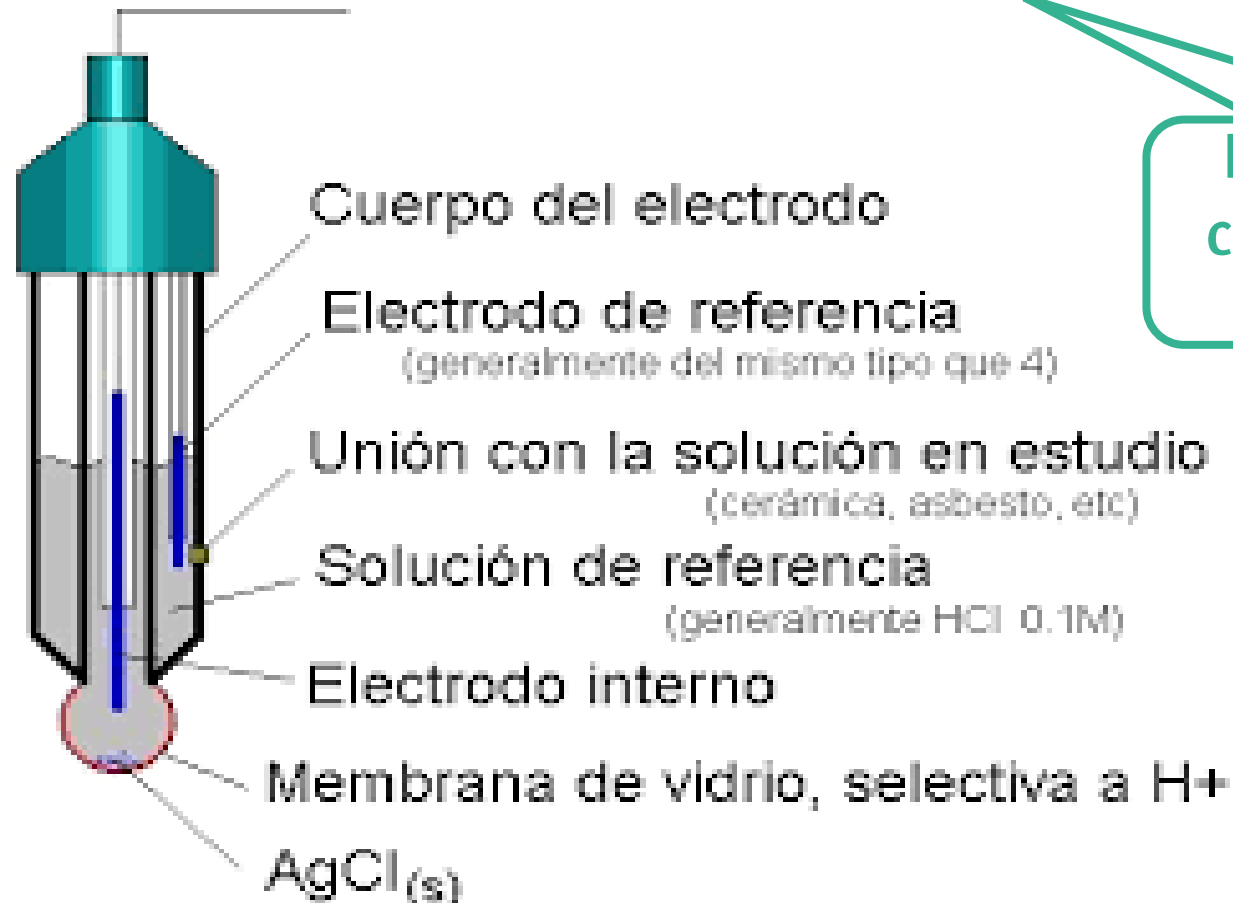
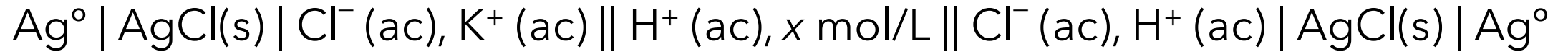
Regularmente se registra un potencial pequeño (unos cuantos milivolts).

Este pequeño potencial pone en evidencia que la membrana no es *idéntica* de un lado que del otro. Esto puede deberse a:

- “Defectos” de fabricación.
- Deterioro de la membrana o daño mecánico.
- Falta de hidratación de la membrana (resequedad), (Recuerde que el principio de funcionamiento es un intercambio iónico).

Un “viejo conocido”: El electrodo de vidrio para pH

Estructura de un electrodo combinado de vidrio.



Potencial que varía con la concentración del ion

Un “*viejo conocido*”: El electrodo de vidrio para pH

Estructura de un electrodo combinado de vidrio.

$$\Delta E = k + \frac{0.0592}{z} \log([H^+])$$

$$\Delta E = k - \frac{0.0592}{z} pH$$

$$\Delta E = k - 0.0592 pH$$

Eficiencia electromotriz

La teoría predice que la pendiente de la recta debe ser:

$$m_{teo} = \frac{0.0592}{z}$$

Sin embargo, experimentalmente siempre se obtiene un valor menor.

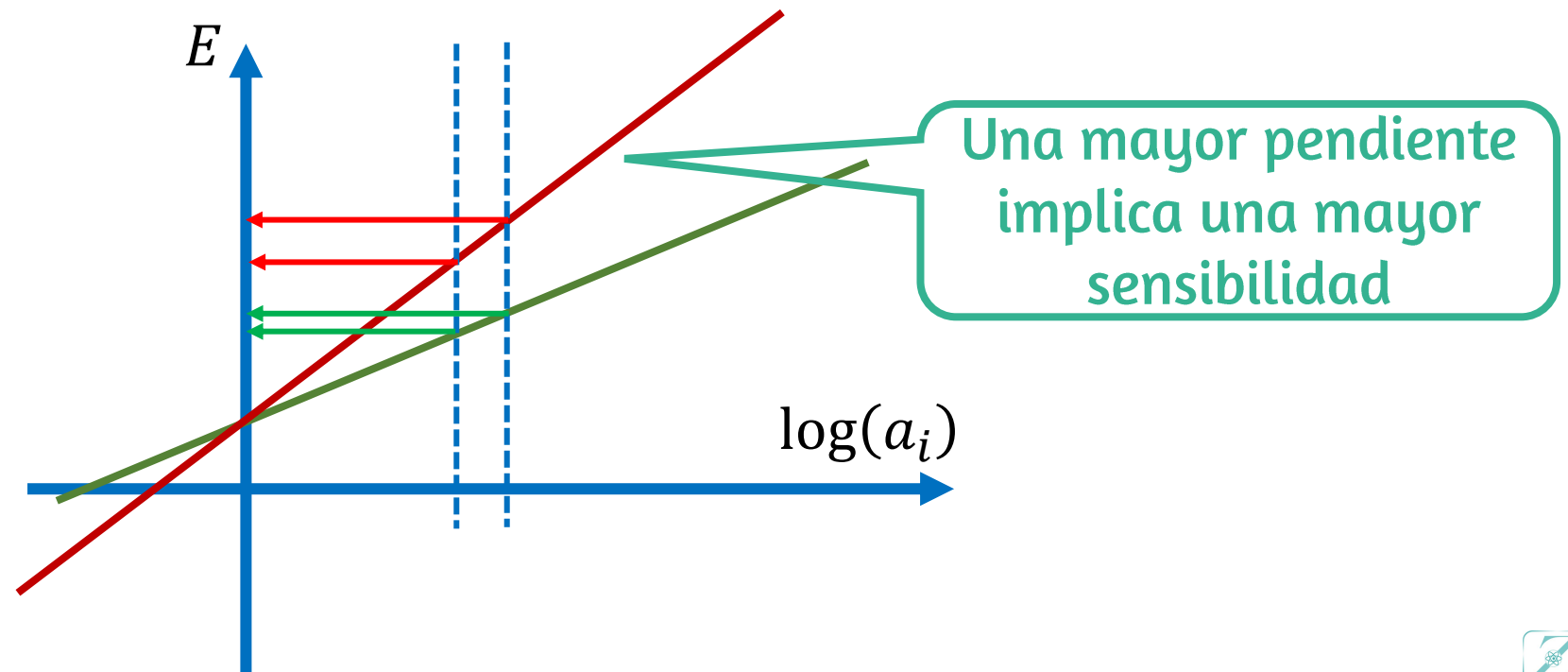
La razón de la pendiente experimental entre la teórica se denomina **eficiencia electromotriz**.

$$\beta = \frac{m_{exp}}{m_{teo}} \quad ; \quad \% \beta = \frac{m_{exp}}{m_{teo}} * 100$$

Eficiencia electromotriz

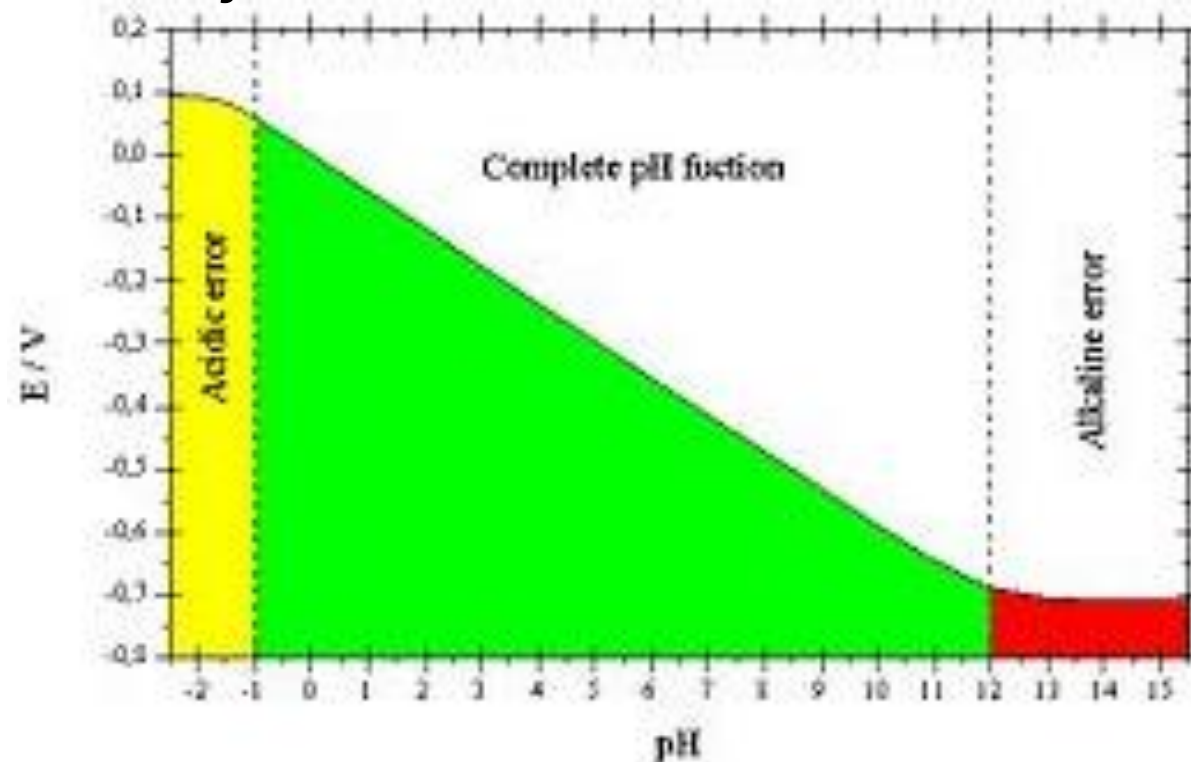
Permite evaluar el estado del electrodo y la *sensibilidad* del mismo.

Se desea que la eficiencia sea lo más cercana a 1.00.



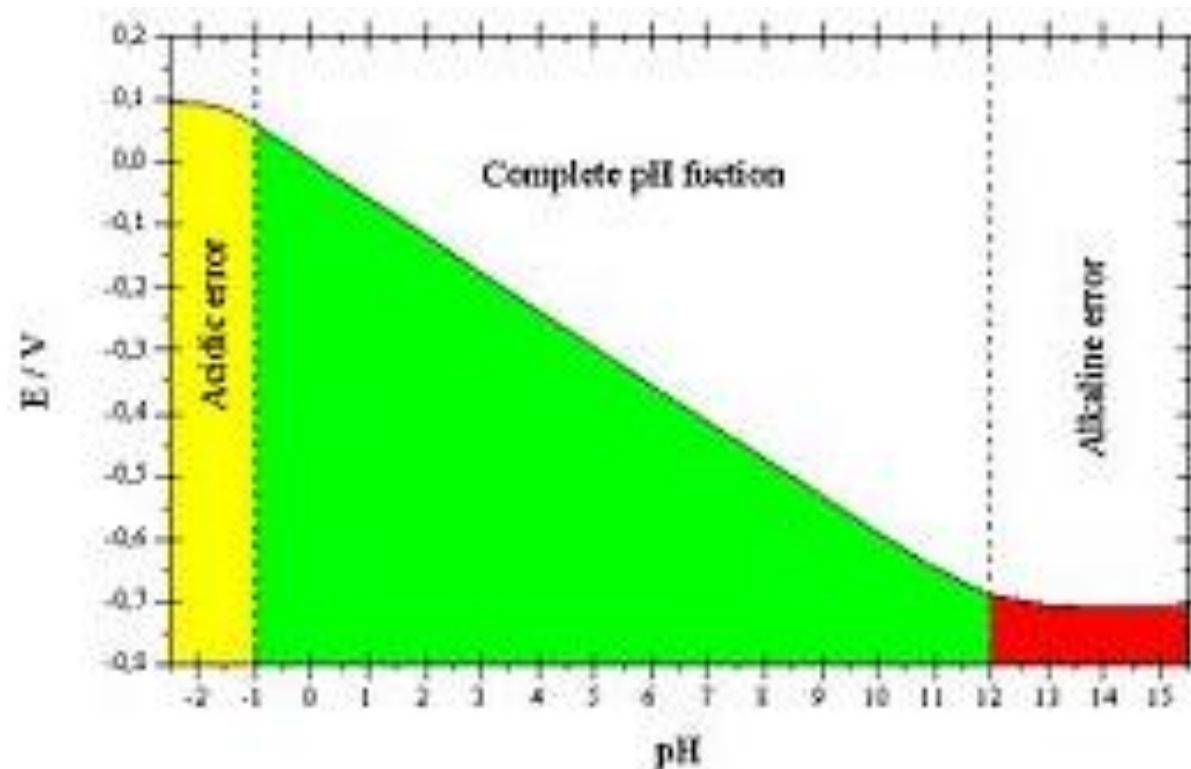
Detalles con los electrodos de membrana

La **saturación** ocurre cuando se intentan medir concentraciones muy elevadas del ion analito. Esta saturación del electrodo (membrana) dificulta la diferenciación entre dos concentraciones muy elevadas.



Detalles con los electrodos de membrana

La **interferencia** es el fenómeno que ocurre cuando el potencial del electrodo de membrana se modifica por el cambio de concentración de un ion al que no es selectivo.

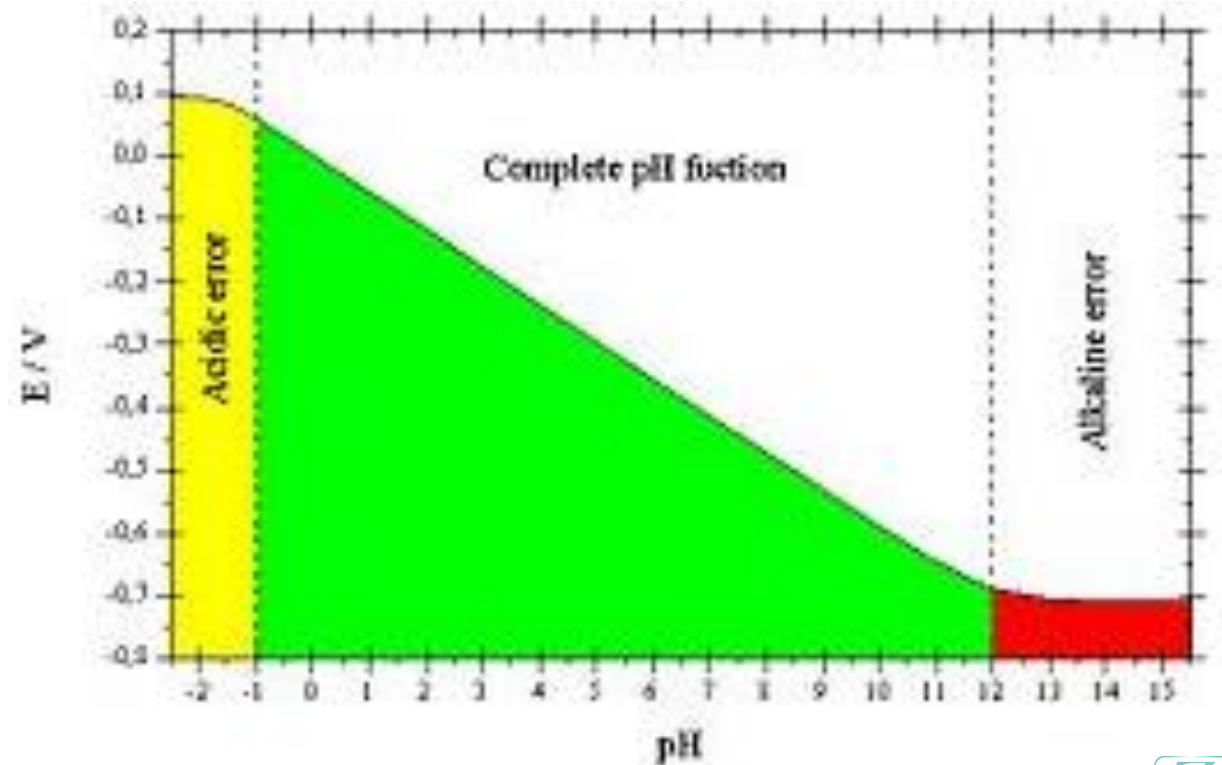


Detalles con los electrodos de membrana

En el caso del electrodo combinado de vidrio, los iones sodio y potasio son interferentes.

El efecto es evidente en valores de pH altos (>12.0)

A la *mala* medición de pH elevado se le conoce como **error alcalino**.



Ecuación de Nikolsky

El efecto de los interferentes sobre el potencial de un ISE se puede modelar con la ecuación de Nikolsky :

$$E = K + \frac{0.06}{z_i} \log \left(a_i + \sum_{x=1}^n k_{i,x} a_x^{z_i/z_x} \right)$$

$k_{i,x}$ - es el coeficiente de selectividad de la especie x sobre i . Entre mayor sea su valor hay mayor interferencia.

Ecuación de Nikolsky

Supóngase un electrodo selectivo a calcio (II) pero que presenta una interferencia con magnesio (II), donde $k_{i,x} = 0.001$

$$E = K + \frac{0.06}{2} \log([Ca^{2+}] + 0.001[Mg^{2+}]^{2/2})$$

$$E = K + 0.03 \log([Ca^{2+}] + 0.001[Mg^{2+}])$$

Generalmente los interferentes presentan la misma carga que el analito diana.

Ecuación de Nikolsky

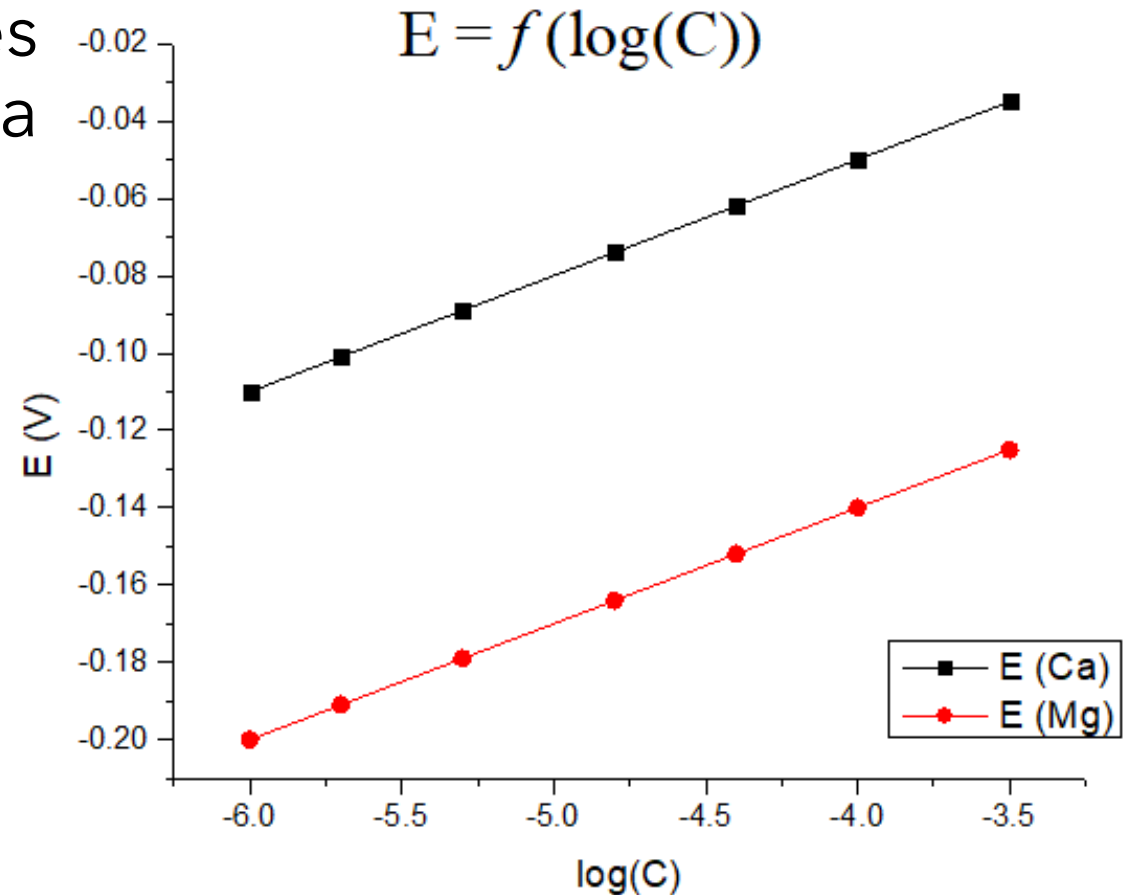
Una manera de determinar la constante de selectividad es obtener las rectas para **disoluciones separadas**.

Para calcio se tiene:

$$E = K + 0.03 \log([Ca^{2+}])$$

Para magnesio se tiene:

$$E = K + 0.03 \log(0.001[Mg^{2+}])$$

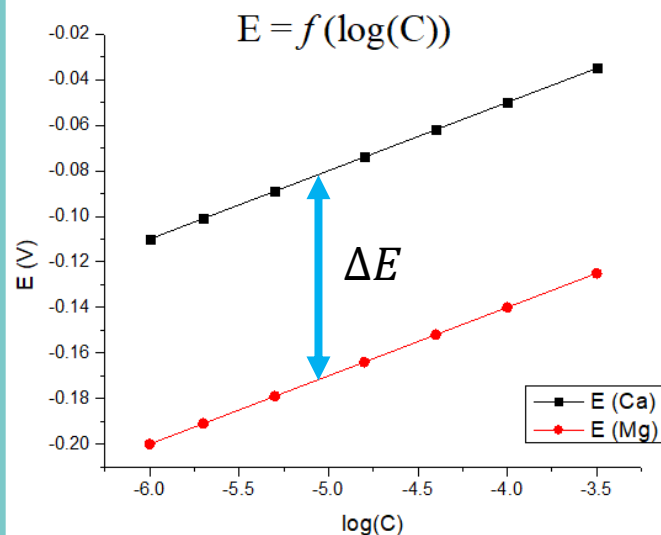


Ecuación de Nikolsky

Se puede expresar la diferencia de potencial entre ambas rectas y de ahí calcular el coeficiente de selectividad:

$$\Delta E = E_{Ca} - E_{Mg}$$

$$\Delta E = K + \frac{0.06}{z} \log([Ca^{2+}]) - K - \frac{0.06}{z} \log(k_{Mg,Ca}[Mg^{2+}])$$



$$\Delta E = \frac{0.06}{z} \log \left(\frac{[Ca^{2+}]}{k_{Mg,Ca}[Mg^{2+}]} \right)$$

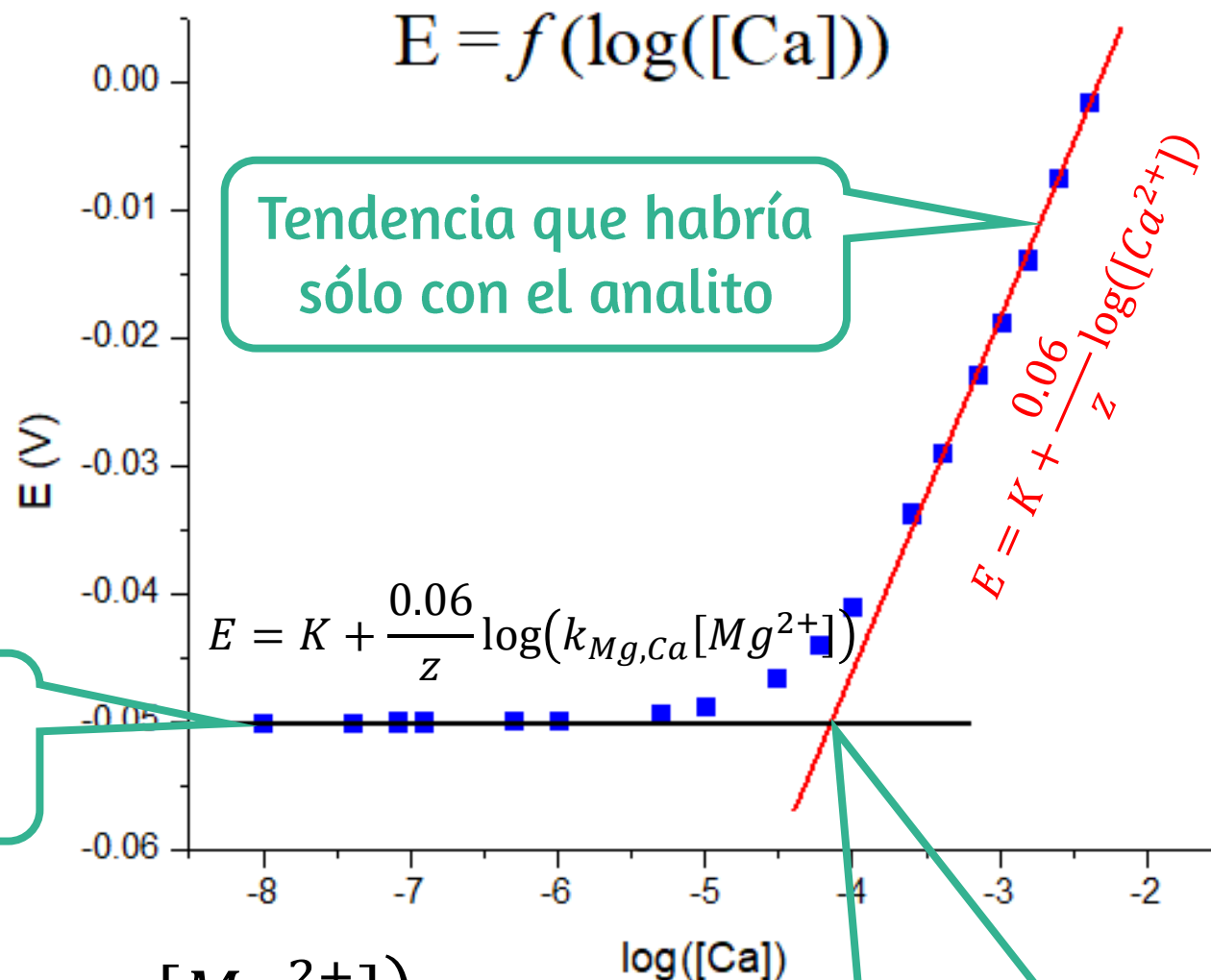
$$10^{\frac{z\Delta E}{0.06}} = \frac{1}{k_{Mg,Ca}}$$

Ecuación de Nikolsky

Otro método consiste en hacer un análisis del potencial en una **mezcla** (analito e interferente) con **constante de interferente**.

Tendencia que habría sólo con el interferente

$$\Delta E = K + \frac{0.06}{z} \log([Ca^{2+}] + k_{Mg,Ca}[Mg^{2+}])$$



Panorama: Más sobre electrodos selectivos.

Para la construcción de electrodos selectivos a iones se busca una membrana, resina o material que tenga alta afinidad por el ion *diana* ("objetivo").



Panorama: Más sobre electrodos selectivos.

Las aplicaciones y búsquedas se han extendido hasta lograr sistemas más complejos pero útiles para mediciones potenciométricas útiles.

