

# Potenciometría I: Electrodoos metálicos.

## 1.- Celdas y medición de potencial.

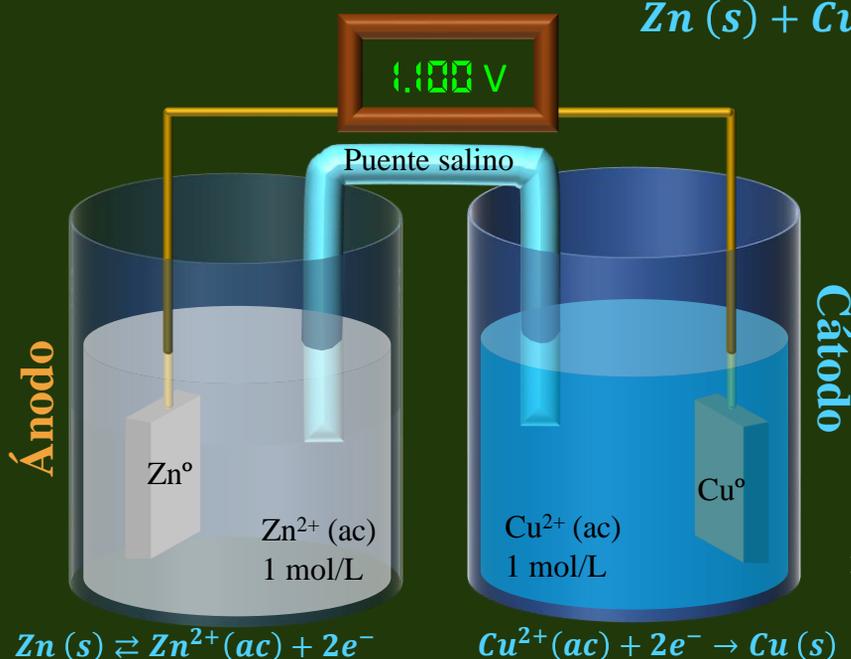
En las celdas electroquímicas ocurren procesos redox en donde los electrones son transportados del reductor al oxidante mediante un conductor electrónico.

Si el proceso redox ocurre de forma espontánea se trata de una celda galvánica. En caso contrario, se le califica como celda electrolítica.

La celda de Daniell es un excelente ejemplo para observar las partes que componen a una celda electroquímica y la forma en que se mide el potencial.

Consta de dos compartimentos (semiceldas), cada una tiene un sistema redox

Si la celda de Daniell se conectara en corto circuito, espontáneamente se daría la siguiente reacción:



Al electrodo donde ocurre la oxidación se le denomina ánodo. Donde ocurre la reducción se llama cátodo.

La medición de la diferencia de potencial en la celda siempre se hace de la siguiente manera:

$$\Delta E_{cel} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

Las dos semiceldas se conectan mediante un medio que permita la conducción iónica, el puente salino.

En cada semicelda se tiene un metal (puro o *modificado*) sumergido en una disolución. La interfase que se genera es el electrodo. En ambas fases se pueden encontrar el oxidante y reductor del sistema (par) redox.

El potencial (relativo) en cada semicelda se puede estimar aplicando la ecuación de Nernst.

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

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

# Potenciometría I: Electrodo metálicos.

## 2.- Notación de celdas.

Para simplificar la representación de una celda potenciométrica se tiene una notación de celda, en la cual se muestran sus elementos más importantes.

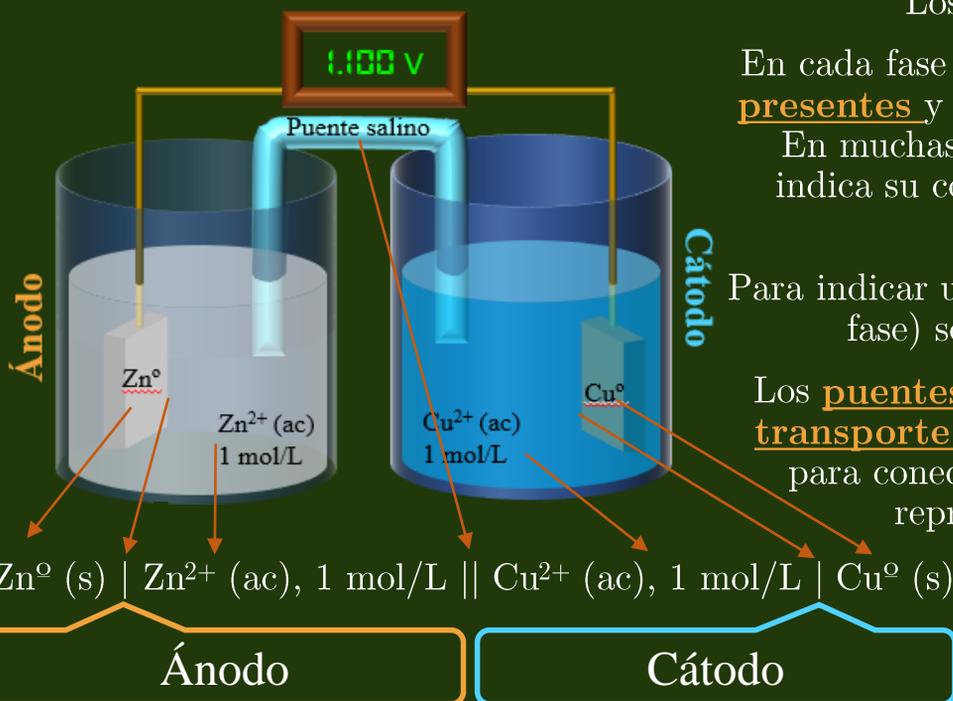
Los símbolos:

En cada fase se colocan las especies presentes y su estado de agregación.

En muchas ocasiones también se indica su concentración o presión parcial.

Para indicar una interfase (cambio de fase) se usa el símbolo |.

Los puentes salinos o medios de transporte iónico que se emplean para conectar dos semiceldas se representan con ||.



La celda se representa comenzando con el ánodo y finalizando en el cátodo.

## 3.- Mediciones para monitoreo potenciométrico.

El potencial medido en una celda puede brindar información analítica de interés, en particular, la concentración de algún analito. Sin embargo, Para realizar la medición siempre será necesario contar con dos semiceldas (o dos electrodos).

Se usa un electrodo (el cátodo) como la semicelda donde se encuentra el analito de interés. Por tanto, el potencial medido cambia cuando hay una modificación en las concentraciones en esta semicelda, la cual se denomina electrodo de trabajo (ET) o electrodo indicador.

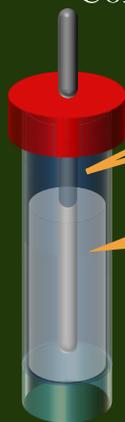
El segundo electrodo (el ánodo) se emplea simplemente para poder realizar la medición. Para asegurar que el potencial medido sólo depende de las especies presentes en el ET, el potencial del ánodo (identificado como electrodo de referencia, ER) debe permanecer constante.

# Potenciometría I: Electrodo metálicos.

## 4.- Clasificación de electrodos metálicos.

### Clase I.

Consisten en electrodos formados por un **metal puro** sumergido en una **disolución del catión** del mismo metal.



$M^{\circ} (s)$

Notación general:

Ejemplos

$M^{\circ} (s) | M^{n+} (ac)$

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

$M^{n+} (ac)$

Ecuación de Nernst:

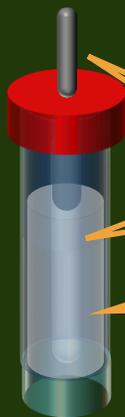
$Ag^{\circ} (s) | Ag^{+} (ac)$

$Al^{\circ} (s) | Al^{3+} (ac)$

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

### Clase II.

Consisten en electrodos formados por un **metal recubierto** por una **sal poco soluble** que contiene al **catión del mismo metal**, y a su vez está sumergido en una **disolución del anión** de la sal poco soluble.



$M^{\circ} (s)$

Notación general:

Ejemplos

$M_a X_b (s)$

$M^{\circ} (s) | M_a X_b (s) | X^{n-} (ac)$

$Hg^{\circ} (l) | Hg_2Cl_2 (s) | Cl^{-} (ac)$

$Ag^{\circ} (s) | AgCl (s) | Cl^{-} (ac)$

$X^{n-} (ac)$

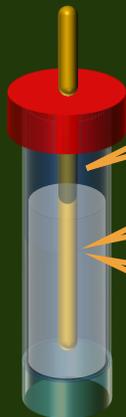
Ecuación de Nernst:

$Ag^{\circ} (s) | Ag_2SO_4 (s) | SO_4^{2-} (ac)$

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

### Clase III.

Consisten en electrodos formados por un **metal puro inerte** sumergido en una **disolución que contiene un par redox**.



$M^{\circ} (s)$

Notación general:

Ejemplos

$M^{\circ} (s) | Ox (ac), R (ac)$

$Au^{\circ} (s) | Ce^{4+} (ac); Ce^{3+} (ac)$

$Ox (ac)$

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

$R (ac)$

Ecuación de Nernst:

$C_{\text{v\u00edtreo}} (s) | Q (ac); H_2Q (ac)^*$

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

\*  $Q$  = Quinona

\*  $H_2Q$  = Hidroquinona