

# Análisis Instrumental

## Técnicas Electroanalíticas

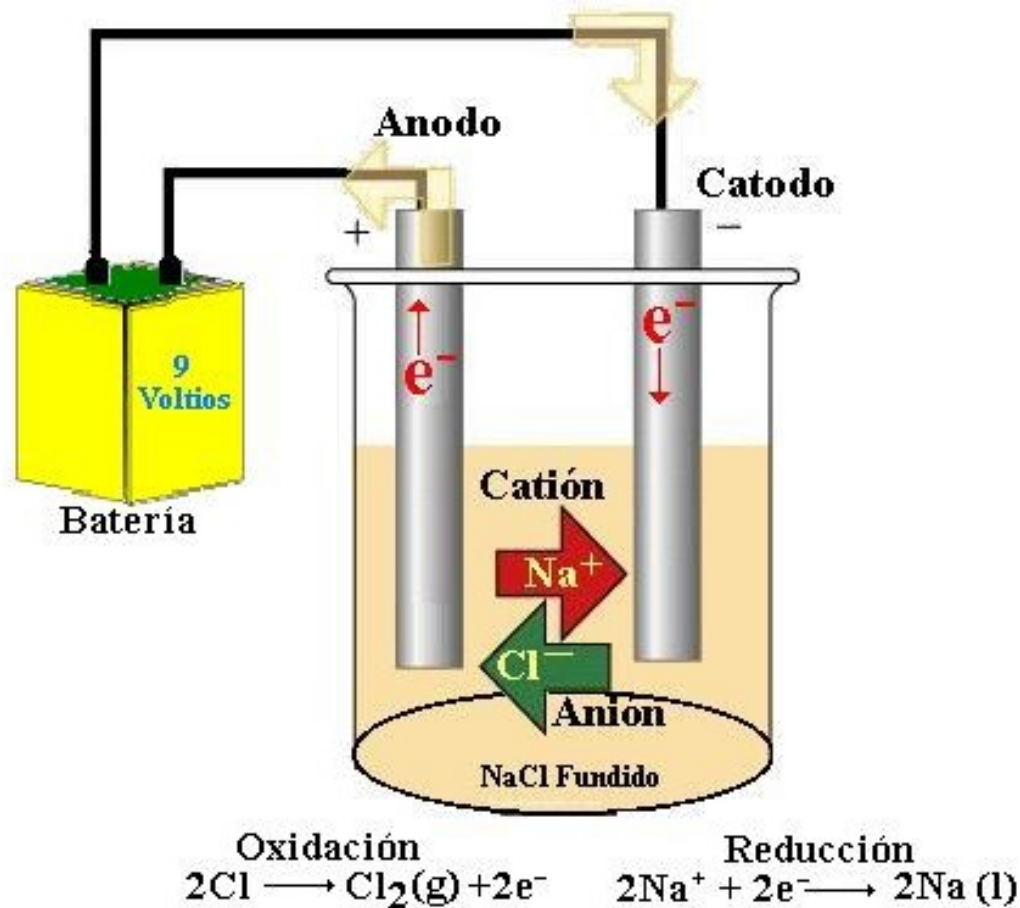
Conductimetría y Potenciometría

Semestre B-2011

Prof. Ricardo Hernández

# Revisión de términos fundamentales

- **Electroquímica – Estudio de procesos redox; principalmente en las interfases**
- **Proceso redox:**
  - **oxidación**
  - **Reducción**
  - **Proceso heterogéneo**
  - **Proceso homogéneo**



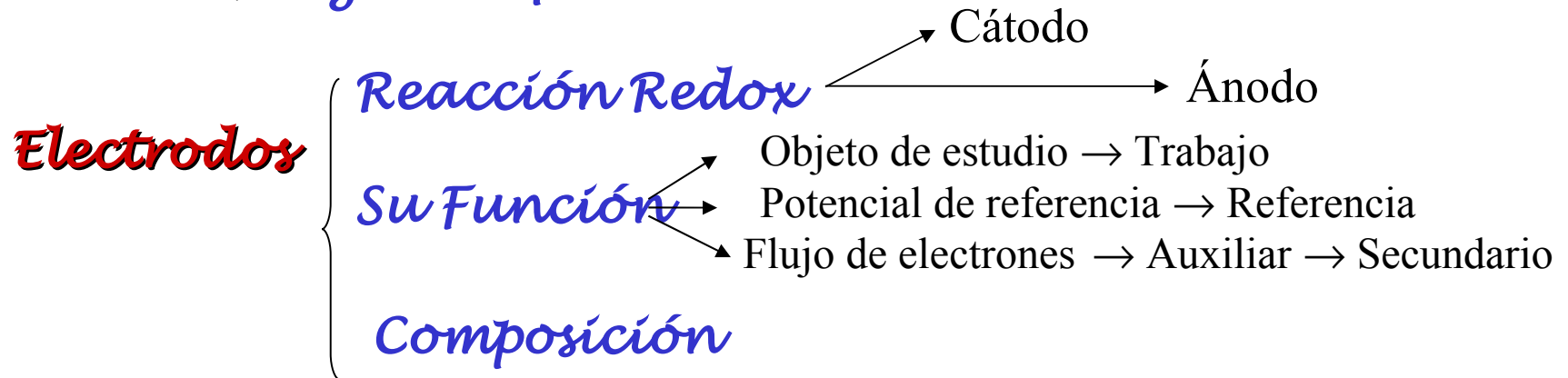
**Si ello ocurre en una fase, la transferencia electrónica es homogénea.**

**Si ello ocurre en una interfaz, la transferencia electrónica es heterogénea.**

# Oxidantes y Reductores

- **Oxidante = agente oxidante**
  - Sustancia que oxida a otra sustancia y se reduce a sí misma
- **Reductor = agente reductor**
  - Sustancia que reduce a otra sustancia y se oxida a sí misma

# El Sistema Electroquímico



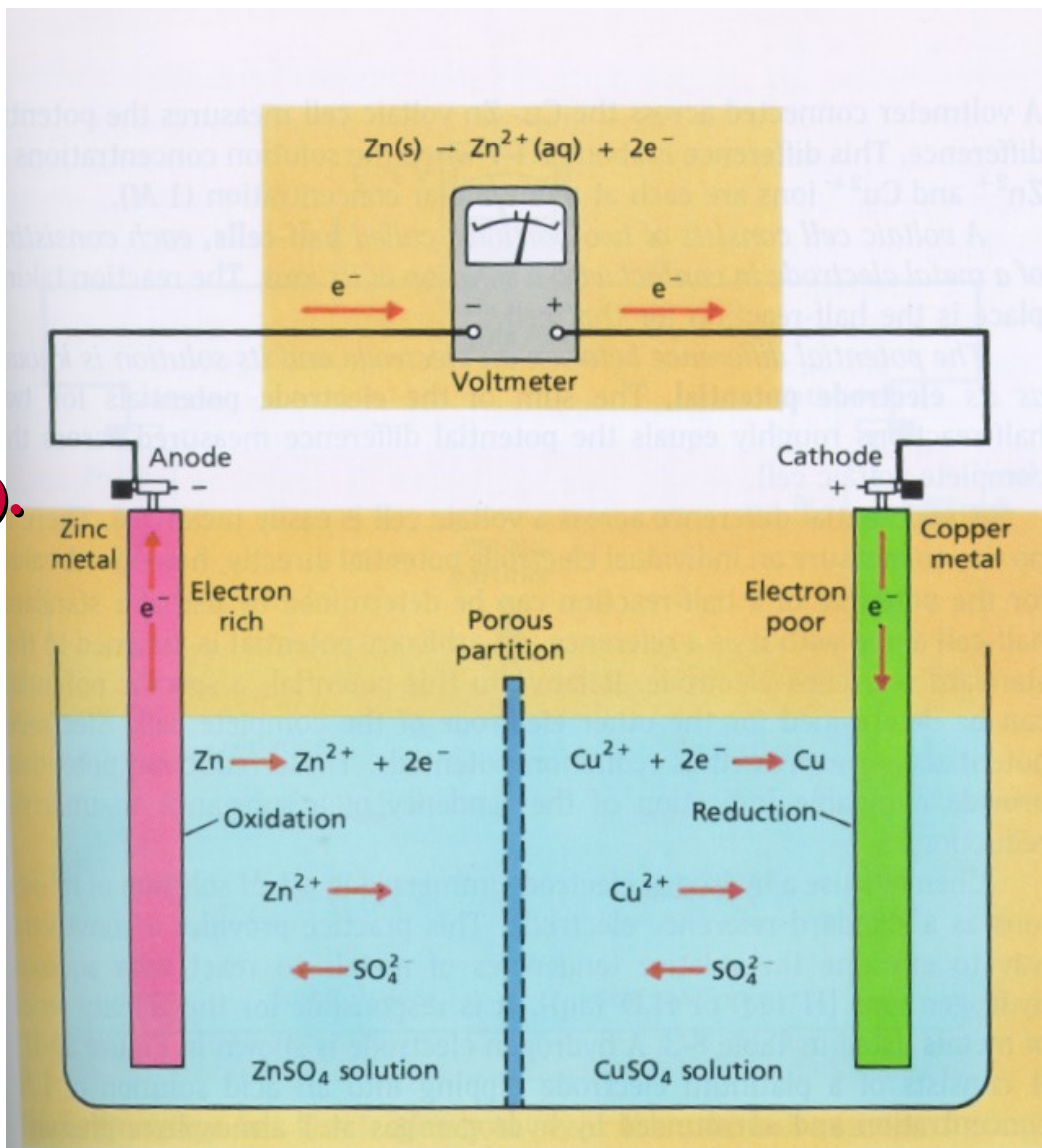
# Celdas Galvánicas

**Una reacción electroquímica ocurre por intercambio de electrones entre un donante (sustancia reductora) y un receptor (sustancia oxidante).**

Sustancia electroactiva

Procesos espontáneos

Medias celdas:  
oxidación/reducción



# Representación Esquemática de una Celda Electroquímica

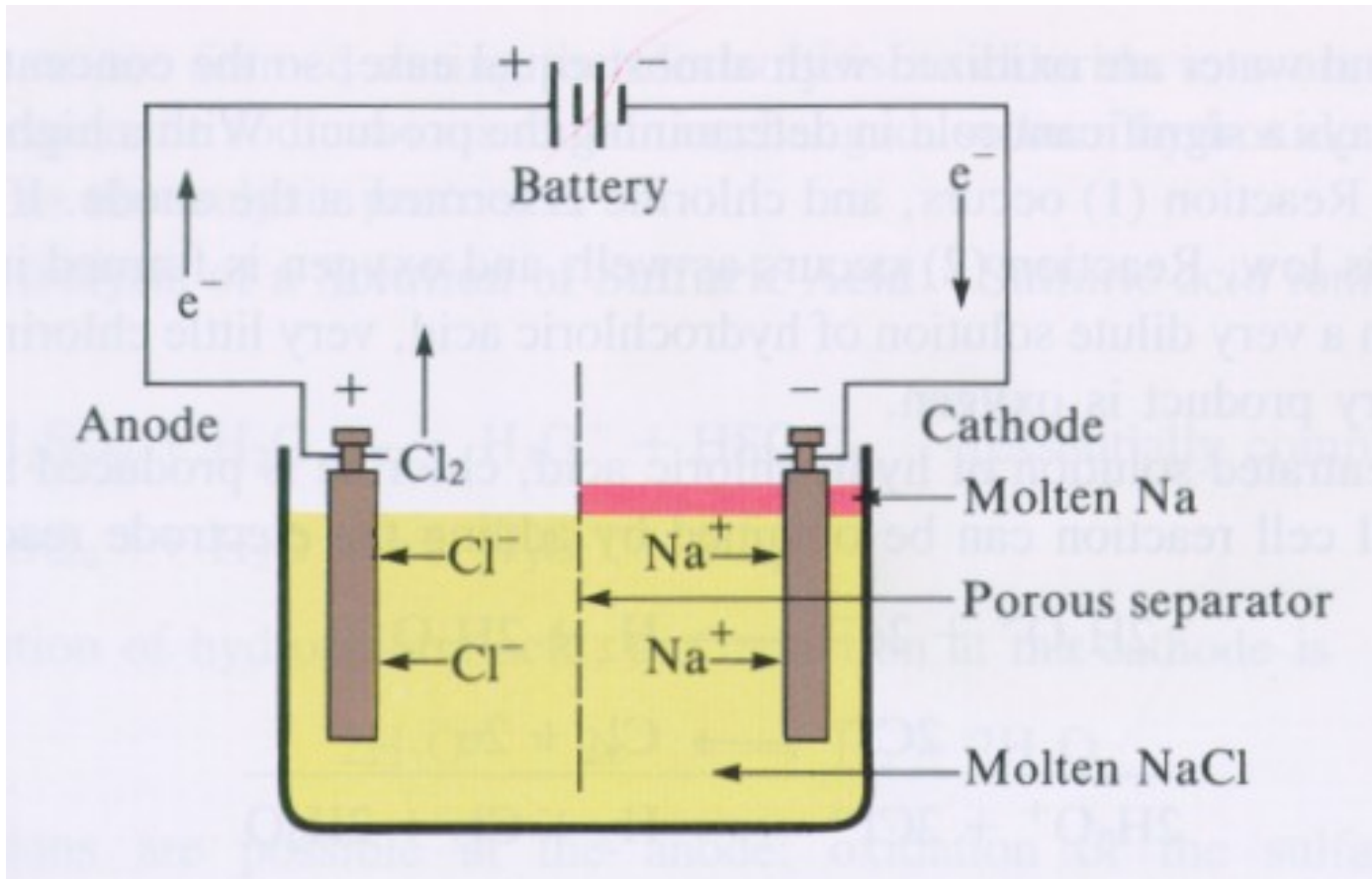
Para el caso en estudio, la celda Cu-Zn, puede escribirse resumidamente así:



El ánodo siempre se coloca a la izquierda. La barra oblicua (/) sencilla indica la presencia de una interfase. Las barras dobles (//) indica la presencia de un puente salino.

Otras condiciones, como las concentraciones de las especies, se indica a continuación de la respectiva especie.

# Celdas Electrolíticas



Procesos no-espontáneos

• **Potencial de unión:** Pequeño potencial generado en la interfase entre dos soluciones electrolíticas que difieren en composición.

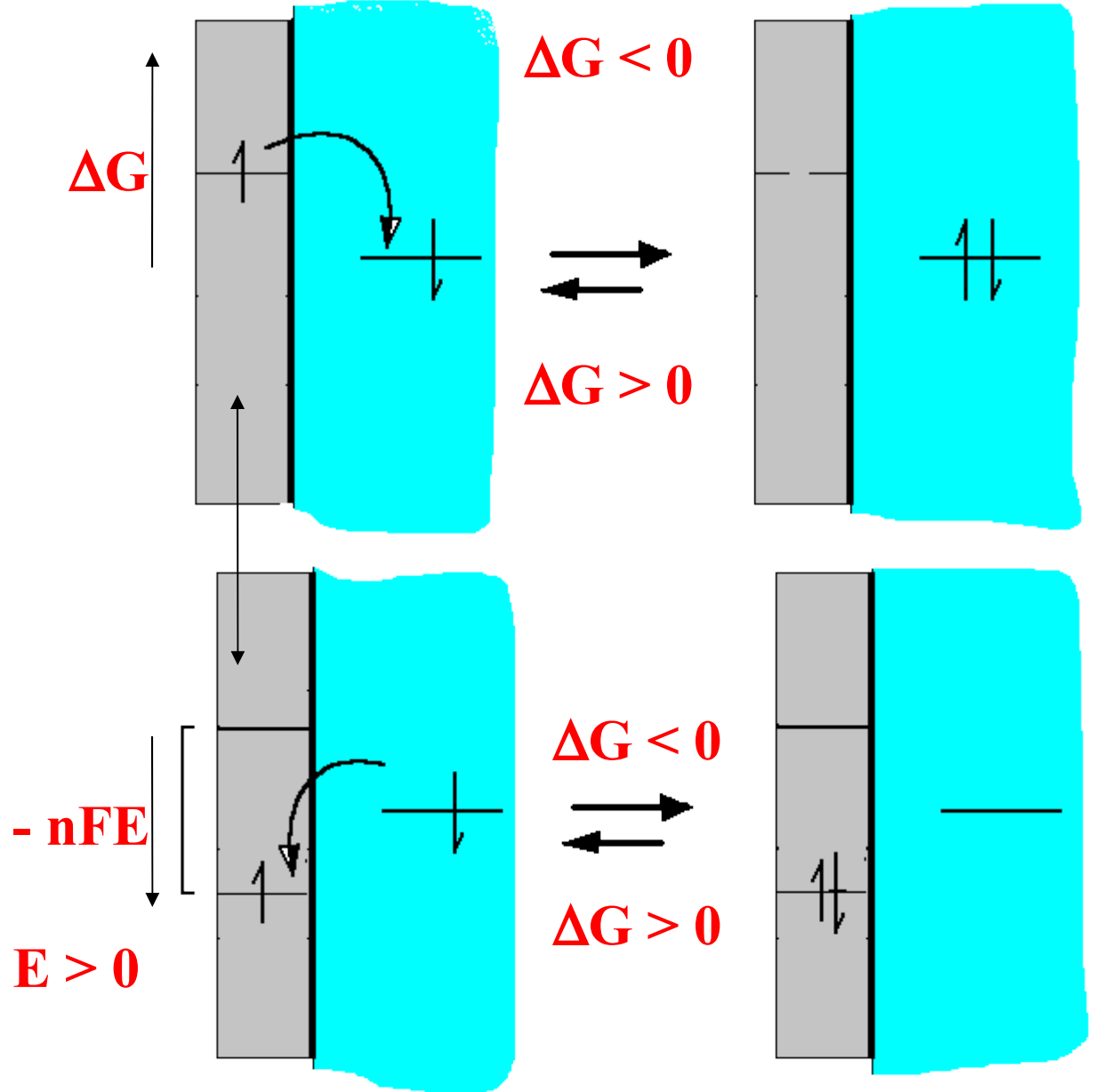


# Niveles de energía y energía libre de Gibbs

$$\Delta G^{\circ} = - nFE^{\circ}$$

Si  $\Delta G > 0$   
El proceso no es  
espontaneo.

Si  $\Delta G < 0$   
El proceso es  
espontaneo



# Energía libre de Gibbs y Potencial eléctrico

Partiendo de la primera ley de la termodinámica

$$\Delta E = q(\text{calor}) + w(\text{trabajo}) = q + [w_{(\text{mecánico})} + w_{(\text{eléctrico})}]$$

Para un sistema reversible:

$$q = T\Delta S, \quad w_{(\text{mecánico})} = -P\Delta V$$

$$w_{(\text{eléctrico.})} = Q \cdot \text{Fuerza}; \quad (Q = nF)$$

$$\Rightarrow \Delta E = T\Delta S + [-P\Delta V + w_{(\text{eléctrico})}]$$

Además como:

$$\Delta H_P = \Delta E_P + P\Delta V \text{ (presión constante) y}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S \text{ (temperatura constante)}$$

$$\Rightarrow \Delta G_{TP} = (\Delta E_P + P\Delta V)_T - T\Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta G_{TP} = (T\Delta S + [-P\Delta V + w_{(\text{eléctrico})}]) + P\Delta V - T\Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta G_{TP} = w_{(\text{eléctrico.})} = -nFE$$

## Ecuación de Nernst:



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_R}{a_{\text{Ox}}}$$

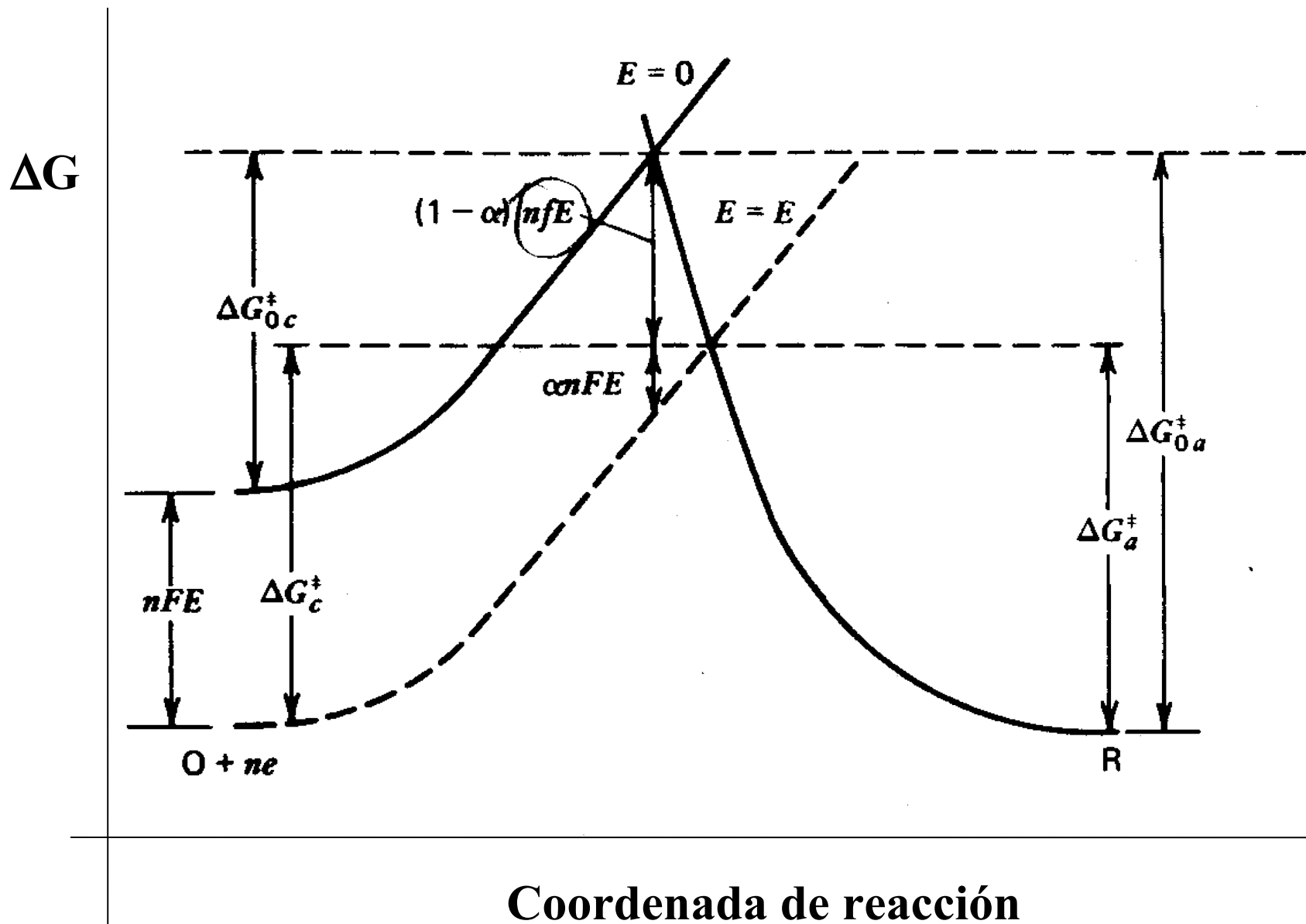
$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{a_R}{a_{\text{Ox}}}$$

Dividiendo por  $-nF$ :

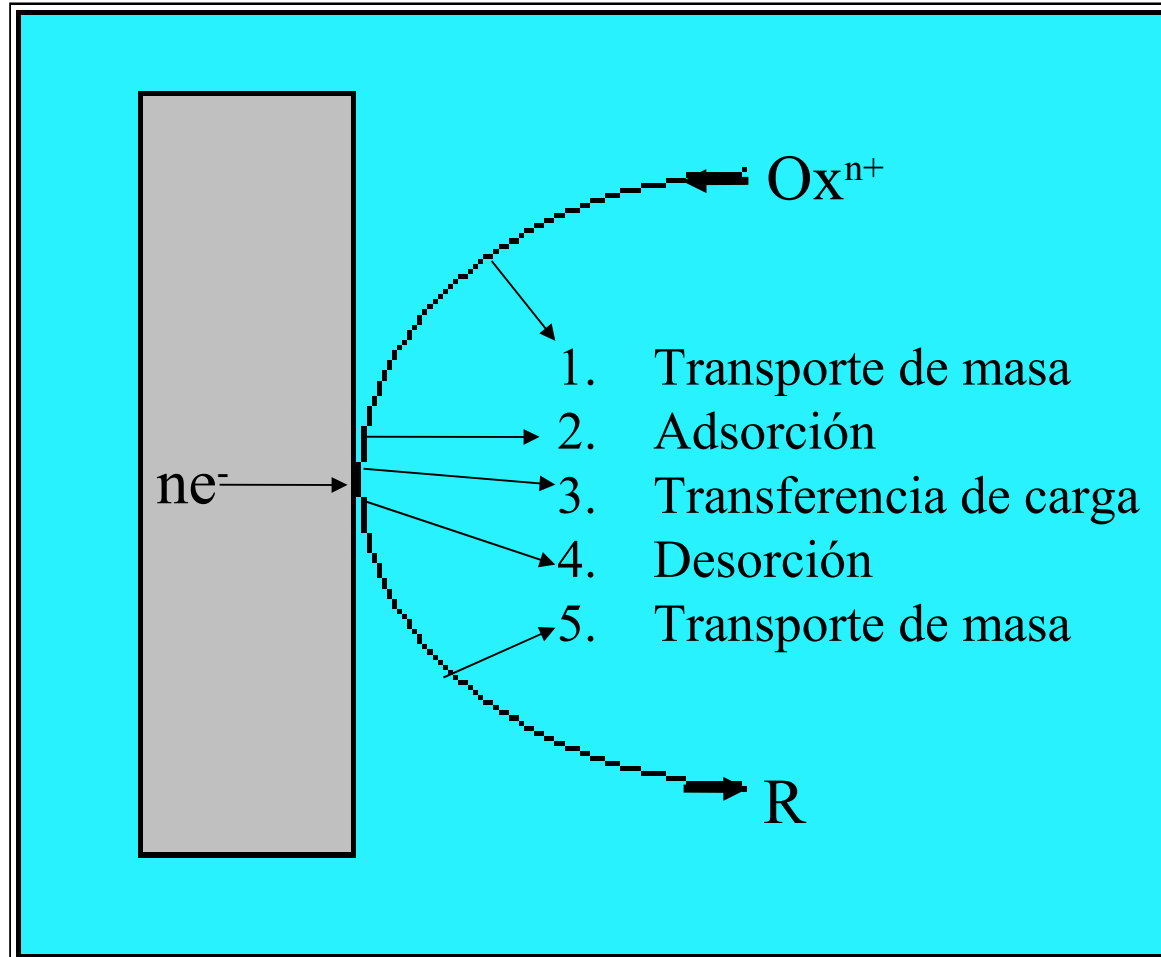
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R}{a_{\text{Ox}}}$$

A 25 C y 1 atmósfera

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{a_R}{a_{\text{Ox}}}$$

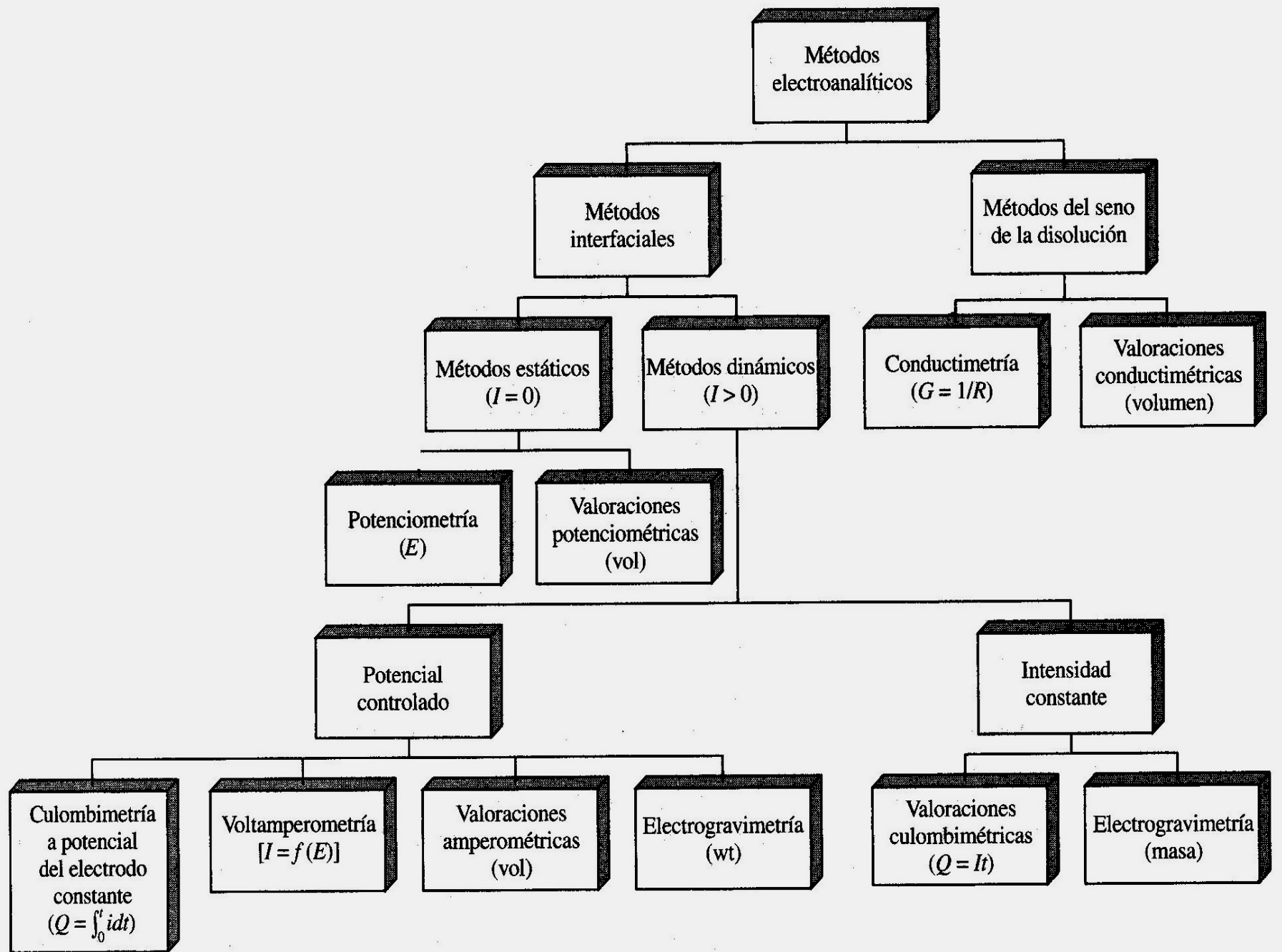


# Etapas del proceso electroquímico



# Mecanismos de Transporte de masa

1. Difusión: Transporte de masas por gradiente de concentración
2. Migración: Transporte de masas por gradiente de campo eléctrico
3. Convección: Transporte de masas que ocurre por medios mecánicos



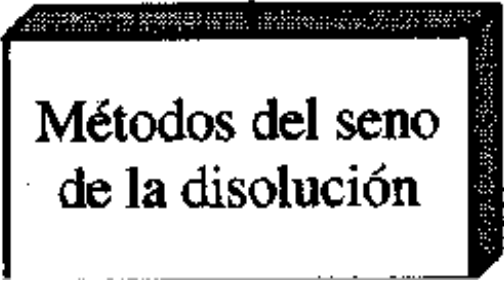
Métodos del seno  
de la disolución

```
graph TD; A[Métodos del seno de la disolución] --> B[Conductimetría (G = 1/R)]; A --> C[Valoraciones conductimétricas (volumen)];
```

Conductimetría  
( $G = 1/R$ )

Valoraciones  
conductimétricas  
(volumen)





**Métodos del seno  
de la disolución**

## **Métodos Conductimétricos**

Consiste en la determinación de la conductancia.

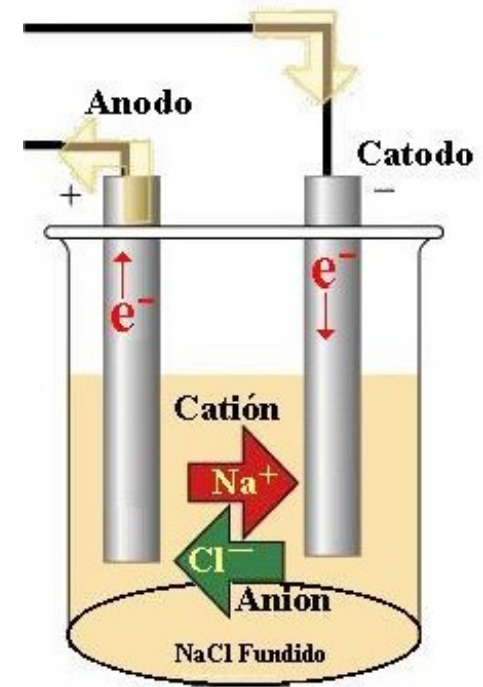
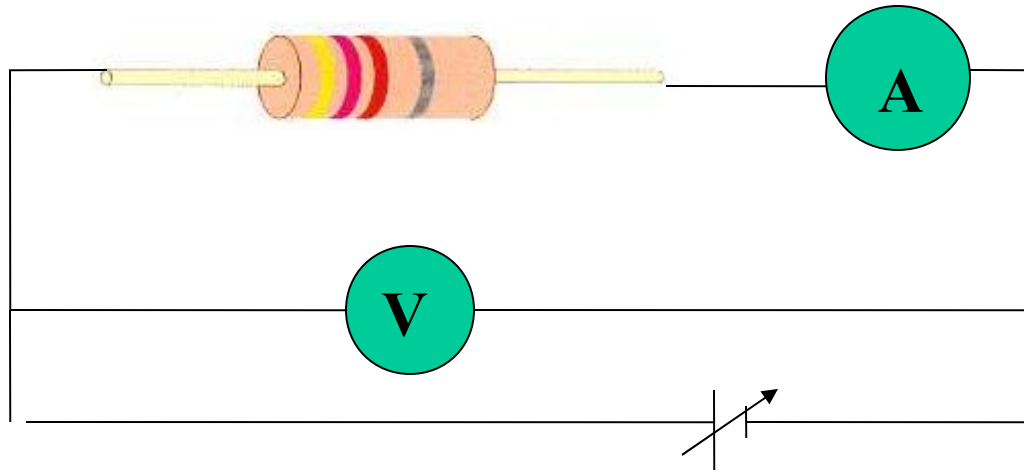
Es una de las técnicas Electroquímicas más antiguas

**La conductividad electrolítica:** medida de la capacidad de una solución para transportar cargas eléctricas y por lo tanto de permitir el paso de una corriente eléctrica por medio de *migración* (transporte de masa por gradiente de campo eléctrico).

La **velocidad de movimiento** de las cargas (movilidad) depende del tamaño, la carga, la viscosidad del medio y la magnitud del gradiente de campo

**La conductancia eléctrica** es la suma de las contribuciones de todos los iones en solución

# Conductividad y Resistividad



**Ley de Ohm:**

$$E = IR$$

$$R (\Omega) = \rho (l/A)$$

( $\rho(\Omega \cdot m)$ ;  $A(m^2)$  y  $l(m)$ )

$$\kappa (S) = 1 / \rho = (l / RA)$$

( $\Omega^{-1}m^{-1}$  ó  $S m^{-1}$ )

**Ley de Kohlrausch:**

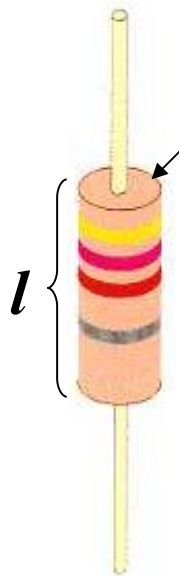
(Migración independiente de los iones)

A dilución infinita la conducción eléctrica de una solución depende de la sumatoria de las contribuciones individuales de cada ión presente en la solución.

$$\Lambda = \sum(\lambda_{i+}) + \sum(\lambda_{i-})$$

# Conductividad

Para un conductor



The diagram shows a vertical cylindrical conductor with a yellow rod passing through its center. The length of the cylinder is labeled with a bracket and the letter  $l$ . The cross-sectional area is labeled with an arrow and the equation  $A = \pi r^2$ . The cylinder is divided into several horizontal segments of different colors: yellow, pink, red, and orange.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Resistencia} = R = \rho \frac{l}{A} \\ \text{Conductancia} = K(S) = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{A}{l} \right) \end{array} \right\} k = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA}$$

Donde:

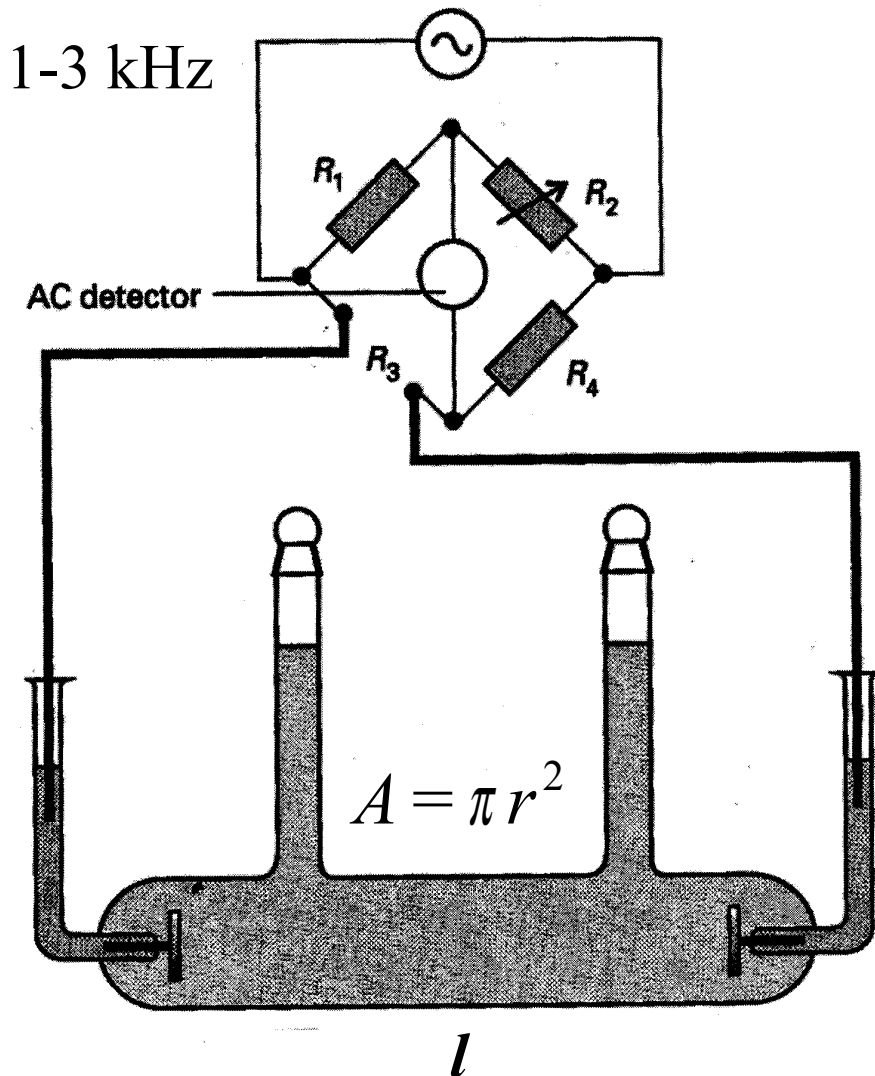
$\rho$  es la resistividad o resistencia específica y

$k$  es la conductividad o conductancia específica

$\rho$  y  $k$  son propiedades intrínsecas intensivas

# Conductividad en electrolitos

Para una celda conductimétrica



$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (\text{Ohmios: } \Omega)$$

$$K(S) = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{A}{l} \right)$$

Unidades:

$R$  : Ohmios:  $\Omega$

$\rho$  :  $\Omega \cdot m$

$S$  :  $\Omega^{-1}$  o  $S$  ( $S$ : Siemens)

$k$  :  $S \cdot m^{-1}$

# Conductividad en electrolitos

- La conductividad es un parámetro característico que aparece en la derivación de la ley de Ohm.

$$J = -k \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

- Relaciona el flujo de especies cargadas bajo el influjo de un campo eléctrico en una dirección específica

# Conductividad en electrolitos

- En un electrolito el flujo de cargas va acompañado de un transporte de masa, de manera que el flujo migracional está dado por la siguiente ecuación:

$$J = - \mu_i z_i F C_i \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

- Donde  $\mu$  es la movilidad (velocidad), bajo la influencia de una fuerza externa  $\phi$ ,  $z$  es la carga transportada por la partícula,  $F$  la constante de Faraday y  $C$  la concentración de la especie o partícula  $i$ .

Así tenemos:  $k = - \mu_i z_i F C_i$

Es la conductancia específica o conductividad,  $k$

# Conductividad Molar



La conductividad específica de un conductor electrolítico depende de la concentración y tipo de los portadores de carga y de la viscosidad del medio.

$$k = - \mu_i z_i F C_i$$

Para poder comparar las conductividades de estos conductores es necesario normalizar el área, la longitud y la concentración.

La célula estándar comúnmente utilizada tiene un ancho de 1 cm y el área de los electrodos es de 1 cm<sup>2</sup>.

**Conductividad Molar:** Surge de dividir la conductividad específica por la concentración.

$$L(\Lambda_m) = \frac{k}{C_i} = - \mu_i z_i F_i$$

# Conductividad Equivalente

Sin embargo, sólo es posible comparar las conductividades de soluciones con portadores con el mismo número de cargas:

- NaCl vs HCl
- BaCl<sub>2</sub> vs CaCl<sub>2</sub>
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vs Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$L(\Lambda_m) = \frac{k}{C_i} = - \mu_i z_i F_i$$

Por esto se define la conductividad equivalente

$$L_e(\Lambda_e) = \frac{k}{C_i z_i} = - \mu_i F_i$$

De manera que

$$L_e(\Lambda_e) = z_i L$$



# Conductividad: unidades

Generalmente la conductividad molar se expresa en  $S \times \text{cm}^2 \times \text{mol}^{-1}$

¿Cómo es esto?

Partiendo de que la conductividad se expresa en  $S \cdot \text{cm}^{-1}$ , que la concentración se expresa en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  y que  $1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$ .

$$L_m(\Lambda_m) = 1000 \frac{k}{C_i} \quad \text{y} \quad L_e(\Lambda_e) = 1000 \frac{k}{C_i z_i}$$

# Conductividad: Variación con la concentración

La conductividad molar se comporta de distinta manera en función de la concentración del electrolito.

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - AC^2 \quad \text{Ley empírica de Kohlrausch}$$

Sería lineal si la conductividad fuese directamente proporcional a la concentración, pero esto no es así debido a la interacción entre los iones; es asociativa a concentraciones altas.

**Ley de Kohlrausch: (Migración independiente de los iones)**

A dilución infinita la conducción eléctrica de una solución depende de la sumatoria de las contribuciones individuales de cada ión presente en la solución.

$$\Lambda = \sum(\lambda_{i+}) + \sum(\lambda_{i-})$$

# Conductividad: otros aspectos

En el caso de los electrolitos débiles las fuerzas interiónicas son relativamente menos importantes ya que dependen del grado de disociación,  $\alpha$ .

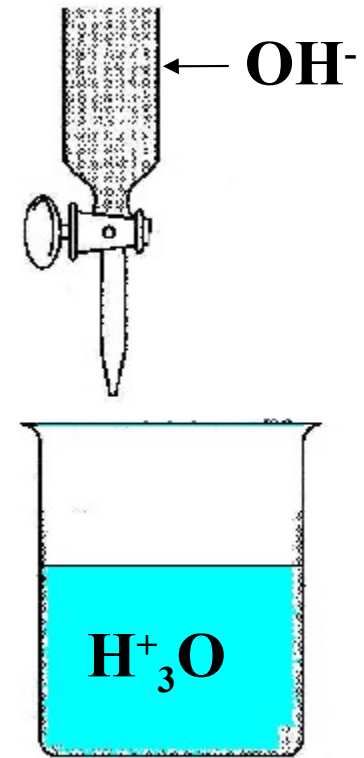
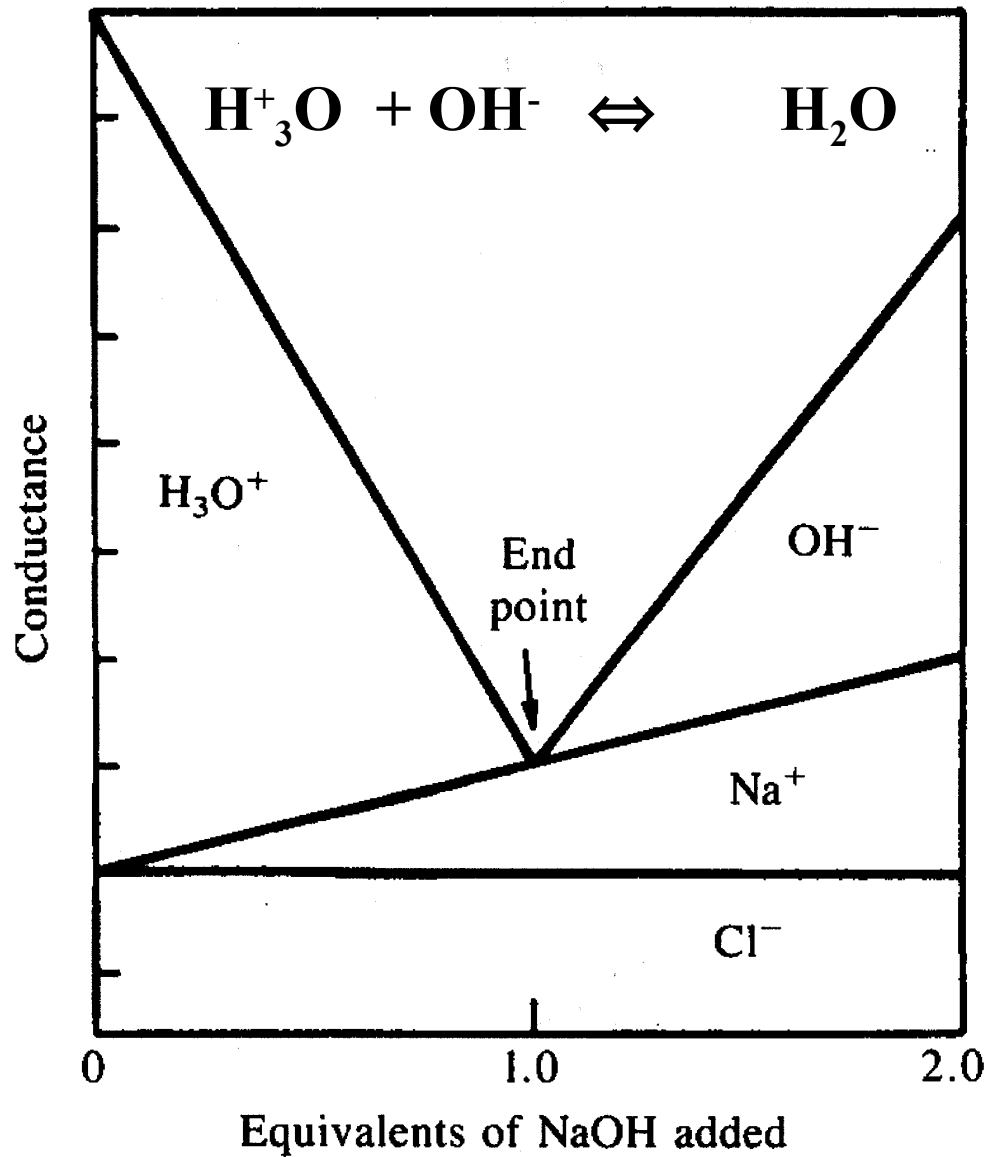
La conductividad además tiene una dependencia con la temperatura de 2 a 3% por °C

**En principio**, no hay restricción con el tipo de material de los electrodos.

La frecuencia de la fuente debe ser de alrededor de 3000 Hz para altas conductividades y de 100-300 Hz para bajas conductividades.

**No es específico**

# Titulaciones Conductimétricas



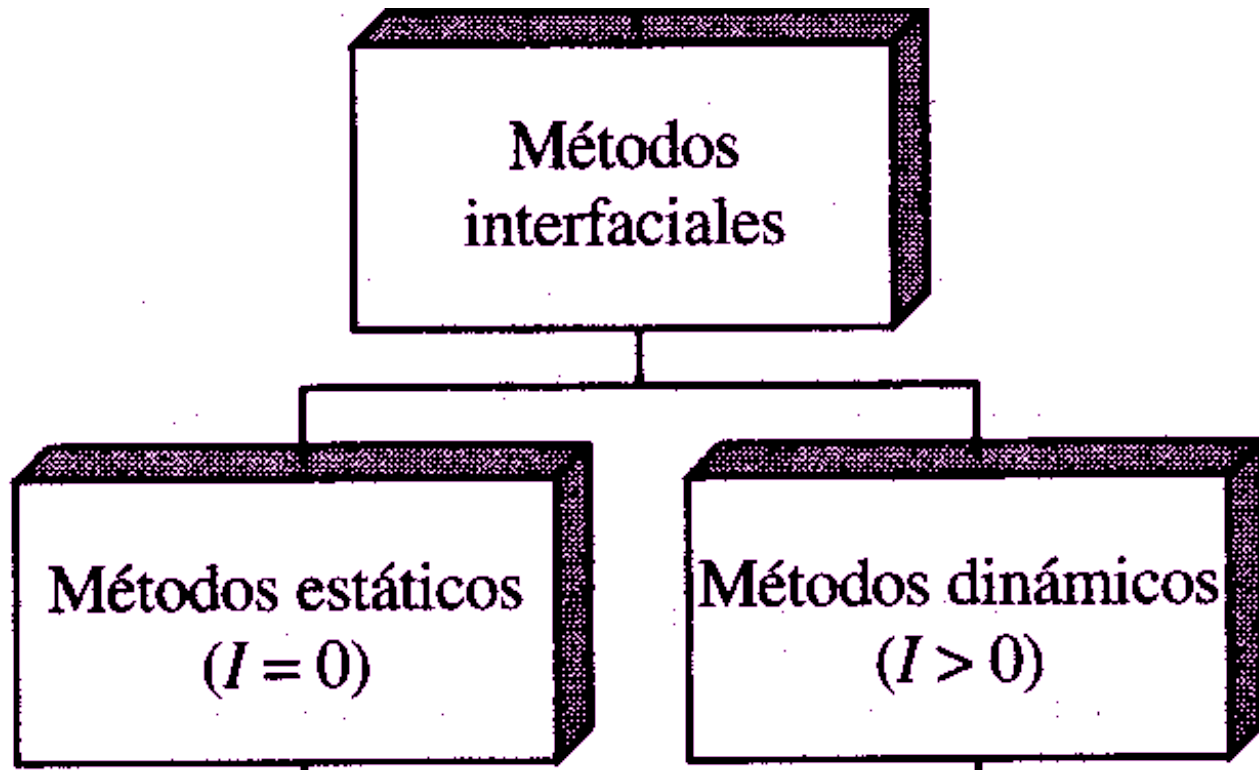
# Conductividad: aplicaciones

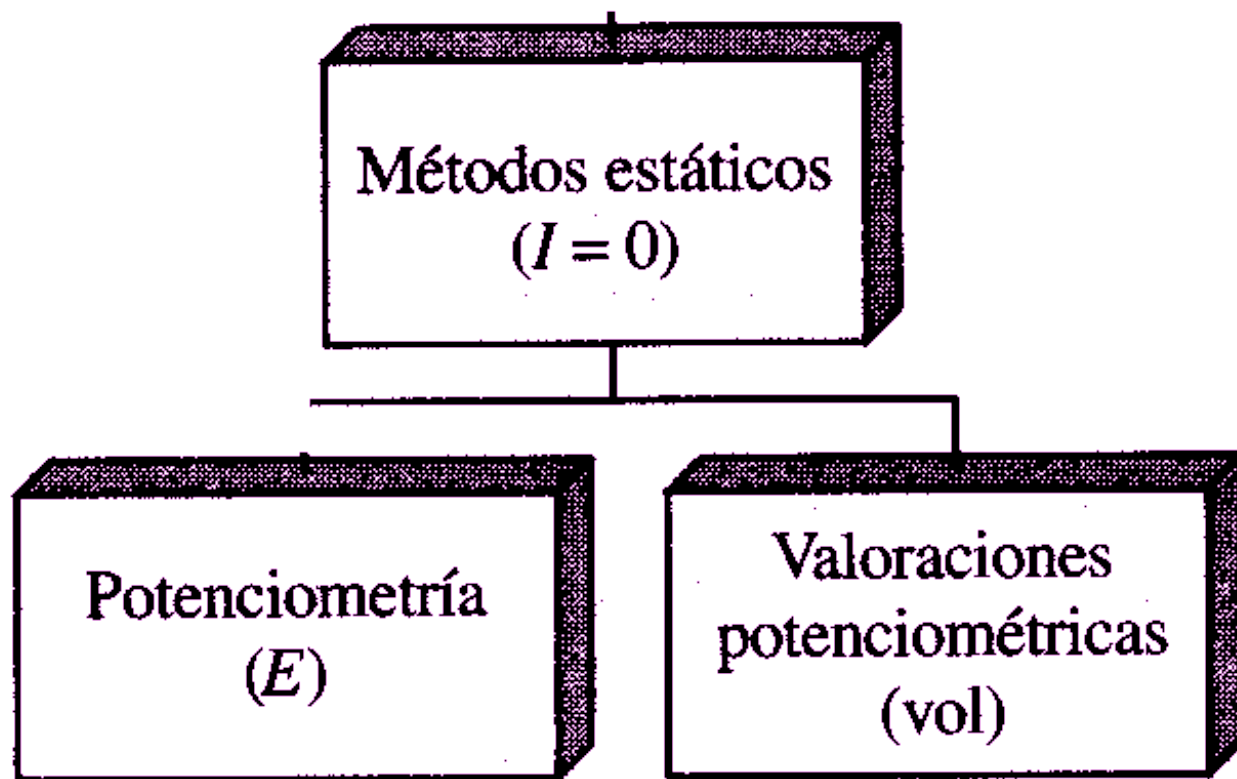
## **Determinaciones directas:**

1. Verificación de contenido iónico de una solución
2. Verificación del contenido o concentración salina
3. Verificación de pureza (ausencia de iones)

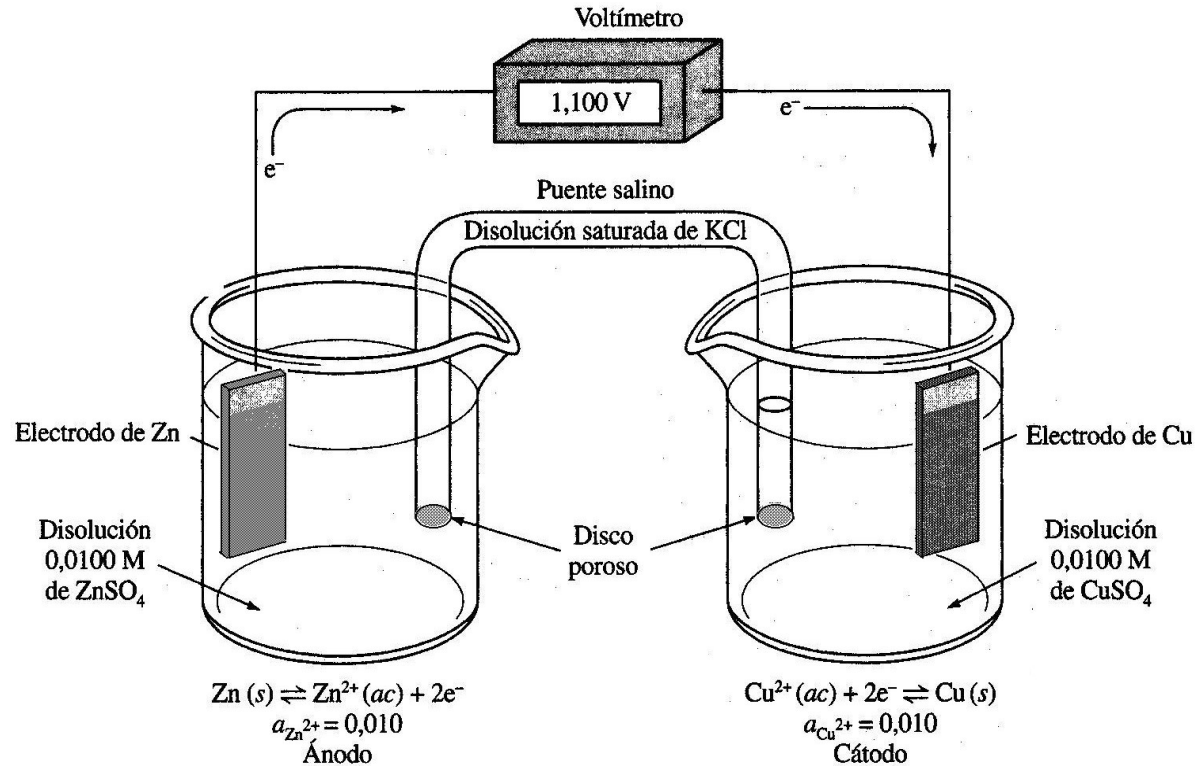
## **Valoraciones conductimétricas:**

Soluciones turbias o coloreadas





**Potenciometría:** Obtener información de la composición de una solución mediante determinación del potencial generado entre los electrodos



**El potencial de la celda está dado por:**

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_{\text{derecha}} - E_{\text{izquierda}} + E_j$$

La reacción es reversible si el cambio de energía libre es menor que cero:

$$\Delta G = -nF\Delta E \text{ y } \Delta G < 0$$



## Standard Potentials at 25°C

### POTENTIALS IN ELECTROCHEMICAL ORDER

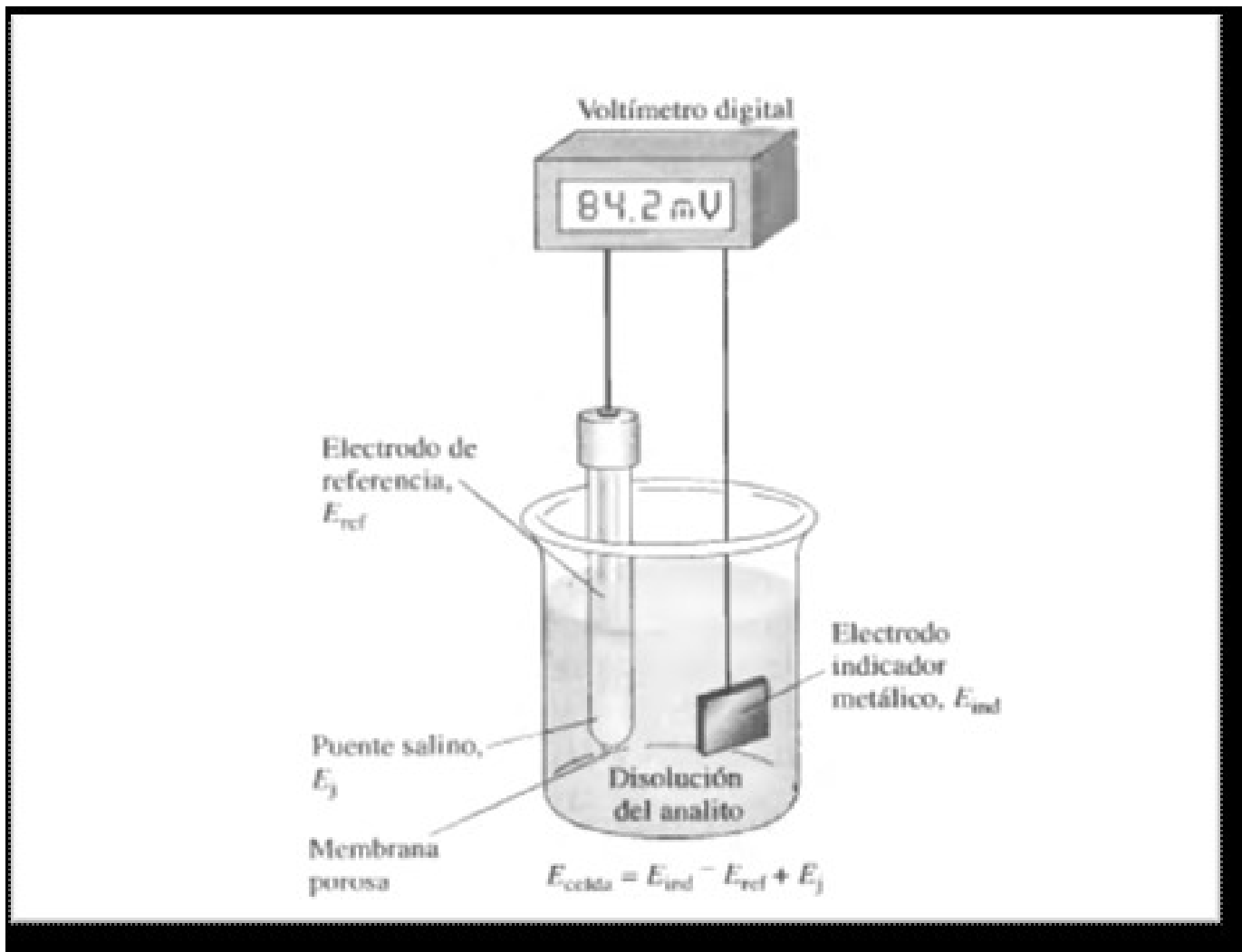
| Reduction half-reaction   | $E^\circ, V$ |
|---|--------------|
| <i>Strongly oxidizing</i>   |              |
| $\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$         | +3.0         |
| $\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$  | +2.87        |
| $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$                        | +2.07        |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$                                     | +2.05        |
| $\text{Ag}^2+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$   | +1.98        |
| $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$  | +1.81        |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                          | +1.78        |
| $\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$  | +1.69        |
| $\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$   | +1.67        |
| $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                    | +1.63        |
| $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$  | +1.62        |
| $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  | +1.61        |
| $2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                    | +1.60        |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$               | +1.51        |
| $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  | +1.51        |
| $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$  | +1.40        |
| $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$  | +1.36        |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | +1.33        |
| $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$                       | +1.24        |

### POTENTIALS IN ELECTROCHEMICAL ORDER

| Reduction half-reaction   | $E^\circ, V$ |
|---|--------------|
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                        | +1.23        |
| $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$     | +1.23        |
| $\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$    | +1.23        |
| $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$  | +1.20        |
| $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$  | +1.09        |
| $\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$  | +0.97        |
| $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$         | +0.96        |
| $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$                                    | +0.92        |
| $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$        | +0.89        |
| $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$         | +0.80        |
| $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$  | +0.80        |
| $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$   | +0.79        |
| $\text{AgF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$                                    | +0.78        |
| $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  | +0.77        |
| $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$        | +0.76        |
| $\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ | +0.60        |
| $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$                                     | +0.56        |
| $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$  | +0.54        |
| $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$  | +0.53        |
| $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  | +0.52        |

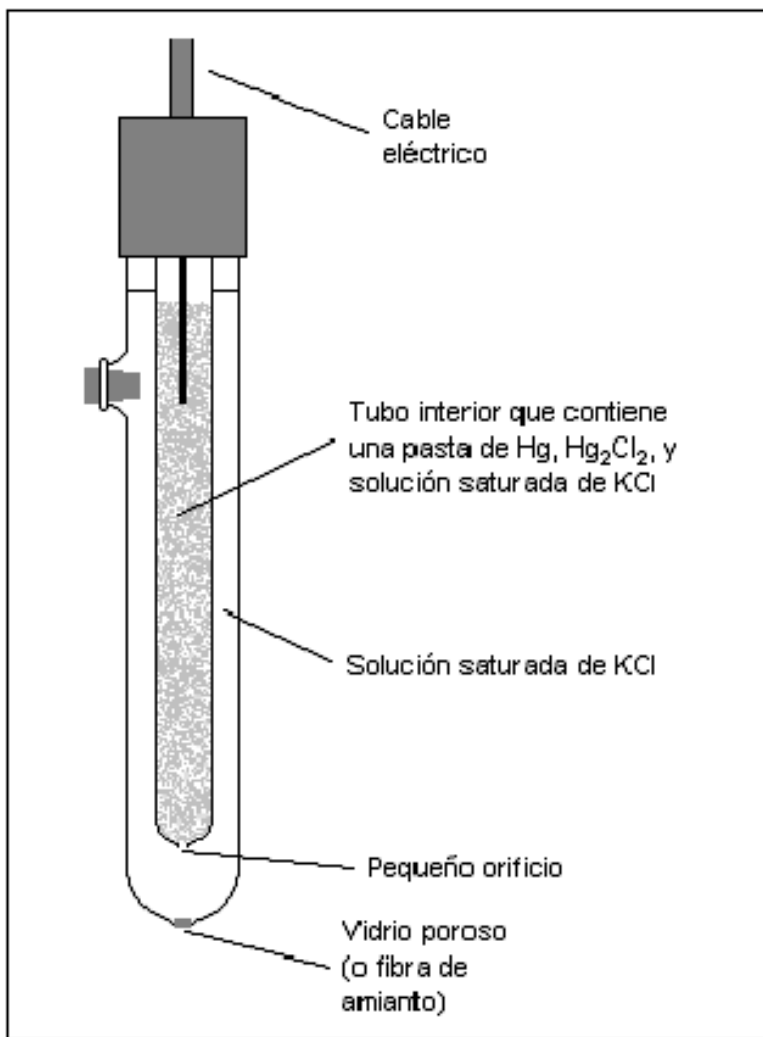
# Celda Electroquímica Potenciométrica

**Electrodo de referencia:** Es el electrodo contra el cual se medirá la diferencia de potencial respecto del **electrodo de trabajo (indicador)**.



# Electrodo de Referencia

**Calomel:**  $\parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (saturado),  $\text{KCl}$  (xM)  $\mid \text{Hg}$



El potencial de esta celda varía con la concentración del cloruro (xM) por lo que ésta cantidad debe especificarse al describir el electrodo.

| Nombre        | Conc. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ | Conc. KCl | Potencial Electrodo (V) |
|---------------|--------------------------------|-----------|-------------------------|
| Saturado      | Saturado                       | Saturado  | + 0,241                 |
| Normal        | Saturado                       | 1,0 M     | + 0,280                 |
| Décimo normal | Saturado                       | 0,1 M     | + 0,334                 |

*Potencial contra electrodo estándar de hidrógeno a 25 °C*

El electrodo saturado de calomel (SCE) es uno de los más utilizados por la facilidad de su preparación.

# Características de los Electrodo de Referencia

Debe poseer un potencial estable en el *tiempo*, frente a *cambios de temperatura*.

No debe ser alterado por el paso de pequeñas intensidades de corriente; es decir, debe ser *reversible* ante perturbaciones causadas por el sistema en estudio y *sin presentar histéresis*.

Debe ser de fácil *preparación y mantenimiento*, reproducibile y relativamente económico.

# El Electrodo Indicador

Junto con el **electrodo de referencia** se utiliza un **electrodo indicador** cuya respuesta depende de la concentración del analito.

Los electrodos indicadores para las medidas potenciométricas son de dos tipos fundamentales: *Metálicos y de membrana*. Estos últimos también se conocen como *electrodos específicos o selectivos a iones*.

El electrodo saturado de calomel (SCE) es uno de los más utilizados por la facilidad de su preparación.

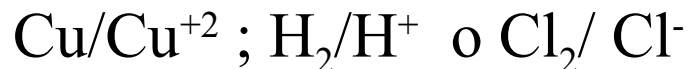
# Electrodos según su composición:

## Electrodos Indicadores Metálicos

### Electrodos De Primera Clase (Electrodos metal-ión metálico):

Un metal en contacto con sus cationes o un no metal en contacto con sus iones.

Se utilizan para la cuantificación del catión proveniente del metal con que está construido el electrodo. Varios metales por ejemplo plata, cobre, mercurio, plomo y cadmio presentan medias reacciones reversibles con sus iones y son adecuados para la construcción de electrodos de primera especie.



la ecuación de Nernst proporciona la relación entre el potencial del electrodo y la concentración del catión:

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left[ \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right] = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0,059}{2} \cdot \text{pCu}$$

# Electrodos según su composición:

## **Electrodos Indicadores Metálicos**

### **Electrodos De Primera Clase (continuación):**

Por el contrario, otros metales no son muy satisfactorios como electrodos indicadores porque tienden a desarrollar potenciales no reproducibles influidos por tensiones o deformaciones en su estructura cristalina o bien por el recubrimiento de óxido sobre su superficie.

Los metales de esta categoría comprenden hierro, níquel, cobalto, tungsteno y cromo.

### **Electrodo De Segunda Especie Para Aniones:**

Electrodo que responde en forma indirecta a los aniones que forman precipitados escasamente solubles o complejos con el catión del metal.

# Electrodos según su composición:

## Electrodos Indicadores Metálicos

### Electrodo De Segunda Especie:

*Metal* recubierto por una *sal o complejo poco soluble del metal*.

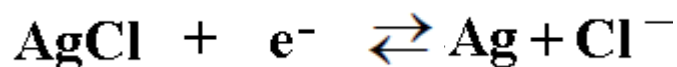
Responde en forma indirecta a los aniones comunes. Por ejemplo, el potencial de un electrodo de plata reflejará exactamente la concentración de ion yoduro en una solución que está saturada con yoduro de plata.



En estas condiciones, el funcionamiento del electrodo puede describirse por

$$E = E^0_{\text{AgI/Ag}} - 0,059 \cdot \log [\text{I}^-] = E^0_{\text{AgI/Ag}} + 0,059 \cdot \text{pI}$$

Otro electrodo de segundo orden importante es:



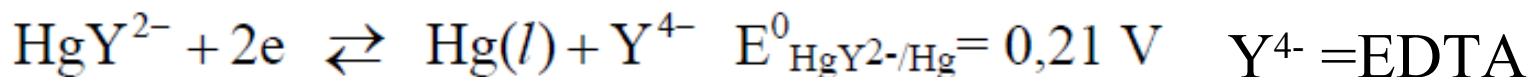


# Electrodos según su composición:

## Electrodos Indicadores Metálicos

### Electrodo De Segunda Especie:

*Metal* recubierto *complejo poco soluble del metal*.



Responde en forma indirecta al EDTA. El funcionamiento del electrodo puede describirse por

$$E = E^0_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

El complejo  $\text{HgY}^{2-}$  es muy estable ( $k_f = 6,3 \cdot 10^{21}$ ).

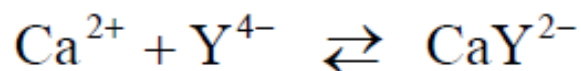
Para emplear este sistema de electrodos, es necesario introducir desde el principio una pequeña concentración de  $\text{HgY}^{2-}$  en la solución del analito. Este electrodo es muy útil para establecer el punto final en las titulaciones con EDTA.

# Electrodos según su composición:

## Electrodos Indicadores Metálicos

### Electrodo De tercera Especie:

Si se introduce una cantidad pequeña y constante de mercurio(II) en una solución que contiene iones calcio y EDTA, además del equilibrio mostrado anteriormente, tenemos



y

$$k_{f \text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

Despejando  $[\text{Y}^{4-}]$  y reemplazando en la ecuación de Nernst para  $\text{HgY}^{2-}$ , se obtiene

$$E = E^0_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{k_{f \text{CaY}^{2-}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HgY}^{2-}]}$$

# Electrodos según su composición:

## Electrodos Indicadores Metálicos

### Electrodo De tercera Especie:

Debido a que el ion calcio está en exceso en la solución y que la constante de formación es razonablemente grande,  $[\text{CaY}^{2-}]$  al igual que  $[\text{HgY}^{2-}]$  permanecerán aproximadamente constantes, y la ecuación anterior se reduce a

$$E = \text{constante} - \frac{0,059}{2} \cdot \text{pCa}$$

# Electrodos según su composición:

## Electrodos Indicadores Metálicos

### Indicadores para sistemas Redox:

Este tipo de electrodo (platino u oro) es inerte; el potencial que desarrolla depende únicamente del potencial del sistema redox de la solución en la que está sumergido.

Por ejemplo, el potencial en un electrodo de platino en una solución que contiene iones Ce(III) y Ce(IV) está dado por

$$E = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - 0,059 \cdot \log \left[ \frac{\text{Ce}^{3+}}{\text{Ce}^{4+}} \right]$$

# Electrodos Indicadores de Membrana

## Electrodos de membrana

El potencial de un *electrodo metálico* surge de la tendencia de una reacción química de oxidación/reducción a ocurrir en la superficie de un electrodo.

En los *electrodos de membrana*, el potencial observado es una clase de *potencial de unión* que se desarrolla a través de la membrana que separa a la solución del analito de una solución de referencia.

Los electrodos de membrana pueden clasificarse en base a la composición y estructura de la membrana en:

1. *Electrodos de membrana cristalina*
2. *Electrodos de membrana no-cristalina*

# Electrodos Indicadores de Membrana

## Electrodos de membrana cristalina

- a) Cristal simple (Ejemplo:  $\text{LaF}_3$  para determinar de  $\text{F}^-$ )
- b) Cristal policristalino o mezcla (Ejemplo:  $\text{Ag}_2\text{S}$  para determinar  $\text{S}^{2-}$  o  $\text{Ag}^+$ )

## Electrodos de membrana no-cristalina

- a) Vidrio (matriz rígida; ejemplo: vidrios al silicato para determinar  $\text{H}^+$  y cationes monovalentes como  $\text{Na}^+$ )
- b) Líquida (Ejemplo: intercambiadores de iones líquidos para determinar  $\text{Ca}^{2+}$  y transportadores neutros para  $\text{K}^+$ )
- c) Líquido inmovilizado en polímero rígido (Ejemplo: matriz de PVC para determinar  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )

# *Membranas Selectivas a Ion*

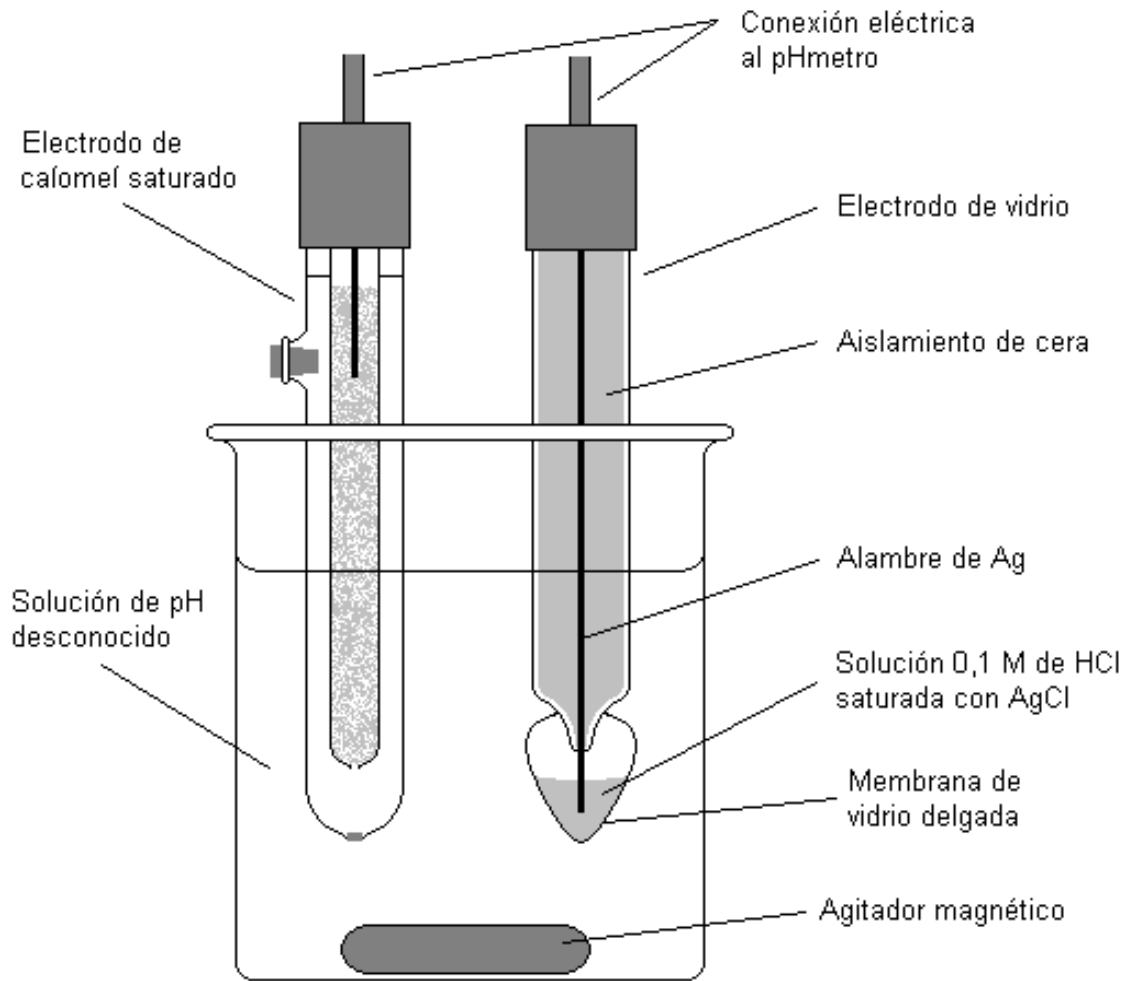
## *Propiedades*

**Solubilidad mínima.** La solubilidad en soluciones del analito (generalmente acuosa) se aproxime a cero. Para esto se construyen membranas de moléculas largas o agregados moleculares tales como vidrios de sílice o resinas poliméricas y compuestos inorgánicos iónicos de baja solubilidad, tales como los haluros de plata.

**Conductividad eléctrica.** Una membrana debe exhibir alguna conductividad eléctrica aunque sea pequeña. Generalmente, esta conducción toma la forma de migración de iones de una sola carga dentro de la membrana.

**Reactividad selectiva con el analito.** La membrana o alguna especie contenida dentro de la matriz de la membrana debe ser capaz de la unión selectiva al ion analito; existen tres tipos de unión: intercambio de iones, cristalización y complejamiento.

# *El Electrodo de Membrana de Vidrio*



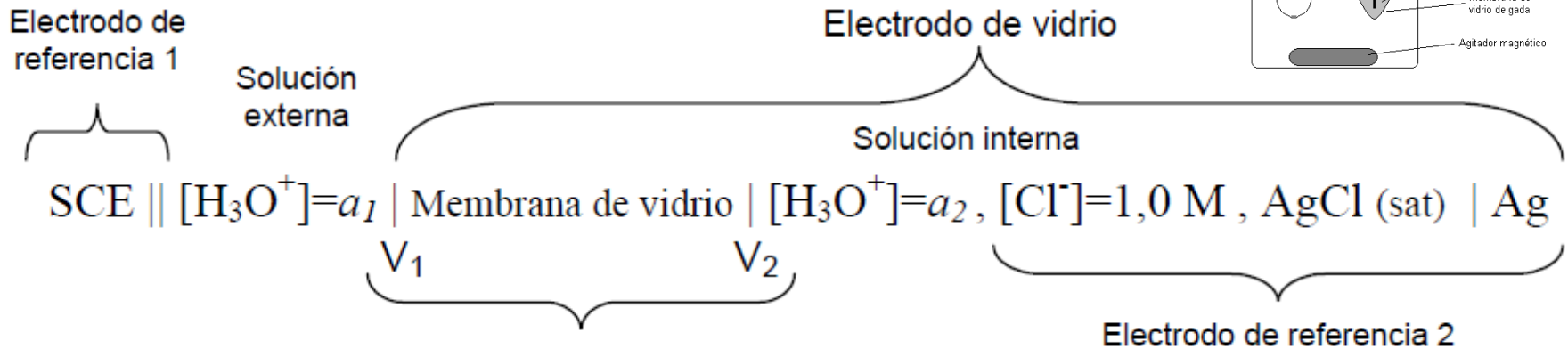
La celda contiene *dos* electrodos de referencia, cada uno con un potencial constante e *independiente del pH*

Es la *delgada membrana de vidrio* la que responde a los cambios de pH.



# El Electrodo de Membrana de Vidrio

El esquema de la celda es el siguiente:



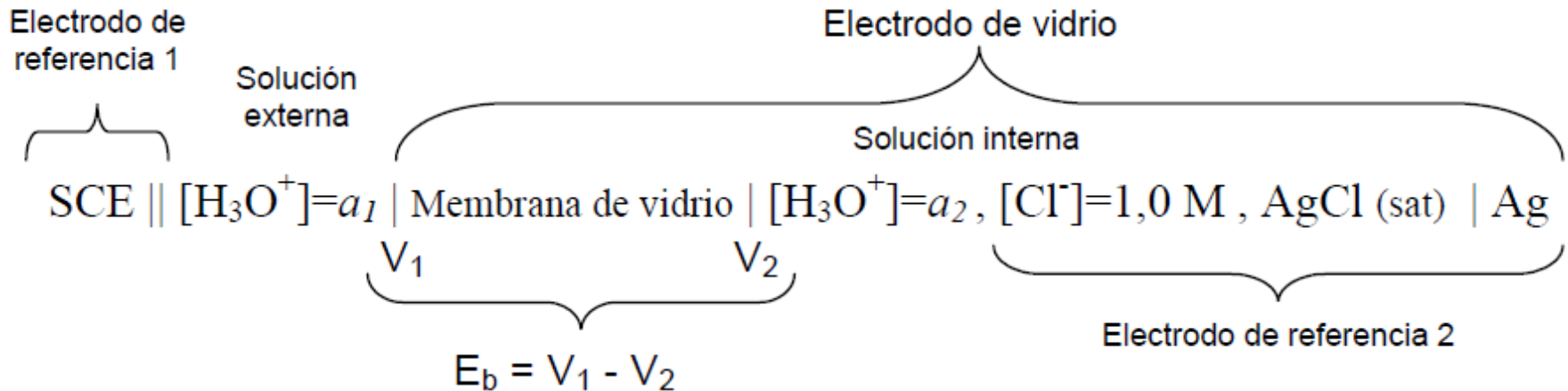
$$E_b = V_1 - V_2$$

$$\Delta E = (E_{Ag/AgCl} + V_2) - (E_{SCE} + E_j + V_1) + E_a$$

$$\Delta E = ((E_{Ag/AgCl} - E_{SCE}) + E_j + E_a) + (V_2 - V_1)$$

$$\Delta E = A + (V_2 - V_1) = A + 0.059 \log \frac{a_2}{a_1}$$

# *El Electrodo de Membrana de Vidrio*



$$\Delta E = A + (V_2 - V_1) = A + 0.059 \log \frac{a_2}{a_1}$$

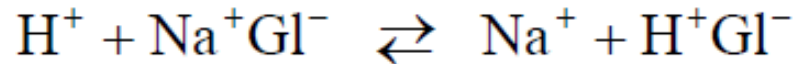
Como  $a_2$  es constante; entonces:  $0.059 \log a_2 = \text{Constante}$

Con lo cual

$$\Delta E = B + 0.059 \log \frac{1}{a_1} = B + 0.059 pH$$

# *El Electrodo de Membrana de Vidrio*

La hidratación de una membrana de vidrio sensible al pH va acompañada de la reacción en la que los cationes del vidrio son cambiados por protones de la solución.



El proceso de intercambio afecta a cationes de una sola carga casi exclusivamente, ya que los cationes divalentes y trivalentes de la estructura del silicato están enlazados mucho más fuertemente.

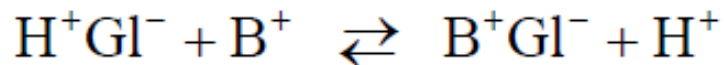
La constante de equilibrio para este proceso favorece la incorporación de iones hidrógeno en la trama del silicato; una membrana bien remojada consistirá por lo general en una capa de gel de ácido silícico, cuyo espesor es de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mm.

# *El Electrodo de Membrana de Vidrio*

## **Error Alcalino**

En soluciones que contienen concentraciones de hidrógeno muy bajas ( $\text{pH} \geq 9$ ).

El error alcalino puede explicarse satisfactoriamente suponiendo un equilibrio de intercambio entre los iones de hidrógeno de la superficie del vidrio y los cationes de la solución.



## **Error Ácido**

Error de signo opuesto al error alcalino en soluciones de pH menor de aproximadamente 0,5. La magnitud del error depende de una variedad de factores y generalmente no es muy reproducible. Las causas del error ácido no se comprenden bien.

# *Usos Generales de la potenciometría*

## *Usos Generales*

- Determinación cuantitativa selectiva de muchos iones inorgánicos y orgánicos en solución
- Determinación de iones en un estado de oxidación específico dentro de una muestra
- Determinación de constantes de estabilidad de complejos
- Determinación de velocidades y mecanismos de reacción
- Determinación cuantitativa de gases ácidos y básicos
- Determinación cuantitativa de productos de reacción enzimáticos

# *Características de la potenciometría*

## *Aplicaciones*

- Análisis de iones de procesos industriales en estanco y continuos
- Determinación de monitoreo continuo de la calidad de aire y gases contaminantes
- Determinación de electrolitos en fluidos fisiológicos para análisis clínicos
- Desarrollo de biosensores basados en enzimas inmovilizadas y electrodos
- Determinación de iones constituyentes en muestras de agricultura, medio ambiente y farmacia
- Determinación de pH
- Determinación del punto final en titulaciones de ácidos, bases y redox

# *Características de la potenciometría*

## *Muestras*

### *Estado*

Se pueden analizar fácilmente la mayoría de las muestras líquidas y gaseosas. Las muestras sólidas se pueden analizar si es posible prepararlas en forma de solución

### *Cantidad*

Los límites de detección son de aproximadamente  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  M para electrodos convencionales. Para sensores de gas, los límites de detección varían entre 0,01 y 5 ppm.

### *Preparación*

Se requiere poca preparación para muestras líquidas y gaseosas. Las muestras sólidas se deben preparar en solución. Los sólidos orgánicos que no se disuelven fácilmente (tales como alimentos, vegetales y productos farmacéuticos) se deben calcinar primero, y luego extraer los iones empleando un solvente adecuado.

# *Características de la potenciometría*

## *Tiempo del Análisis*

El tiempo requerido para el análisis varía según el electrodo usado, el analito determinado y la concentración del mismo.

Los tiempos típicos de análisis de muestras sin incluir el tiempo de calibración, varían de 5 a 60 segundos.

## *Sensibilidad*

Generalmente se requiere una concentración de analito mayor que  $10^{-6}$  M para la mayoría de las determinaciones potenciométricas.



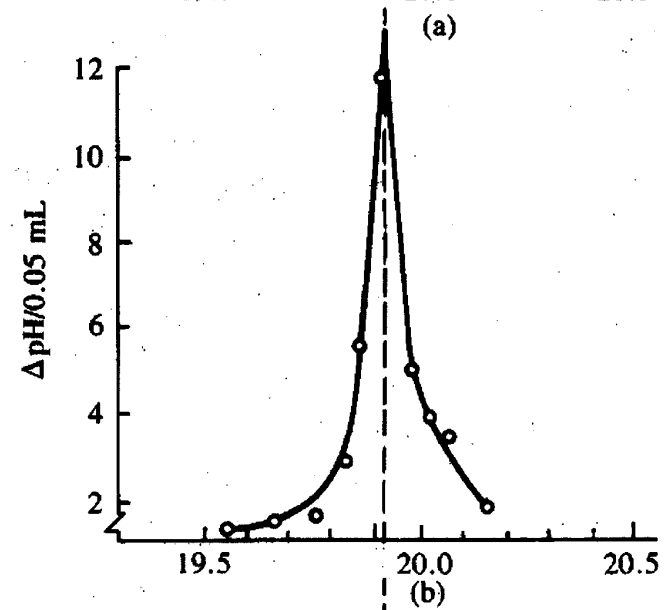
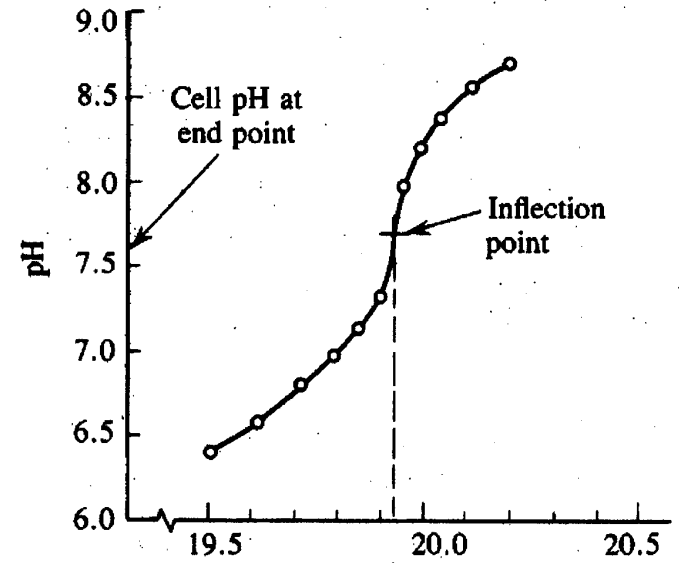
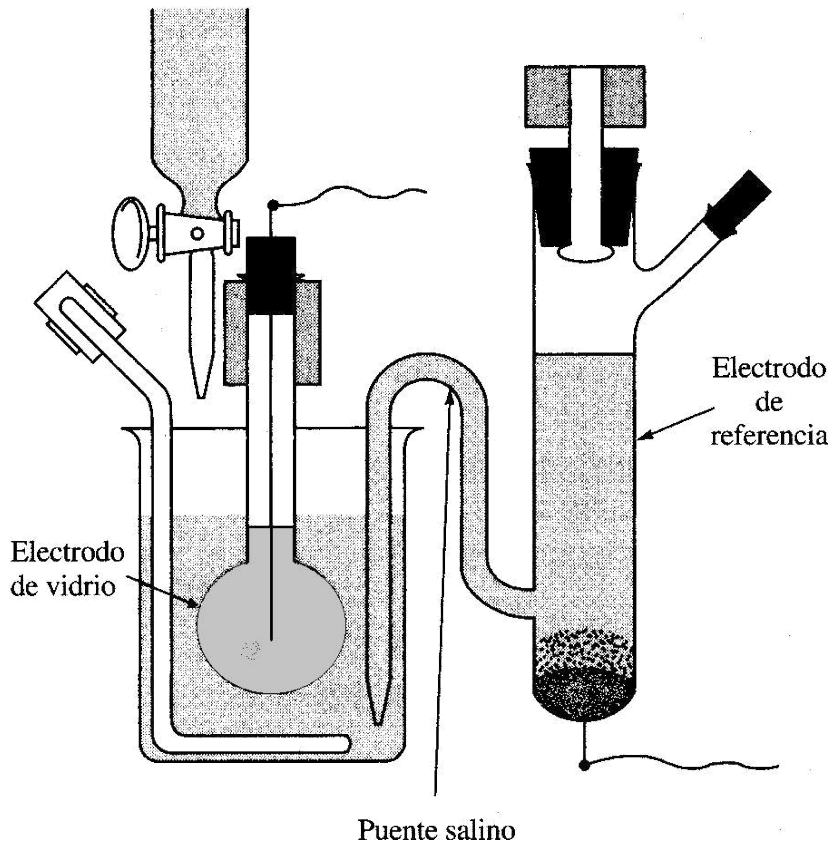
# *Características de la potenciometría*

## *Limitaciones Generales*

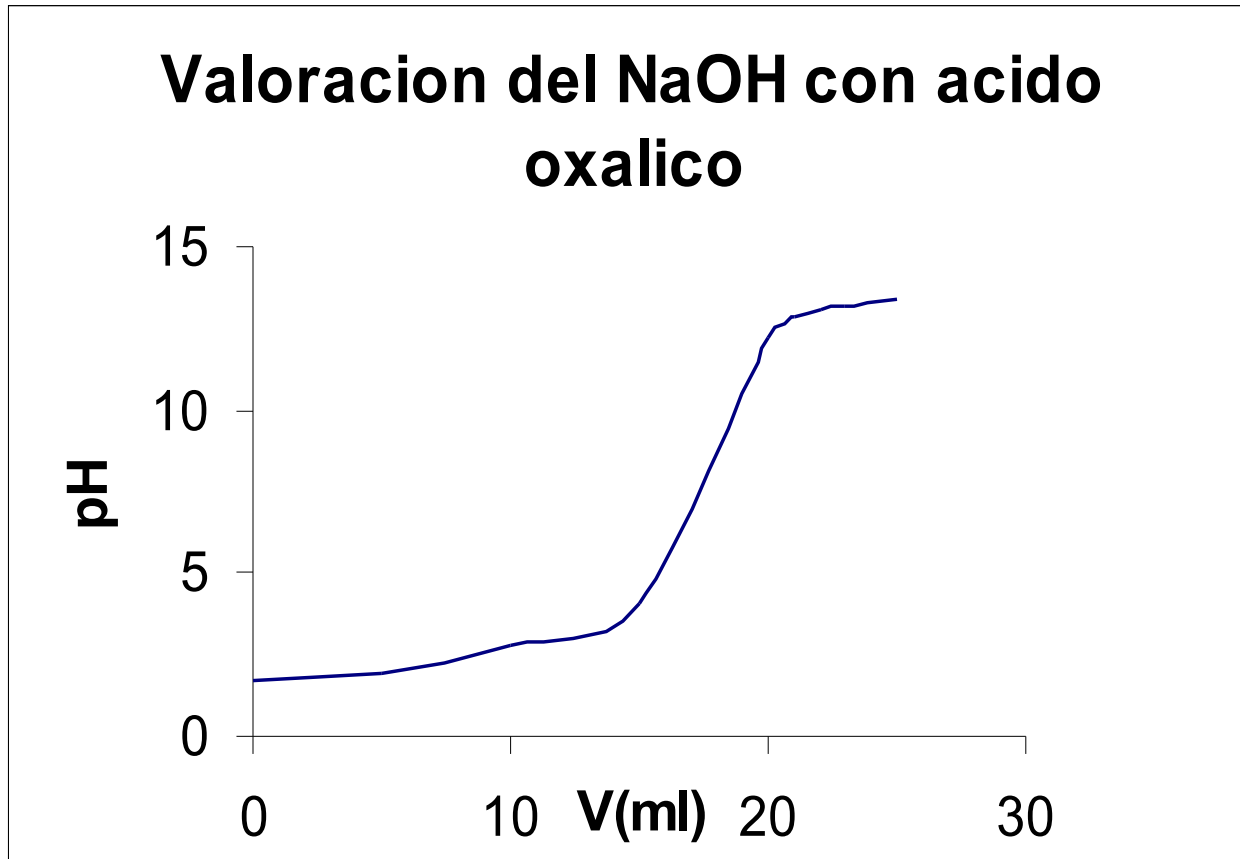
- Hay muchos iones para los cuales no existe un electrodo selectivo
- La mayoría de los electrodos requiere calibración frecuente para usar en análisis cuantitativo preciso
- Se requiere a menudo una muestra regulada para evitar la interferencia  $\text{OH}^- / \text{H}^+$
- Se deben tener en cuenta los efectos de la matriz (esto es, diferencias en fuerzas iónicas, electrolitos presentes en la muestra y su influencia sobre el potencial de unión y la presencia de especies que pueden arruinar la superficie activa del electrodo)

# Titulaciones potenciométricas

El potencial del electrodo indicador es determinado como función de un volumen de titulante añadido.

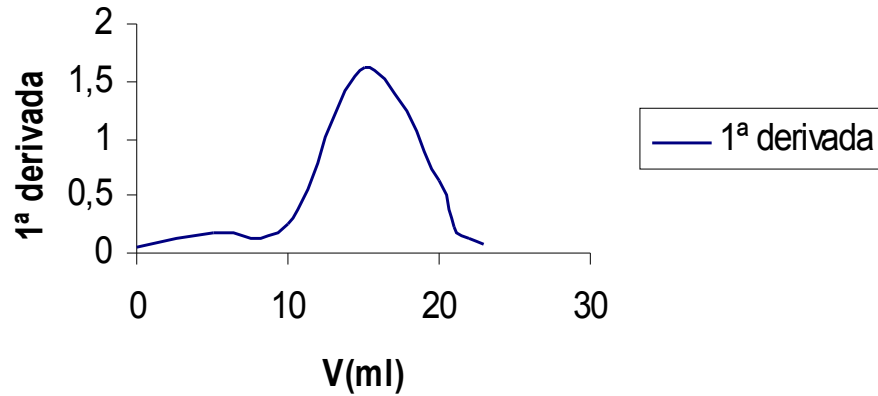


# Ejemplos de Titulaciones potenciométricas

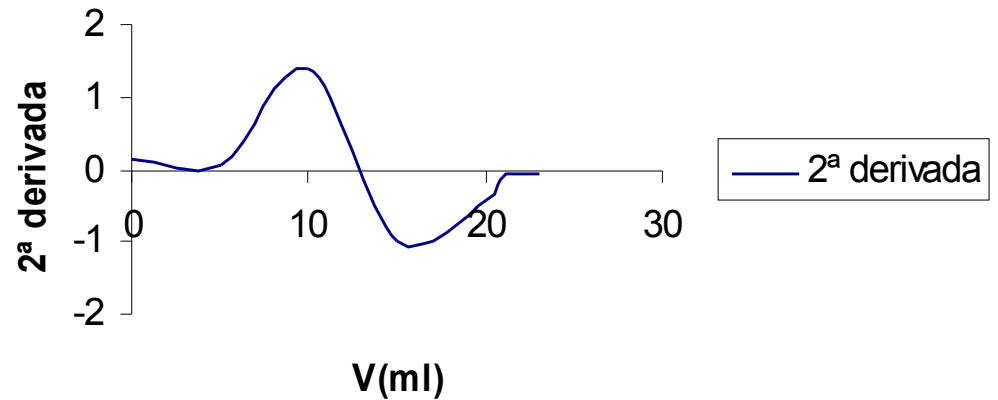


# Ejemplos de Titulaciones potenciométricas

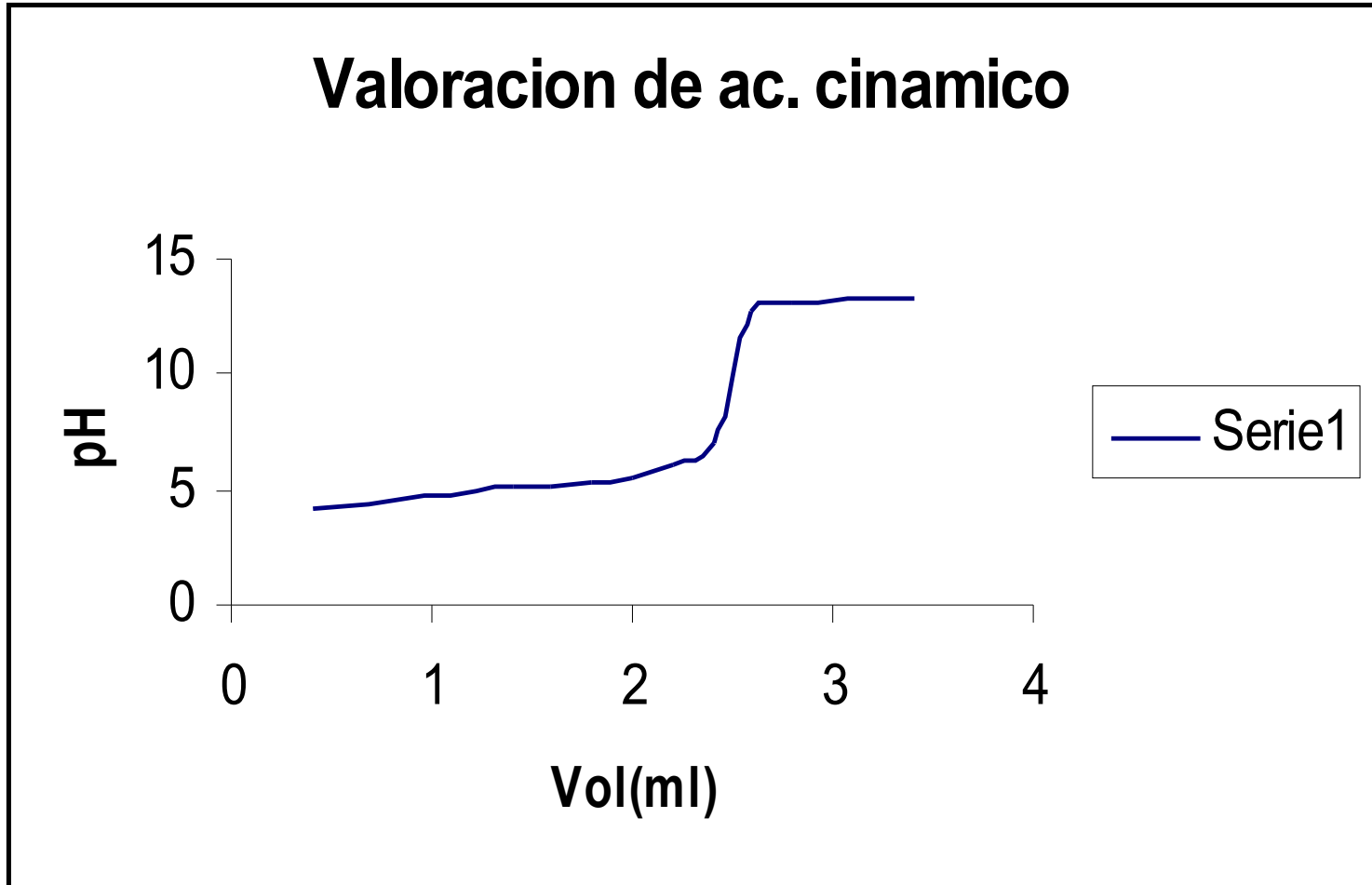
grafica3 1ª derivada



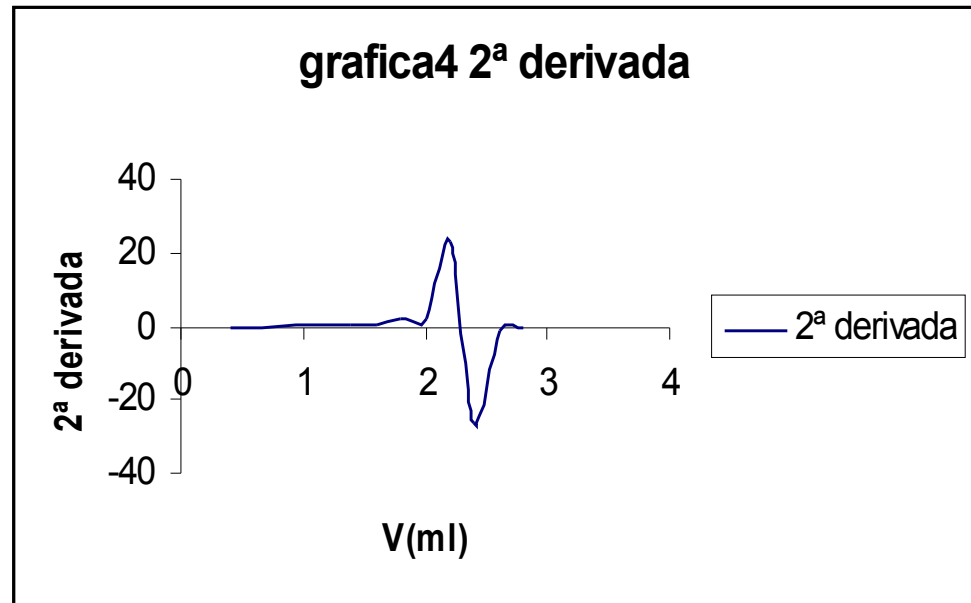
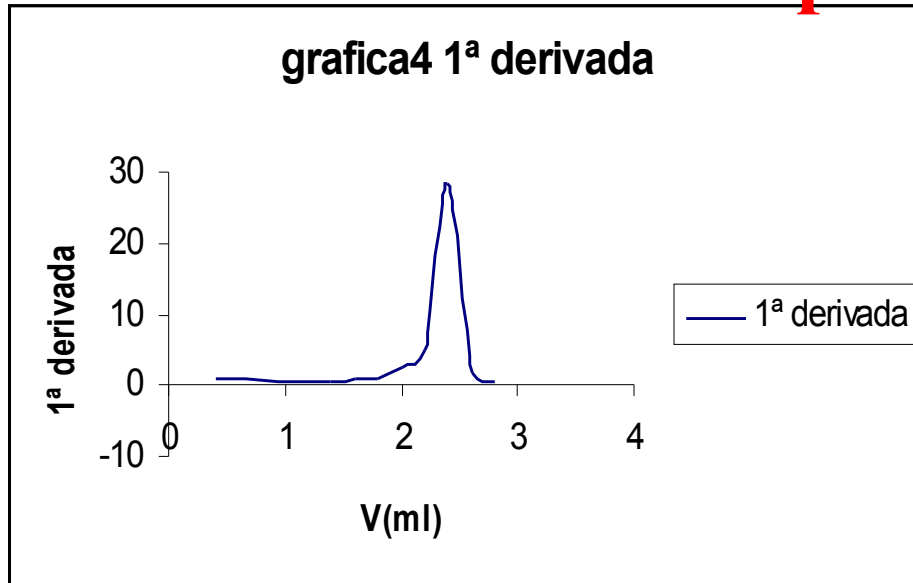
grafica3 2ª derivada



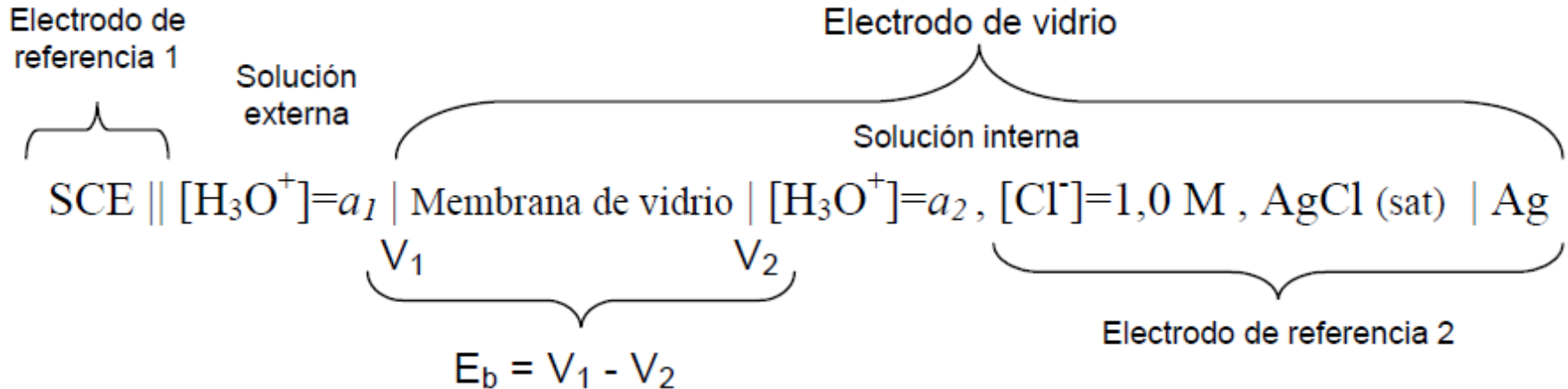
# Ejemplos de Titulaciones potenciométricas



# Ejemplos de Titulaciones potenciométricas



## Ejercicio 5



La relación entre el E de celda y el pH está dado por

$$\Delta E = B - \frac{RT}{nF} \ln[H^+] = B - 0.0591 \log[H^+]$$

$$\Rightarrow \Delta E = B + 0.0591 pH$$

¿Cuál es el error % relativo si la incertidumbre de la medida potenciométrica es de 1 mV?

## *Solución al Ejercicio 5*

La relación entre el E de celda y el pH está dado por

$$\Delta E = B + 0.0591pH$$

Cualquiera que sea la magnitud de la medida será  $\Delta E \pm 1 \text{ mV}$

$$\Rightarrow \frac{(\Delta E - B) \pm 1}{59.1} = pH'$$

$$\therefore pH - pH' = \frac{\Delta E - B}{59.1} - \frac{(\Delta E - B) \pm 1}{59.1}$$

Reordenando y cancelando términos  $\therefore \Delta pH = \frac{1}{59.1} = 0.01692$

Esto es una variación de 0.01692 por unidad de pH.

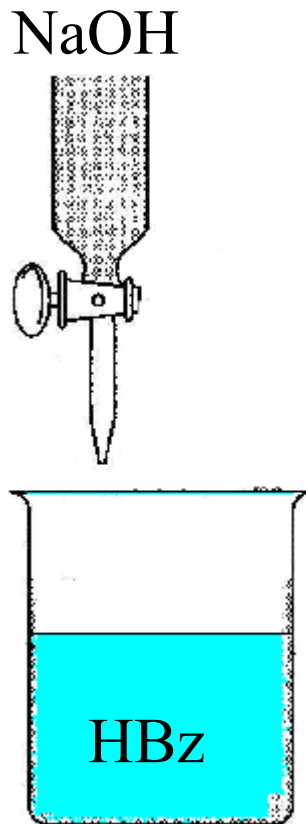
En consecuencia, el error relativo será:

$$\frac{|1 - 0.01692|}{1} \times 100 = 3.83\%$$



# *Ejercicio 1*

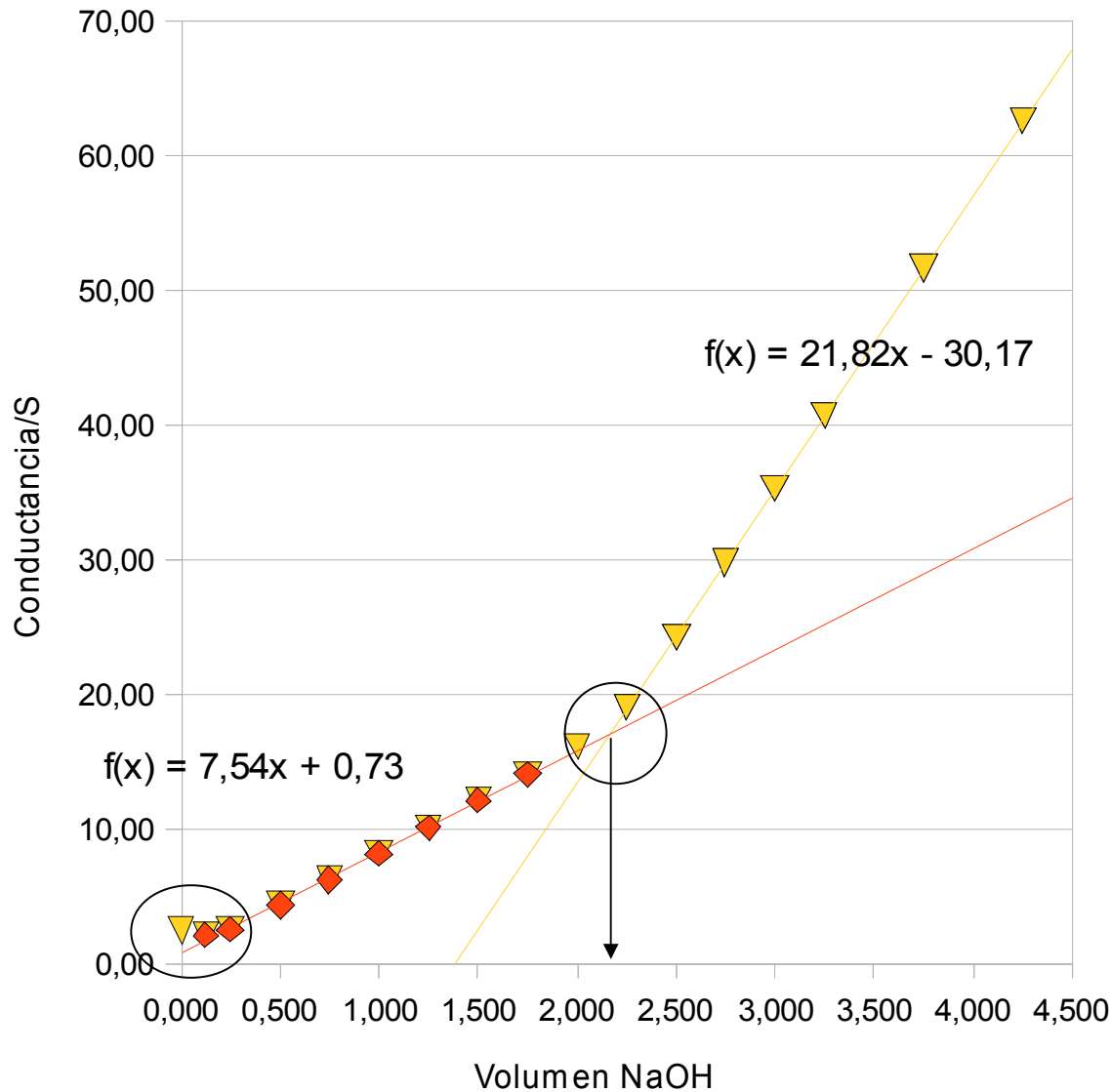
Titulación de ácido benzoico (50 mL) on NaOH 0.93 M



| Volumen /mL | K/S   |
|-------------|-------|
| 0,000       | 2,42  |
| 0,125       | 2,09  |
| 0,250       | 2,53  |
| 0,500       | 4,29  |
| 0,750       | 6,16  |
| 1,000       | 8,14  |
| 1,250       | 10,12 |
| 1,500       | 12,10 |
| 1,750       | 14,08 |
| 2,000       | 16,17 |
| 2,250       | 19,03 |
| 2,500       | 24,31 |
| 2,750       | 29,81 |
| 3,000       | 35,31 |
| 3,250       | 40,70 |
| 3,750       | 51,70 |
| 4,250       | 62,59 |

Grafique y determine el punto final y la concentración del ácido

# Ejercicio 1



En el gráfico se pueden observar claramente dos zonas de quiebre.

- ◆ Recta 1
- Regresión lineal para Recta 1
- ▼ Recta 2
- Regresión lineal para Recta 2
- ▼ Curva titulación

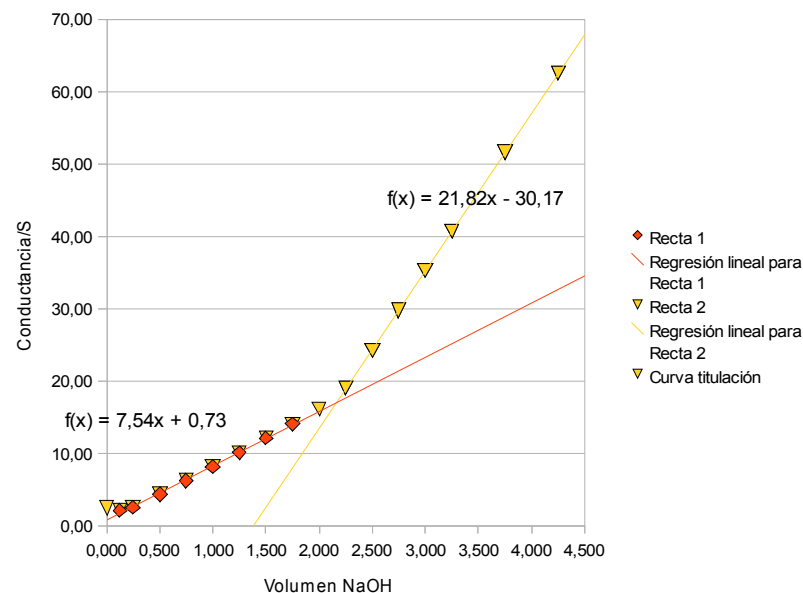
# Ejercicio 1

Entre los puntos de quiebre se pueden vislumbrar dos rectas bien definidas; estas se corresponden claramente con los procesos antes y después del punto de equivalencia.

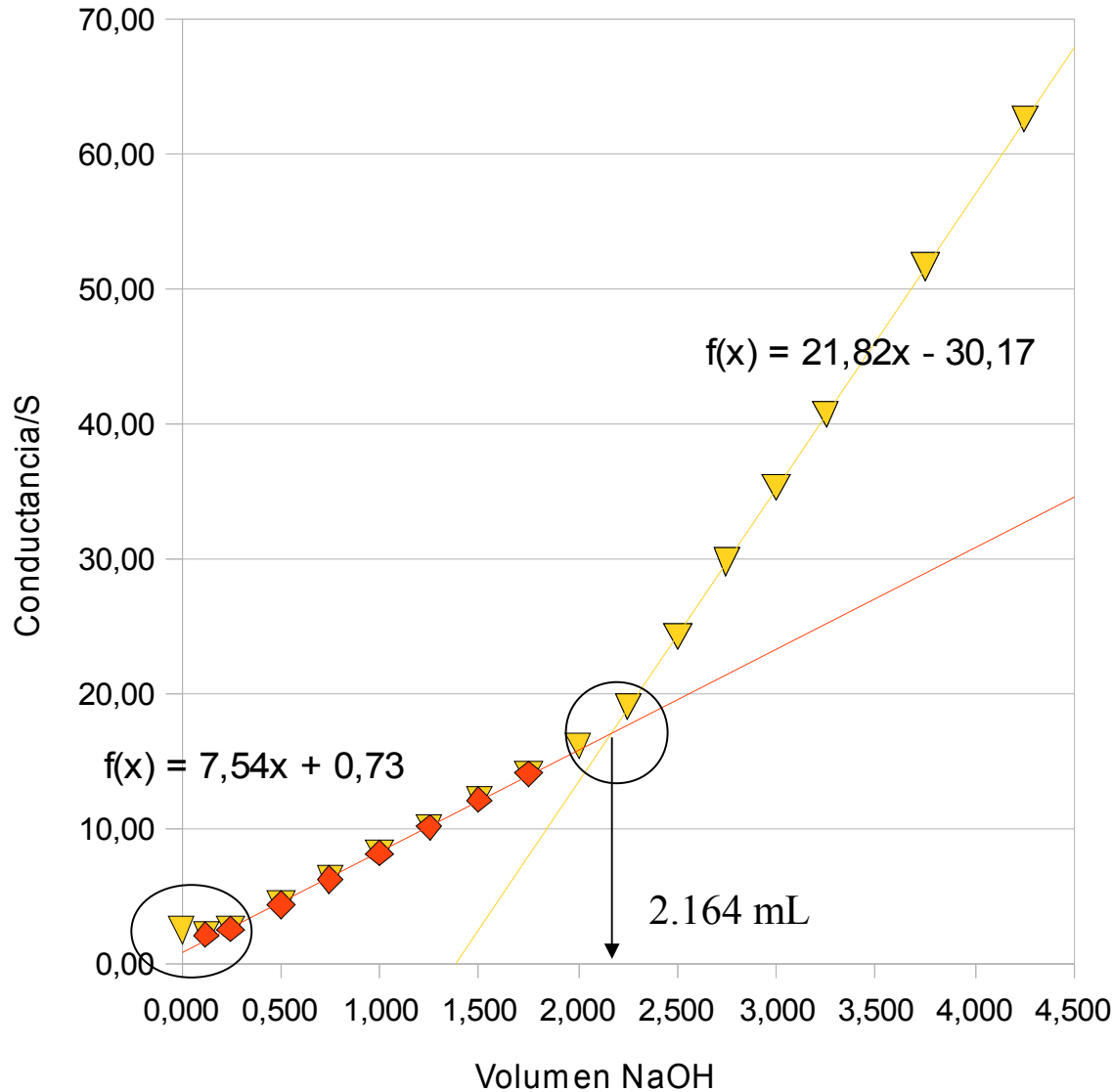
La zona correspondiente a las primeras adiciones de NaOH es característica del consumo de H<sup>+</sup> libre proveniente del ácido débil.

El punto de equivalencia puede ser determinado empleando las ecuaciones de las dos rectas:

$$\left. \begin{array}{l} Y = 7,54x + 0,73 \\ Y = 21,82x - 30,17 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 7,54x + 0,73 = 21,82x - 30,17 \\ x = \frac{(0,73 + 30,17)}{(21,82 - 7,54)} = -\frac{30,9}{14,28} = 2,164 \end{array}$$



# Ejercicio 1



En el gráfico se pueden observar claramente dos zonas de quiebre.

- ◆ Recta 1
- Regresión lineal para Recta 1
- ▼ Recta 2
- Regresión lineal para Recta 2
- ▼ Curva titulación

## *Ejercicio 2*

En una solución que contiene más de una especie electroactiva (analitos), cada uno de las especies aportan a la ecuación de Nernst de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta E = const + \frac{RT}{nF} \ln(a_i + \sum k_{ij} a_j^{n/z})$$

Donde:  $a_i$  es la actividad del analito de interés;  $a_j$ , representa la actividad de las otras especies de carga  $z$ ; y  $k_{ij}$ , representa el coeficiente de selectividad.

El calcio presente en el agua de mar tiene una concentración cercana a 400 ppm, y el magnesio cerca de 1500 ppm. ¿Cuál es el error que introduce el  $Mg^{2+}$  si la selectividad del ESI- $Ca^{2+}$  es de 0.015 hacia  $Mg^{2+}$ . Asumir que el coeficiente de actividad es igual a 1 para ambos iones.

## Ejercicio 2

Nuevamente, el error absoluto es

$$\Delta E = \cancel{B} + \frac{RT}{nF} \ln(a_{Ca^{2+}} + \sum k_{Mg^{2+}} a_{Mg^{2+}}^{2/2+}) - \left[ \cancel{B} + \frac{RT}{nF} \ln(a_{Ca^{2+}}) \right]$$

De forma tal que 
$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \left[ \ln(a_{Ca^{2+}} + \sum k_{Mg^{2+}} a_{Mg^{2+}}) - \ln(a_{Ca^{2+}}) \right]$$

Sustituyendo por los valores numéricos *Nota: 1 ppm = 1mg/litro*

$$\Delta E = \frac{0.0591}{n} \left[ \log\left(\frac{400}{40.1} + 0.015\left(\frac{1500}{24.4}\right)\right) - \log\left(\frac{400}{40.1}\right) \right]$$

En consecuencia 
$$\Delta E = \frac{0.0591}{n} \left[ \log(9,98) + 0.015(61,5) - \log(9,98) \right]$$

$$\Delta E = \frac{0.0591}{2} [1,04 - 0,999] = 1.21 \times 10^{-3} V$$

## *Ejercicio 2*

La magnitud del potencial se puede obtener de una medida directa a partir de una solución de concentración similar (400 ppm en  $\text{Ca}^{2+}$ ) o se puede determinar el valor de la constante B mediante la preparación de una curva de calibrado  $E$  vs  $\log[\text{Ca}^{2+}]$ . Obtenido cualesquiera de estos dos datos, se puede calcular el error relativo.

Es de destacar que el error dependerá tanto del número de electrones involucrados en el equilibrio como del potencial generado por el electrodo selectivo a iones y el ión correspondiente

$$\text{Para } E = 200 \quad \frac{\Delta E}{E} \times 100 = \frac{1.21 \times 10^{-3}}{0.200} \times 100 = 0,605\%$$

$$\text{Para } E = 100 \quad \frac{\Delta E}{E} \times 100 = \frac{1.21 \times 10^{-3}}{0.100} \times 100 = 1,21\%$$

## *Ejercicio 3*

250 g de pasta dental fueron hervidos en algunos mL agua desionizada y enrazados a 100 mL. El potencial medido con un electrodo selectivo a iones fluoruro (ESI-F-) a una alícuota de 25 mL de tal solución fue de 0.0887 V. Seguidamente, se agregó 0.1 mL de una solución estándar de NaF  $2,5 \times 10^{-3}$  M y se midió nuevamente el potencial, resultando -0,1126 V.

¿Cuál es el porcentaje en peso de F- en la pasta dental?



## Ejercicio 3

La respuesta del ESI-F<sup>-</sup> está dada por la siguiente ecuación:

$$\text{LaF}_{3(s)} / \text{F}^- \Rightarrow E = E_{ref} - \frac{RT}{F} \ln(a_F)$$

Si escribimos  $a_F$  para denotar la actividad de fluor en la solución inicial y  $a'_F$  para denotar la actividad aportada por la adición de la solución de NaF; podemos escribir

$$-0.0887 = E_{ref} - \frac{RT}{F} \ln(a_F) \quad -0.1126 = E_{ref} - \frac{RT}{F} \ln(a_F + a'_F)$$

Restando y reorganizando estas ecuaciones obtenemos:

$$0.02385 \left( \frac{F}{RT} \right) = 0,4036 = \log \frac{(a_F + a'_F)}{(a_F)}$$

De donde obtenemos:

$$10^{0,4036} = 2,533 = \frac{(a_F + a'_F)}{(a_F)}$$

### *Ejercicio 3*

Reordenando  $2,533(a_F) - (a_F) = (a'_F)$  Y  $(a_F) = \frac{(a'_F)}{(2,533 - 1)}$

Recordando que se adicionó 0,1 mL de una solución de NaF  $2,5 \times 10^{-3}$  M a 25 mL de la solución original y asumiendo que la actividad = concentración molar; tenemos:

$$(C'_F) = \frac{2.5 \times 10^{-3} \times 0.1}{25} = 1.000 \times 10^{-5}$$

Introduciendo este resultado en la ecuación anterior

$$(a_F) = \frac{1.000 \times 10^{-5}}{(2,533 - 1)} = 6.525 \times 10^{-6}$$

Lo cual corresponde a  $(6.525 \times 10^{-6} \frac{\text{moles}}{\text{Litro}}) 0.1 \text{ Litro} = 6.523 \times 10^{-7}$

$$\text{masa}_F (\text{g}) = 6.523 \times 10^{-7} \text{ mol} (18,998 \text{ g / mol}) = 1.240 \times 10^{-5}$$

Es decir,  $1.240 \times 10^{-5}$  g en 0.250 g de pasta;

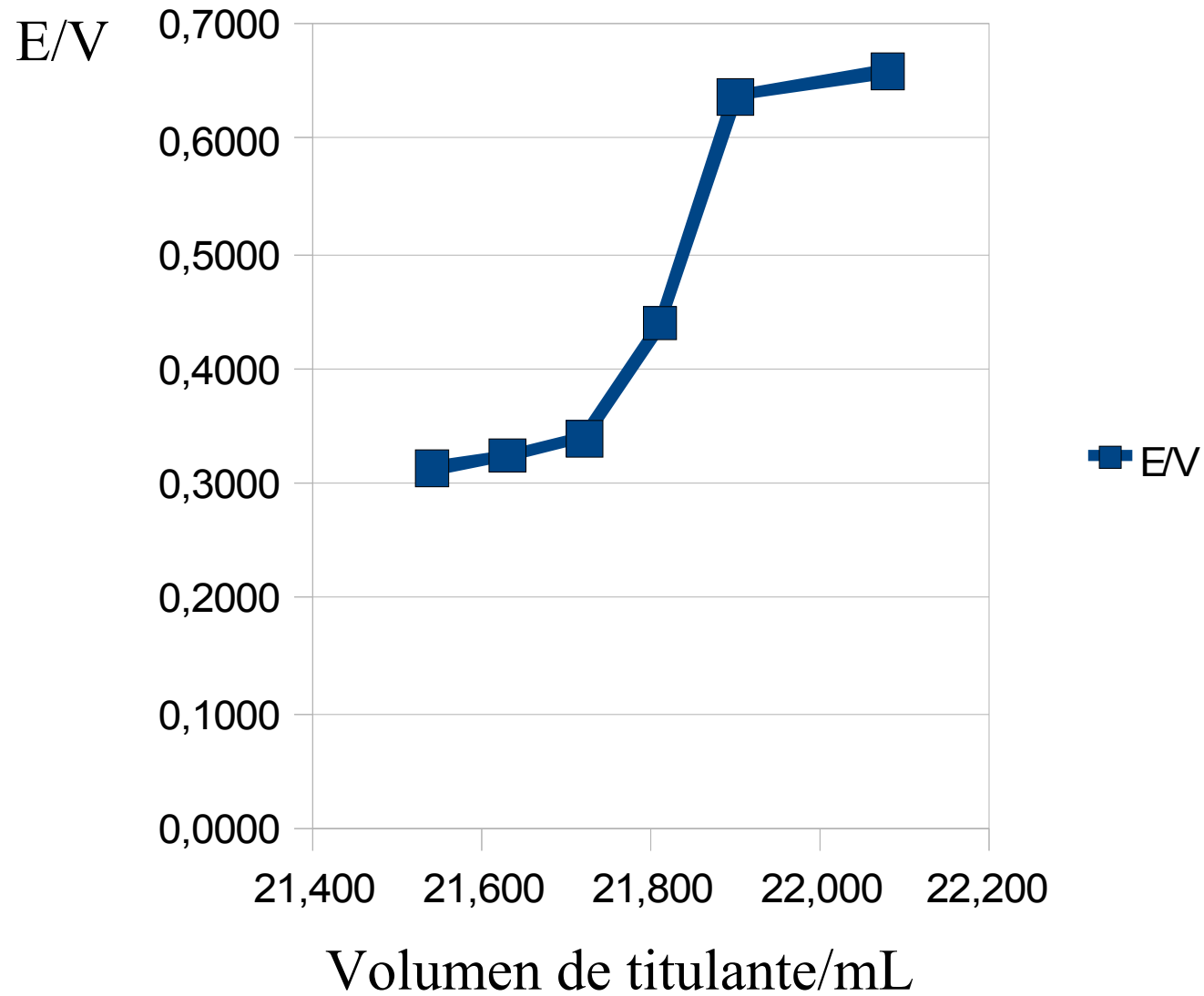
$$\% \text{Peso}(F^-) = \frac{1.240 \times 10^{-5}}{0.250} \times 100 = 0.004959\%$$

## *Ejercicio 4*

Los siguientes datos corresponden a una titulación potenciométrica:

| Volumen/<br>mL | E/V    |  |
|----------------|--------|--|
| 21,540         | 0,3135 | Efectúe el grafico y determine el punto final. |
| 21,630         | 0,3243 | E vs V.  |
| 21,720         | 0,3396 | $\Delta E$ vs $V_{\text{medio}}$               |
| 21,810         | 0,4395 | $\Delta(\Delta E)$ vs $V_{\text{medio}^2}$     |
| 21,900         | 0,6375 |  |
| 21,080         | 0,6591 |  |

# *Ejercicio 4*



## *Ejercicio 4*

### Tratamiento de datos

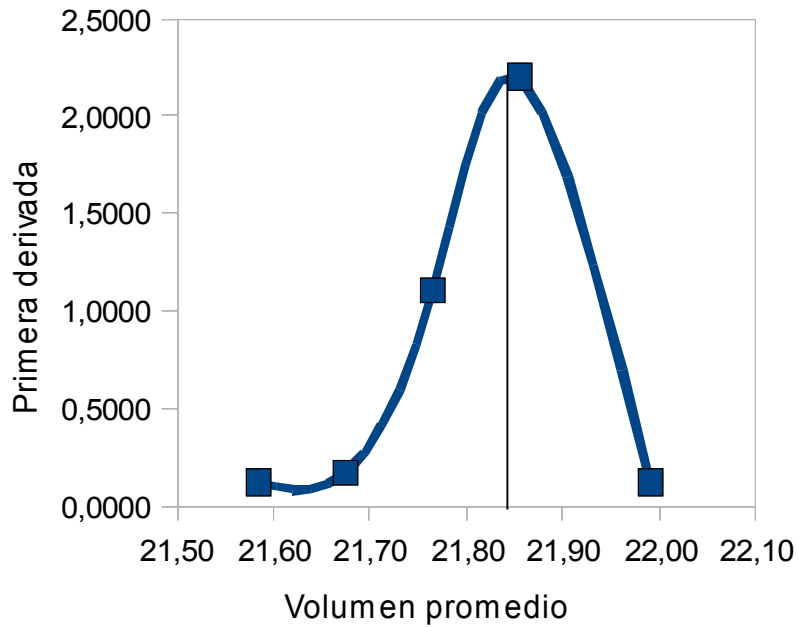
| V/mL  | E/V    | $\Delta E$ | $\Delta V$ | $\Delta E/\Delta V$ | $V_{m1}$ | $\Delta^2 E$ | $\Delta V^2$ | $V_{m2}$ |
|-------|--------|------------|------------|---------------------|----------|--------------|--------------|----------|
| 21,54 | 0,3135 | 0,0108     | 0,0900     | 0,1200              | 21,59    | 0,0045       | 0,0000       | 21,63    |
| 21,63 | 0,3243 | 0,0153     | 0,0900     | 0,1700              | 21,68    | 0,0846       | 0,0000       | 21,72    |
| 21,72 | 0,3396 | 0,0999     | 0,0900     | 1,1100              | 21,77    | 0,0981       | 0,0000       | 21,81    |
| 21,81 | 0,4395 | 0,1980     | 0,0900     | 2,2000              | 21,86    | -0,1764      | -0,9100      | 21,67    |
| 21,90 | 0,6375 | 0,0216     | -0,8200    | -0,0263             | 21,49    |              |              |          |
| 21,08 | 0,6591 |            |            |                     |          |              |              |          |

$$\Delta E = E_2 - E_1; \quad \Delta V = V_2 - V_1; \quad V_{m1} = (V_1 + V_2)/2; \quad V_{m2} = (V_{m1} + V_{m2})/2$$

# Ejercicio 4

## Graficas

Primera derivada



Segunda derivada

