

9. TÉCNICAS ESPECTROQUÍMICAS: POTENCIOMETRÍA

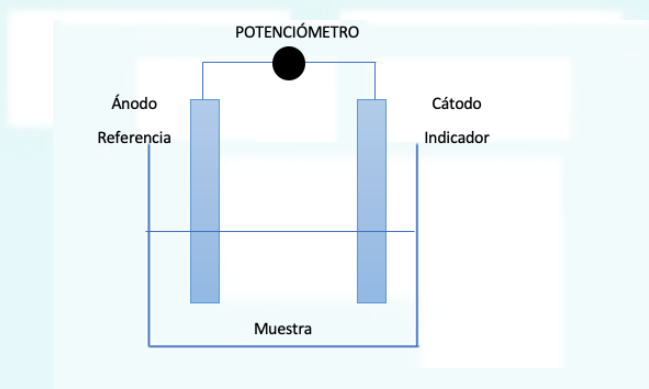
FUNDAMENTO

Método electroquímico que se basa en la medida de la fuerza electromotriz que genera una reacción química espontánea en una celda galvánica ($RQ \rightarrow \text{energía}$). Gracias a esta medida podremos determinar la concentración de nuestro analito.

Analiza la diferencia de potencial que se genera en la interfase de dos electrodos, el de referencia y el indicador, que se encuentran en una celda galvánica.

El equipo requerido es un sencillo y tiene las siguientes partes:

- Electrodo de referencia: tiene un potencial conocido, constante en el tiempo y no se ve modificado por la solución en estudio.
- Electrodo indicador: su potencial depende de la concentración que estamos estudiando.
- Potenciómetro: dispositivo que determina la diferencia de potenciales entre los dos electrodos, el que hace de cátodo y el que hace de ánodo.



El potenciómetro mide la diferencia de potencial que se genera entre el electrodo de referencia y el indicador. Esta diferencia se establece porque hay un paso de corriente eléctrica a causa de las reacciones de reducción o oxidación que tienen lugar en la interfase de los electrodos.

FUERZA ELECTROMOTRIZ

La celda electroquímica, como ya hemos dicho, está formada por dos reacciones de semicelda, cada una con un potencial. Si restamos el potencial del cátodo menos el del ánodo nos da el potencial (FEM) de la celda.

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

A partir del potencial de la celda (E) podemos calcular la energía libre de Gibbs, concepto que es posible calcular en cualquier reacción química que esté en equilibrio y que nos indica si ésta es espontánea o no.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\text{celda}}$$

(F= constante de Faraday

n=número de moles de electrones asociados a las REDOX)

Si $\Delta G < 0$ y $\Delta E > 0$ proceso espontáneo
 Si $\Delta G > 0$ y $\Delta E < 0$ proceso no espontáneo
 Si $\Delta G = 0$ y $\Delta E = 0$ en equilibrio

A partir de esta ecuación y cálculos matemáticos podemos encontrar la ecuación de Nernst, relaciona el potencial con la actividad/concentración.

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05915}{n} \log \frac{a_{\text{pdtes}}}{a_{\text{react}}}$$

El potencial estándar (E°) es igual al potencial de la celda cuando los productos y los reactivos tiene una actividad/concentración igual a 1 y una temperatura de 25°C.

ELECTRODOS DE REFERENCIA

Como hemos visto cuando tiene lugar una reacción REDOX debemos siempre utilizar dos electrodos para poder calcular el potencial generado, no es posible hacer una determinación de diferencia de potencial sin un valor de referencia. No existe ningún método para medir el potencial solo de un electrodo, siempre debemos calcular la diferencia entre potenciales, uno problema y el otro referencia.

Los electrodos de referencia tienen un potencial conocido, constante y no se ven influenciados por la solución problema.

Normalmente se usan el electrodo de hidrogeno, el electrodo de plata/cloruro de plata o el electrodo de calomelanos. Los tres son electrodos fáciles de usar y resistentes.

ELECTRODO DE HIDROGENO

El potencial del electrodo normal de hidrogeno depende básicamente de la temperatura, la concentración del hidrogeno en solución y de la presión del hidrogeno. Para que nos pueda servir como referencia todos estos ítems deben estar controlados y ser constantes: actividad del ion hidrogeno =1 y presión parcial del hidrógeno=1.

El electrodo de hidrogeno consiste en un tubo de vidrio con tubuladuras por donde se inserta el gas, que en general está a 1 atm de presión. Este gas reacciona con los iones de H^+ presentes en la disolución de HCl. Para que el gas pueda reaccionar con sus iones de manera reversible, deben contener un electrodo soporte inerte de platino platinado, que mejora la adsorción del ion. El exceso de H_2 no reacciona ya que se desprende de la disolución y sale por la tubuladura.

Por lo tanto este electrodo de hidrogeno está constituido por una campana de grasas con el electrodo inerte de platino platinado en su interior sumergido en una disolución de H^+ . Por el lateral hay una tubuladura por donde entra el gas hidrogeno.

Cuando se usa este electrodo con en unas condiciones de 1 atmósfera y 1M de concentración podemos hablar de electrodo normal de hidrogeno que tiene un potencial de 0V y tanto puede actuar de cátodo como de ánodo.

Cuando queramos formar una pila con un electrodo de referencia pondremos en el ánodo el electrodo de hidrogeno normalizado y en el cátodo el indicador en la disolución problema.

Una vez tengamos el potencial de la celda podemos aplicar la fórmula:

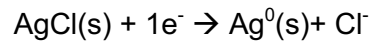
$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} (0)$$

El potencial del electrodo se define como el potencial de una celda galvánica formada por el electrodo en cuestión que actúa como cátodo y el electrodo estándar de hidrógeno que actúa como ánodo. Como el potencial del electrodo del ánodo (referencia) será igual a 0, diremos que el potencial de la celda es igual al $E_{\text{cátodo}}$.

El convenio de signos nos permite saber si mi reacción será espontánea (signo +) o si será no espontánea (signo-). Como más positivo sea el potencial del electrodo mayor tendencia a captar electrones tendrá la especie, es decir, a reducirse. En este caso en el ánodo tendrá lugar la oxidación de manera espontánea y en el cátodo tendrá lugar la reducción también de manera espontánea. En cambio cuando el potencial de electrodo sale negativo indica que la semireacción que tiene lugar en el cátodo no es espontánea, necesita energía para que tenga lugar, en este caso la reacción será espontanea cuando se coloque en el ánodo.

ELECTRODO DE Ag/AgCl

Electrodo de metal-sal insoluble formado por un electrodo de plata recubierto de cloruro de plata y sumergido en una disolución de cloruro de potasio (3M o a saturación) que actúa de ánodo en una pila galvánica.



En el electrodo también encontramos un puente salino, que consiste en una pequeño tapón poroso por donde hay intercambio de iones con la disolución que estamos estudiando, que permiten cerrar todo el circuito de la celda galvánica.

Su potencial depende de la concentración de cloruro de potasio por lo tanto este valor debe especificarse.

ELECTRODO DE CALOMELANOS

Consiste en mercurio en contacto con una disolución saturada de cloruro de mercurio. La disolución acuosa en contacto con el Hg/ Hg₂Cl₂ es una disolución saturada de KCl en agua. El electrodo está conectado mediante el puente salino a la disolución donde están sumergidos los electrodos.

El potencial depende de la concentración del cloruro de potasio, por lo que deberá estar especificada.

Las principales características de este electrodo son:

- Reversibles que permiten más de un uso.
- Cumplen la ley de Nernst (a partir del potencial encontramos la concentración).
- Potencial conocido que depende de la concentración de KCl.
- Resistente y fácil de usar.
- No se ve modificado su potencial por la composición del analito a estudiar.

ELECTRODOS INDICADORES

Electrodos sensibles a la sustancia que queremos determinar, su potencial depende de la concentración de esta.

ELECTRODOS METÁLICOS

Es un grupo importante de electrodos. Están formados por:

1) Electrodos de metal-ión metálico.

Están constituidos por un hilo de metal sumergido en una disolución de su ion.

Por ejemplo: el electrodo de plata ($\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$).

Estos no son muy usados al ser poco sensibles y poco reproducibles.

2) Electrodos de no metal- sal insoluble.

Están constituidos por un metal, que actúa a la vez como portador de electrones e interviene en la reacción, que está en contacto con una sal insoluble de este metal, la cual a la vez está en contacto con una disolución cuyo anión es el mismo que el de la sal insoluble.

Este tipo de electrodos los hemos visto anteriormente en los de referencia aunque algunos se pueden utilizar como indicadores.

3) Electrodos de óxido-reducción- redox

Constan de un electrodo inerte, de un metal noble, que no interviene en la reacción, que está sumergido en una disolución que contiene iones en dos estados de oxidación distintos. Son útiles para establecer contacto entre un mismo ion que se encuentra en dos estados diferentes en la disolución. Por ejemplo el electrodo de quinhidrona.

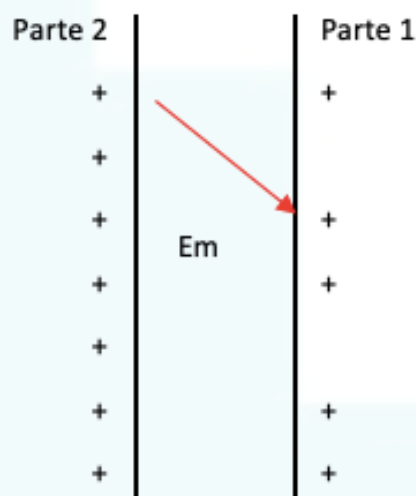
ELECTRODOS DE MEMBRANA O ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

En este tipo de electrodos debemos hablar de potencial de membrana, que se forma cuando la membrana se interpone entre dos soluciones de distintas concentraciones. Tenemos una concentración patrón conocida y una problema.

Cuando ésta separa a dos disoluciones con concentraciones distintas del ion para el que es selectiva, se produce una distribución distinta de cargas a cada lado de la membrana y se genera un potencial, no se genera por transferencia de electrones sino por diferencia de concentración en ambos lados.

Se mide la diferencia de potencial a través de la membrana selectiva que separa la disolución del analito con una disolución de referencia.

Consta de una membrana que contiene una solución de concentración conocida, en el caso del pH de H^+ conocida y un electrodo de referencia interno de plata/cloruro de plata. Éste estará en contacto con la disolución problema de concentración desconocida de hidrogeno. Entremedias encontraremos la membrana que sólo será permeable al ion a estudiar, habrá intercambio de cargas que terminará generando una diferencia de potencial que podremos medir.



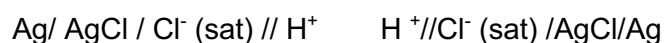
1) ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

Electrodo de membrana de vidrio

Electrodo que se utiliza para el estudio del pH en una disolución problema.

La membrana de vidrio es selectivo al hidrogeno, y la diferencia de la concentración del ion entre las dos partes de la membrana generará un potencial eléctrico que podremos medir.

Se usa básicamente una membrana de vidrio silicato que consiste en una estructura tridimensional de grupo SiO_4^{4-} . Cada átomo de sílice está unido a 4 oxígenos y cada oxígeno a dos sílices. Dentro de esta estructura hay cationes suficientes para compensar la carga negativa de los grupos de silicato. Cuando esta membrana se pone en contacto con una disolución hay una reacción de intercambio de iones entre los cationes monovalentes de la estructura cristalina y los protones de la disolución.



La membrana de vidrio están formada por tres partes:

- La capa interna que esta en contacto con la solución de concentración conocida.
- La capa central, no está en contacto con ninguna solución y no está hidratada.
- La capa externa, esta en contacto con la solución problema.

Para que la membrana se active deberá estar húmeda, ya que así se desplazaran los iones alcalinos de vidrio silicato por lo protones del medio acuoso y habrá movilidad de los iones.

El detector determinará el potenciales de membrana aunque este se podrá ver modificado por interferencias como el potencial de difusión y el potencial de asimetría.

El potencial de membrana, el que nos interesa, nos permitirá determinar el pH de la solución problema. Con el potencial que nos determina el detector y la ecuación de Nernst podemos determinar la concentración de protones y por lo tanto el pH. Si el pH es neutro diremos que la concentración de protones a ambos lados es equilibrado, si el pH es básico diremos que hay más protones en la capa interna que en la capa externa, y si es ácido hay más presencia de hidrogeno en la capa externa que en la interna.

A parte del potencial que nos interesa pueden aparecer otros potenciales (difusión o de asimetría) que interferirán en el resultado. El potencial de difusión aparece por las diferentes velocidades de difusión del sodio y del protón. Al estar presente en las dos partes de la membrana se anula y por lo tanto es prácticamente 0, tiene poca influencia en el resultado.

El potencial de asimetría también influye negativamente en el resultado, para intentar reducir al máximo este potencial debemos calibrar el instrumento de manera cotidiana para evitar que las imperfecciones de la membrana afecten al resultado.

Para que el resultado sea el máximo de exacto debemos tener en cuenta ciertos errores que puede ocurrir:

- Errores alcalino: a concentración muy bajas de H^+ , los electrodos de vidrio responden a la concentración tanto del ion de hidrogeno como de los cationes alcalino por lo tanto no dará valores de pH mas bajos .
- Errores ácidos: a concentraciones altas de pH, disoluciones ácidas, la técnica nos puede dar valores más elevados que el real. Esto puede ser causa de la saturación de todos los sitios de la membrana de vidrio o de la migración de los aniones del ácido en la capa de vidrio.

Debemos trabajar siempre a temperaturas constantes para evitar que esta afecte al resultado.

Electrodo de membrana líquida

Este tipo de membrana está formada por una sustancia activa, una resina de intercambio iónica, responsable de la selectividad de la membrana a un determinado ion. Ésta se encuentra disuelta en un disolvente inmiscible en agua para evitar que sus componentes sean arrastrados por la muestra. Esta solución de resina intercambiadora se coloca en el interior de una membrana porosa que contacta las dos soluciones (referencia y problema). La diferencia de concentración del ion a estudiar entre un lado y otro de la membrana nos dará una diferencia de potencial que podremos detectar.

Estos electrodos contienen generalmente un electrodo de referencia interno de plata/cloruro de plata y la solución interna de cloruro de potasio y una sal del ion a estudiar.

Electrodos de membrana sólida

La membrana sólida es un cristal inorgánico que contiene sitios catiónicos que permiten la unión selectiva de aniones. El más típico es la membrana selectiva para el fluoruro que consiste en una lámina de fluoruro de lantano recubierta con fluoruro de europio.

2) ELECTRODOS SELECTIVOS DE MOLECULAS

Los electrodos selectivos tienen ciertas ventajas comparados con los que hemos visto anteriormente como una rápida respuesta, una técnica no destructiva y la posibilidad de adaptar la técnica. El problema es que tienen una vida limitada y puede haber interferencias por la presencia de otros iones.

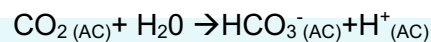
Electrodos sensibles a gases

Son celdas galvánicas cuya diferencia de potencial depende de la concentración de un gas en disolución problema.

Están formados por un electrodo específico de iones y uno de referencia sumergidos en una disolución interna que está separada de la mezcla problema por una membrana delgada permeable a los gases. El electrodo específico de iones más usado es el electrodo de membrana de vidrio.

Cuando se introduce este electrodo en una disolución, el gas pasa a través de la membrana y modifica la concentración de iones de la disolución interna. Esta diferencia de iones modificará el potencial de membrana que será detectado.

Un ejemplo serio con el CO₂: cuando el dióxido de carbono se pone en contacto con la membrana, este difunde y se crea un equilibrio con la formación de protones. La diferencia de actividad protones entre un lado y otro de la membrana del electrodo de vidrio nos determinará la diferencia de potencial y el pH.



Electrodos de membrana biocatalítica (enzimática)

Son electrodos que contienen una membrana sensible a gas con una enzima inmovilizada. En la membrana de gas con el enzima, el analito sufrirá una reacción catalítica y terminará dando una especie iónica que será detectada posteriormente por un electrodo selectivo de membrana.

Un ejemplo sería el electrodo de urea. Éste contiene una membrana impregnada de ureasa que cuando se pone en contacto con una disolución con urea la cataliza. Esta reacción dará amoníaco que difundirá a través de la membrana y en la disolución interior liberará protones. La concentración de protones se determinará a partir de la diferencia de potencial de membrana que se generará en el electrodo selectivo de protones.

POTENCIOMETRO

Dispositivo para medir la fuerza electromotriz creada entre ambos electrodos.

Método de oposición de Poggoendorf:

Se basa en oponer a la celda problema un potencial igual a su FEM para que no haya circulación de corriente. Cuando conseguimos que el potencial de mi pila sea igual al potencial de la celda problema, la intensidad será igual a 0 y sabremos el potencial que me da la reacción química (RQ → Electricidad). Se debe aplicar la ley de Ohm.

Se utiliza la pila patrón, pila Weston, para calibrar el potenciómetro. Se debe seleccionar una resistencia que coincida con la pila patrón. Se utiliza esta pila ya que tiene una FEM muy constante y no depende de los factores ambientales.

APLICACIONES

- Mediciones potenciométricas de pH con electrodos de vidrio.
- Determinación de la concentración de la especie química utilizando la ecuación de Nernst a partir del potencial.
- Valoraciones potenciométricas que nos sirven para establecer el punto de equivalencia de una valoración de reacciones REDOX, ácido-base o de precipitación.
- Determinación de K_e (constante de equilibrio) y del punto de saturación.

