

POTENCIOMETRIA

TOPICOS:

- Celdas galvánicas
- Potenciales estándar de electrodo
- Ecuación de Nernst
- Electrodos de referencia: primario y secundario
- Medición de pH
- Celdas electrolíticas
- Titulaciones potenciométricas

1

CELDAS GALVANICAS

Celdas galvánicas:

En la celda galvánica se produce una reacción redox espontánea, generándose energía eléctrica. El electrodo donde se produce la oxidación es el ánodo y la reducción se produce en el cátodo.

Una característica importante de la celda galvánica es FEM, que corresponde a la diferencia de los potenciales eléctricos de los dos electrodos $E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = ? E$

2

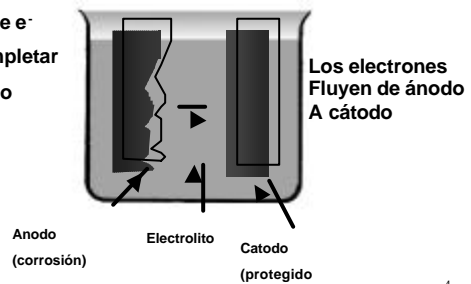
DEPOSITO DE COBRE SOBRE UNA LAMINA DE ZINC



3

CELDA GALVANICA

☒ Paso de e^-
Para completar
El circuito

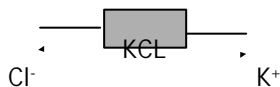


4

CELDA GALVANICA

Puente salino: el puente salino permite la migración de iones en la solución, pero impide la mezcla de las soluciones.

Está constituido por una membrana porosa o por un gel saturado de una sal que no interfiera, como KCl



El Cl^- es liberado en la semicelda del Zn, a medida que éste se libera como Zn^{+2}

El K^+ es liberado en la semicelda del Cu, en la medida que éste pasa a Cu^{+2}

5

POTENCIALES REDOX

Potencial de electrodo: el potencial de electrodo es una medida relativa respecto al potencial de un electrodo de referencia arbitrario

Potencial estándar: es el potencial medido cuando todas las especies participantes están en su estado estándar, el cuál se define:

- Para todas las sustancias disueltas, una concentración una molar o actividad unitaria
- Para todos los gases una presión parcial de una atmósfera.

6

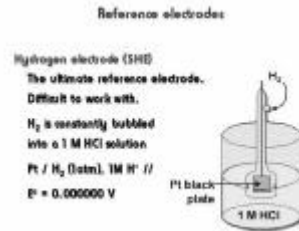
POTENCIALES REDOX

• Para todos los líquidos y sólidos puros, actividad uno
Lo anterior a una temperatura de 25°C y una atmósfera de presión.

Los potenciales estándar de todas las semireacciones se miden respecto a un electrodo de referencia primario, que es el electrodo estándar de hidrógeno, al cual se le asigna en forma arbitraria un potencial normal $E^\circ = 0$

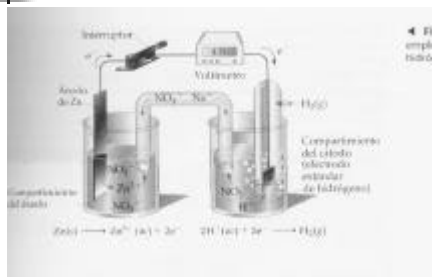
7

ELECTRODO DE HIDROGENO



8

MEDICION DE POTENCIAL DE ELECTRODO



9

TABLA DE POTENCIALES NORMALES

Los potenciales normales o estándar de reducción de las semireacciones en agua, están tabulados a 25° y una atmósfera.

Mientras mayor es el valor del potencial, mayor será la tendencia a reducirse de la especie considerada. Un potencial positivo indica un proceso espontáneo y uno negativo, un proceso no espontáneo

En una celda galvánica, el cátodo será el que posea el mayor valor de potencial y el menor corresponderá al ánodo

10

ELECTRODOS TIPICOS

- Metal – ión: el metal del electrodo participa en la reacción
ej. Zn/Zn^{+2}
- Metal-ión complejo: ej. $Cu/Cu(NH_3)_4^{+2}, NH_3$
- Metal – solución saturada de alguna de sus sales
 $Ag/AgCl, Cl^-$
- Gas- ión: la solución se satura con gas a una determinada presión y está en contacto con un metal inerte

11

ELECTRODOS TIPICOS

- Ión-ión: en este caso tanto la forma oxidada como la reducida son solubles en el electrolito y un metal inerte, usualmente platino, es utilizado para hacer el contacto eléctrico entre el electrolito y el circuito externo

Ej. $Pt/Fe^{+3}, Fe^{+2}$

12

REPRESENTACION DE UNA CELDA

El orden de las sustancias en electrolito no tiene relevancia.

Pt/Cr⁺³(0,5M),Cr₂O₇⁻²(0,1M),H(1,5M)

Zn/Zn⁺²//Fe⁺³, Fe⁺²/Pt

Por convención el cátodo va a la derecha y el ánodo a la izquierda

13

ECUACION DE NERNST

Para el cálculo de los potenciales de celda en condiciones no estándar se utiliza la ecuación de Nernst:

Para A^a + ne⁻ = B^b

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

14

ECUACION DE NERNST

Donde:

$$Q = \frac{B^b}{A^a}$$

R = 8,314 J/mol.°K

T = temperatura absoluta(°K)

F = 96500 Coulombs,constante de Faraday

n = electrones transferidos

15

ECUACIÓN DE NERNST

Si consideramos una temperatura de 25°C (298°K) y transformamos a logaritmo base 10 se tiene:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,052}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

16

CLASIFICACION DE LOS ELECTRODOS

•Electrodos indicadores:

En este caso el potencial del electrodo varía con la concentración de las especies a ser medidas.

Ej. electrodo de platino(ión-ión), electrodo de vidrio(pH), electrodo metal-ión, electrodo de plata

•Electrodos de referencia:

Su potencial no cambia con la concentración de las especies. Un electrodo de referencia debe mantener un potencial constante y reproducible

17

ELECTRODOS DE REFERENCIA

Se dividen a su vez en electrodos de referencia primarios y secundarios:

•Primarios

Electrodo de hidrógeno: es un electrodo difícil de construir y operar

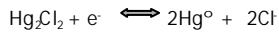
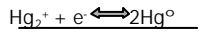
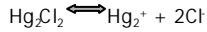
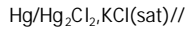
•Secundarios: estos electrodos son fáciles de construir y operar, su potencial se mide referente a un electrodo de referencia primario como el electrodo de hidrógeno

18

ELECTRODOS DE REFERENCIA

•Electrodo saturado de calomelano

Esta formado por una solución saturada de calomelano (cloruro mercurioso) y cloruro de potasio, colocados sobre una capa de mercurio, el cual actúa de electrodo

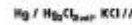


19

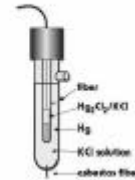
ELECTRODO DE CALOMELANO

Reference electrodes

Calomel electrode (SCE)
A much more common reference electrode.



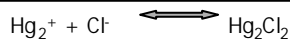
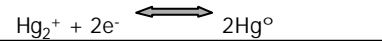
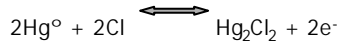
Chloride is used to maintain constant ionic strength.



20

ELECTRODO DE CALOMELANO

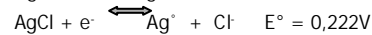
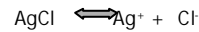
Reacciones en el electrodo de calomelano:



21

ELECTRODO DE CLORURO DE PLATA

Un alambre de plata en contacto con ión cloruro, bromuro o yoduro, puede ser fácilmente recubierto por una capa de haluro y constituye un electrodo indicador para haluros, pero ese mismo electrodo de plata en contacto con una solución saturada de cloruro de plata en un sistema cerrado constituye un electrodo de referencia Ag/AgCl



22

ELECTRODO DE REFERENCIA DE CLORURO DE PLATA

Reference electrodes

Ag/AgCl
Another common reference electrode.

Easier to produce a combination electrode.

saturated AgCl/KCl



23

ELECTRODO INDICADOR

Simple metal electrodes

A bare metal in contact with a solution of R's cation.



$$E_{\text{ind}} = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \left[\frac{1}{[\text{M}^{n+}]} \right]$$

indicating electrode

24

ELECTRODO INDICADOR-EJEMPLO

Simple metal electrodes

Example: Silver sensing electrode.

$$E_{\text{cell}} = 0.800 \text{ V} - 0.0592 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$= 0.800 \text{ V} - 0.0592 \text{ pAg}$$

If we use a SCE then

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} - E_{\text{SCE}}$$

$$\text{pAg} = (0.800\text{V} - 0.244\text{V} - E_{\text{cell}}) / 0.0592$$

25

ELECTRODO DE VIDRIO

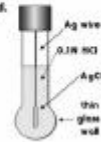
Membrane electrodes

A potential difference is created across a membrane that can be measured.

There is no change in the solution or actual contact.

pH electrode

- first discovered
- still the most significant
- relies on a glass membrane.



26

ELECTRODO COMBINADO DE VIDRIO PARA MEDIR pH



pH electrode

Combination electrode

The reference electrode is inside of the pH electrode.

27

MEDICION DE pH

El pH se mide con un electrodo indicador de vidrio formando una celda con un electrodo de referencia:

Electrodo de vidrio/ H⁺//EC(electrodo de calomelano)

$$E_{\text{celda}} = E^* + 0,059\text{pH}$$

E* es una constante, diferente para cada celda

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{celda}} - E^*}{0,059} \quad \text{a } 25^\circ$$

28

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Cuando la celda llega al equilibrio los potenciales de las semireacciones se igualan. Es posible encontrar una expresión que permita calcular la constante de equilibrio de una reacción redox:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - 0,059 \log \frac{\{\text{productos}\}}{\{\text{reactantes}\}}$$

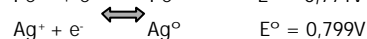
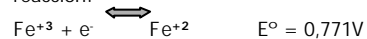
Si $E_{\text{celda}} = 0$

$$\log K = \frac{nE^{\circ}_{\text{celda}}}{0,59}$$

29

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Ejemplo: Calcular la constante de equilibrio para la reacción:



$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0$$

$$\log K = \frac{n\Delta E^{\circ}}{0,059} = \frac{0,028}{0,059} = 0,475$$

$$K = 2,98$$

30

TITULACIONES POTENCIOMETRICAS

En una titulación potenciométrica, el curso de la reacción de titulación se sigue por medición potenciométrica de la concentración de una o más de las especies. El recipiente de titulación pasa a ser una de las semiceldas, conectada a un electrodo de referencia que corresponde a la otra semicelda:

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(\text{sat})//\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Ce}^{+4}/\text{Pt}$