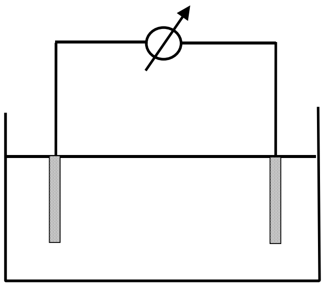
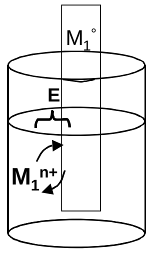
Potenciometría E

Sin paso de corriente

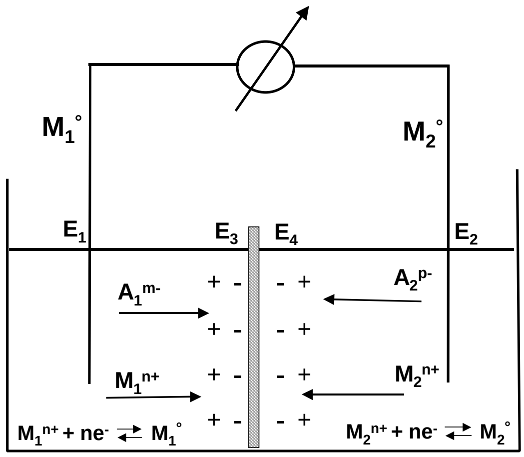




No circula i $\Rightarrow$ se establece equilibrio

CELDA ELECTROQUÍMICA

Si movilidad de aniones es ≠ a la movilidad de cationes $\Rightarrow \exists\ E_j$



$$E = \Sigma\ ddp$$

Equilibrio en cátodo:

$M_{1ox} + n\ e \leftrightarrow M_{1red}$ $\qquad K = a_{M_{1red}} / a_{M_{1ox}}$

$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \quad (1)$ $\qquad \Delta G° = - RT \ln K$ (en equilibrio)

$\Delta G = - W_{max} = - n\ F\ \Delta E_1 \quad (2)$

Igualando (1) y (2): $\Delta\ G = -n\ F\ \Delta E_1 = \Delta G° + RT \ln Q = - RT \ln K + RT \ln Q$

siendo $\Delta E_1 = E_1 - E_{ENH} = E_1 - 0 = E_1$

reemplazando ΔE_1: $\quad -n\ F\ E_1 = - RT \ln K + RT \ln Q \quad (3)$

despejando E_1 de (3) resulta $\quad E_1 = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln Q$

$$E_1 = E_1° - (2,3\ RT / nF) . \log a_{M_{1red}} / a_{M_{1ox}}$$

Ecuación de Nernst

$$E_1 = E_1° + \frac{0,059}{n} \log a_{M_{1ox}} / a_{M_{1red}}$$

Equilibrio en ánodo:

$M_2red \leftrightarrow M_2ox + n\ e$ $\qquad K = a_{M_2ox} / a_{M_2red}$

$E_2 = E°_2 + (0{,}059 / n) \cdot \log a_{M_2ox} / a_{M_2red}$

Por convención: $\Delta E_{celda} = = E_{cátodo} - E_{ánodo} = E_1 - E_2$

$$\Delta E_{celda} = E°_1 + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{a_{M1ox}}{a_{M1red}} - \left(E°_2 + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{a_{M2ox}}{a_{M2red}}\right)$$

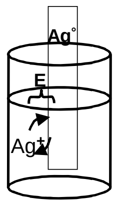
$$\Delta E_{celda} = E°_1 + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{a_{M1ox}}{a_{M1red}} - cte$$

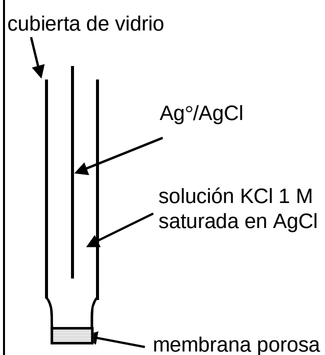
Electrodo referencia $\qquad$ **E = cte**

Electrodo indicador $\qquad$ **E = f (aMox / aMred)**

ELECTRODOS DE REFERENCIA

Ag°/AgCl





$Ag^+ + 1\ e \leftrightarrow Ag°$

$E = E°_{Ag(I)/Ag°} + 0.059 \log a_{Ag+}$

$AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ $\qquad Ksp = a_{Ag+} \cdot a_{Cl^-}$

$E = E°_{Ag(I)/Ag°} + 0.059 \log Ksp / a_{Cl^-}$

$E = E°_{Ag(I)/Ag°} + 0.059 \log Ksp + 0.059 \log 1/a_{Cl^-}$

$E = E°_{AgCl/Ag°} - 0.059 \log a_{Cl^-}$

Si a_{Cl^-} = cte $\Rightarrow$ $E_{AgCl/Ag°}$ = cte

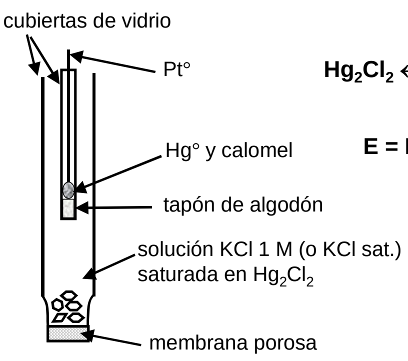
ELECTRODOS DE REFERENCIA

Calomel = Hg_2Cl_2

$Hg_2^{2+} + 2\ e \leftrightarrow Hg°$

$E = E°_{Hg(I)/Hg°} + (0.059 / 2) \log a_{Hg_2^{2+}}$

$Hg_2Cl_2 \leftrightarrow Hg_2^+ + 2\ Cl^-$ $\qquad Ksp = a_{Hg_2^{2+}} \cdot (a_{Cl^-})^2$



$E = E°_{Hg(I)/Hg°} + (0.059 / 2) \log Ksp / (a_{Cl^-})^2$

$E = E°_{Hg2Cl2/Hg°} - 0.059 \log a_{Cl^-}$

Si a_{Cl^-} = cte $\Rightarrow$ $E_{calomel}$ = cte

ELECTRODOS INDICADORES

a) Metales

a1- 1ra. especie. (p/C^+) Ej. Cu°, Ag°, Hg°, etc

$$E = E° + \frac{0,059}{n} \log a_{M_{ox}}$$

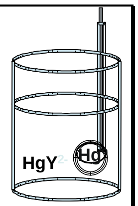
a2- 2da. especie (p/A^-) Ej. Cl^-, S^{2-}, etc

$$E = E°_{Me(m+)/Me°} + (0.059/m) \log K + (0.059/n) \log 1/(a_{A^{n-}})$$

$$K \begin{cases} Ksp \\ \beta \end{cases}$$

$$E = cte - \frac{0,059}{n} \log a_{A^{n-}}$$

ELECTRODOS INDICADORES



a3- 3era. especie (p/C^+) Ca^{2+}, Mg^{2+}, etc

Copita de Hg°

$E = E°_{Hg(II)/Hg°} + (0.059 / 2) \log a_{Hg^{2+}}$ $\quad \beta_{HgY} = a_{HgY^{2-}} / a_{Hg^{2+}} a_{Y^{4-}}$

$E = E°_{Hg(II)/Hg°} + (0.059 / 2) \log (a_{HgY^{2-}} / \beta_{HgY} a_{Y^{4-}})$

$E = E°_{Hg(II)/Hg°} + (0.059 / 2) \log(a_{HgY^{2-}} / \beta_{HgY}) - (0.059 / 2) \log a_{Y^{4-}}$

si $a_{HgY^{2-}} = cte$

$E = K - (0.059 / 2) \log a_{Y^{4-}}$ $\quad$ cuando hay $Me^{2+} \Rightarrow MeY^{2-}$

$\beta_{MeY} = a_{MeY^{2-}} / a_{Me^{2+}} a_{Y^{4-}} \quad \Rightarrow \quad a_{Y^{4-}} = a_{MeY^{2-}} / a_{Me^{2+}} \beta_{MeY}$

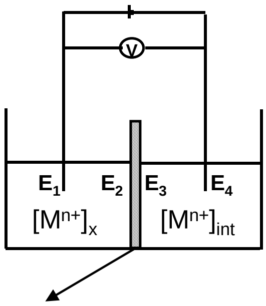
$E = K - (0.059 / 2) \log a_{MeY^{2-}} / a_{Me^{2+}} \beta_{MeY}$

$E = K' + (0.059 / 2) \log a_{Me^{2+}} / a_{MeY^{2-}}$

Si MeY^{2-} **= cte** $\Rightarrow$ $E = K' + (0.059 / 2) \log a_{Me^{2+}}$

a4- Metálicos para titulaciones redox (Pt°, Au°)

b) Membranas

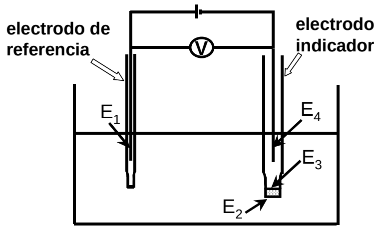


$M_aX_b \leftrightarrow a\, M^{n+} + b\, X^{m-}$

$$\Delta E = \Sigma E_i$$

E_1 y E_4 son constantes (por ej. son electrodos de referencia), E_3 es también constante (por ej. cuando $[M^{n+}]_{int}$ no se modifica). En estas condiciones ΔE dependerá de E_2, el cual cambia con la $[M^{n+}]_x$

$$E = f(a_{M^{n+}})$$



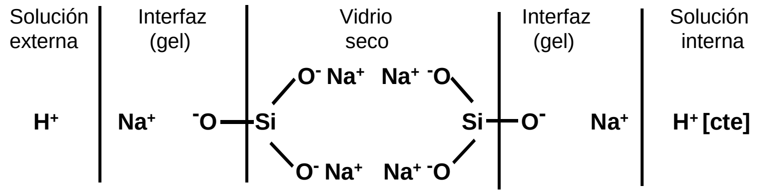
ELECTRODOS INDICADORES

b1) Membranas de vidrio

Sensibles a Cationes

H^+ — **Na^+** — **K^+, NH_4^+**

Electrodo de membrana de vidrio (pH)



H^+_{soluc} + $Na^+ SiO_3^-$ ↔ $H^+ SiO_3^-$ + Na^+_{soluc} Keq ↑ hidratación

vidrio seco **vidrio hidratado**

H^+ + Gl^- ↔ H^+Gl^- disociación en gel hidratado exterior
H^+Gl^- ↔ H^+ + Gl^- disociación en gel hidratado interior
} Equilibrio

| exterior ‖ gel ¦ vidrio seco ¦ gel ‖ interior |

$E_{ref\ 1}$ E_j E_1 E_2 E_j $E_{ref\ 2}$

$Ag° \mid AgCl_{sat}, Cl^-_{1M} \parallel a H^+_1 \mid$ membrana vidrio $\mid a H^+_2 (\parallel), Cl^-_{1M}, AgCl_{sat} \mid Ag°$

Eref1 EMV

$$\Delta E = \Sigma E i$$

$$E_1 = k_1 + 0.059 \log [a H^+_{1(gel\ exterior)} / a H^+_{1(soluc.\ exterior)}]$$
$$E_2 = k_2 + 0.059 \log [a H^+_{2(gel\ interior)} / a H^+_{2(soluc.\ interior)}]$$

Si la membrana está igualmente hidratada a ambos lados

$a H^+_{1(gel\ exterior)} = a H^+_{2(gel\ interior)}$ y el potencial de frontera $E_b = E_2 - E_1$ será

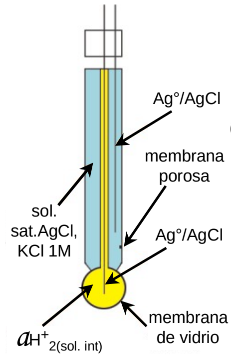
$$E_b = E_2 - E_1 = k_2 - k_1 + 0.059 \log a H^+_{1(sol.\ ext.)} / a H^+_{2(sol.\ int)}$$

si $a H^+_{2(sol.\ int)}$ = cte $E_b = E_2 - E_1 = cte + 0.059 \log a H^+_{1(sol.\ ext.)}$

$$E_{ind} = E_b + E_{ref.\ int.} + E_{asim}$$

$$E_{ind.} = L + 0.059 \log a H^+_1$$

$$E_{celda} = E_{ind} - E_{ref} = cte + 0.059 \log a H^+_1$$



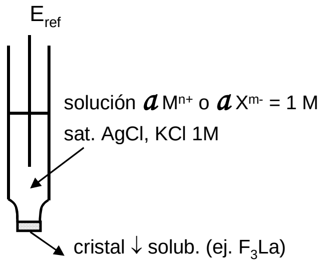
ELECTRODOS INDICADORES

b2) Membranas sólidas (cristalinas)

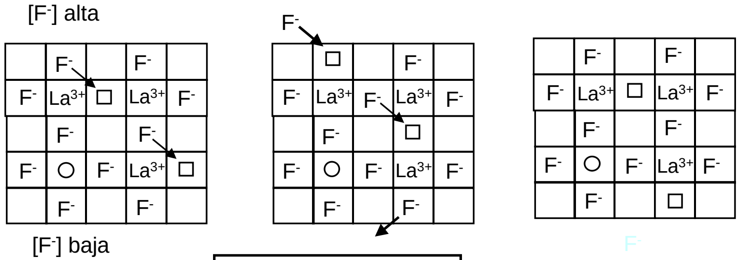
$M_aX_b \leftrightarrow a\ M^{n+} + b\ X^{m-}$ **Ksp**

□ = sitio vacante A^-

○ = sitio vacante C^+



[F⁻] alta

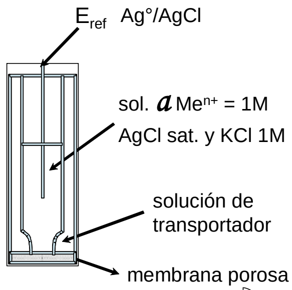


[F⁻] baja

E = L - 0,0 59 . log a F^-

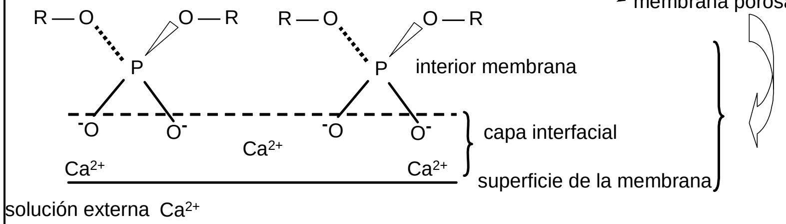
ELECTRODOS INDICADORES

b3) Membranas líquidas



$Me^{n+}_{soluc} + Transp^{m-}_{membr} \leftrightarrow (Me)_mTransp_n$ Keq

Ej. electrodo sensible a Ca^{2+}



E = L + 0,0 59 / n . log a Me^{n+}

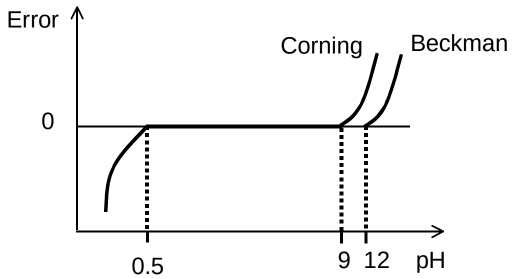
ERRORES EN ELECTORODOS DE MEMBRANA

$C_1Tr + C_2^+ \leftrightarrow C_2Tr + C_1$ $M_1X + M_2^+ \leftrightarrow M_2X + M_1^+$ $H^+Gl^- + C^+ \leftrightarrow C^+Gl^- + H^+$

Nikolsky

$$E_{ind} = L + 0.059 \log (a_{H+} + k_{H,B}\ a_{C+})$$

Errores en electrodos de pH



REQUISITOS DE LAS MEMBRANAS

SELECTIVIDAD

$\uparrow$ K intercambio iónico (vidrio)

$\uparrow$ β (líquida)

$\downarrow$ Ksp (sólida)

CONDUCTIVIDAD

Deben permitir paso de i (aún si $\uparrow$ impedancia)

ESTABILIDAD

Precaución de no deshidratar (vidrio)

$\downarrow$ P vapor (solvente)

$\downarrow$ Ksp (sólida)

CLASIFICACIÓN ELECTRODOS INDICADORES

a) Metales

- a1- 1ra. especie (u orden). Ej. Cu°, Ag°, Hg°, Cd°, Zn°, Pl
- a2- 2da. especie (p/ Cl^{-}, S^{2-}, etc)
- a3- 3er. orden (p/Ca^{2+}, Mg^{2+}, etc)
- a4- Para titulaciones redox (Pt°, Au°, Pd°)

b) Membranas

- b1- Cristalinas
  - b1.1. Un único cristal (LaF_3)
  - b1.2. Policristalina (Ag_2S)
- b2- No cristalinas
  - b2.1. Líquidas
  - b2.2. Vidrio