

Principios de Electroquímica

Prof. Arnoldo González

Clase I

Número de Oxidación

El número de oxidación es un número entero que representa el número de electrones que un átomo dispone cuando forma un compuesto.

El número de oxidación es positivo si el átomo pierde electrones, o los comparte con un átomo que tenga tendencia a captarlos. Y será negativo cuando el átomo gana electrones, o los comparte con un átomo que tenga tendencia a cederlos.

Número de Oxidación

Reglas

1. El número de oxidación de un elemento sin combinar es cero. También entran en esta categoría las moléculas diatómicas homonucleares.



2. El número de oxidación del hidrógeno combinado es +1.



Excepto en los hidruros donde su número de oxidación es -1.



Número de Oxidación

Reglas

3. El número de oxidación del oxígeno combinado es -2



Excepto en los peróxidos, donde su número de oxidación es -1 .



4. El número de oxidación en los elementos metálicos cuando están combinados siempre es positivo y numéricamente igual a la carga del ión.



Número de Oxidación

Reglas

5. El número de oxidación de los halógenos en los hidrácidos y sus sales es -1 .



En el caso de los hidrácidos de azufre y sus sales es -2 .



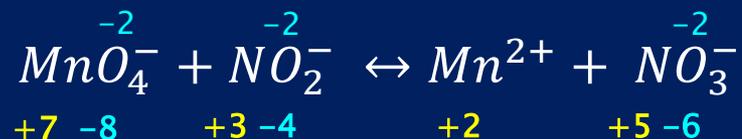
Balanceo de Ecuaciones Redox

Método del Ión -electrón

Balancear la siguiente reacción redox en medio ácido:



En primer lugar, asignamos los número de oxidación a las especies involucradas en la reacción, para luego identificar quien se oxida y se reduce en la reacción



Balanceo de Ecuaciones Redox

Método del Ión -electrón

Por definición, la reacción de *reducción* implica una ganancia de electrones y una disminución en el número de oxidación. Mientras que la *oxidación* implica una pérdida de electrones y un aumento en el número de oxidación.

En este caso, el Mn pasa de +7 a +2, por lo cual se reduce; por otro lado el N pasa de +3 a +5 por lo cual se oxida.



Balanceo de Ecuaciones Redox

Método del Ión -electrón

Se separan los pares redox, y se balancean tanto en masa como en carga. Para balancear la masa se incorpora agua e iones hidrógeno donde haga falta:



El oxígeno se agrega con las moléculas de agua



Para balancear las cargas se incorporan electrones, que en este caso son cinco del lado izquierdo, para que las cargas a ambos lados de la ecuación química sea +2.



Balanced de Ecuaciones Redox

Método del Ión -electrón

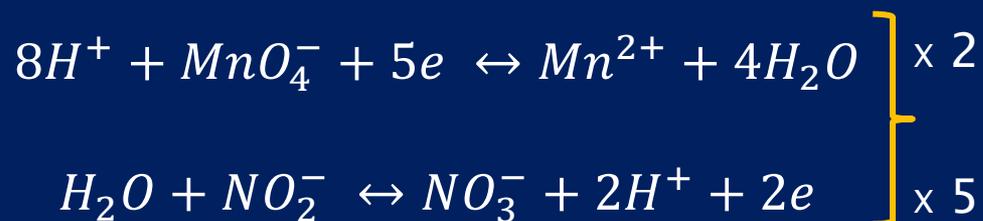
Se procede igual con la otra reacción



Balaneo de Ecuaciones Redox

Método del Ión -electrón

Se igualan los electrones transferidos y aceptados en ambas reacciones, multiplicando por el número de electrones de una a la otra ecuación y viceversa



Balanceo de Ecuaciones Redox

Método del Ión -electrón

Se suman ambas reacciones y se verifican que esten balanceadas en masa y en carga.



Para finalizar se revisa que la reacción redox este balanceada tanto en masa como en carga.

Definición de Términos

1. Oxidación: pérdida de electrones
2. Reducción: ganancia de electrones
3. Agente Oxidante: especie que tiene mayor tendencia a ganar electrones en la reacción. Es la especie que se reduce
4. Agente reductor: especie que tiene mayor tendencia a ceder electrones en la reacción. Es la especie que se oxida.

Problemas varios

1. Escriba las ecuaciones iónicas netas ajustadas para las siguientes reacciones. Utilice H^+ y/o H_2O si es necesario para el ajuste.



Problemas varios

2. Escriba las ecuaciones iónicas netas ajustadas para las siguientes reacciones. Utilice H^+ y/o H_2O si es necesario para el ajuste.



Problemas varios

3. Considere las siguientes reacciones de oxidación/reducción:



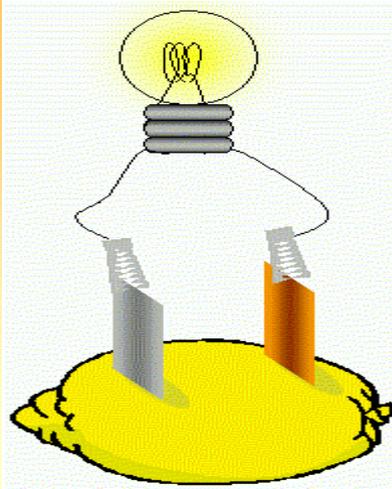
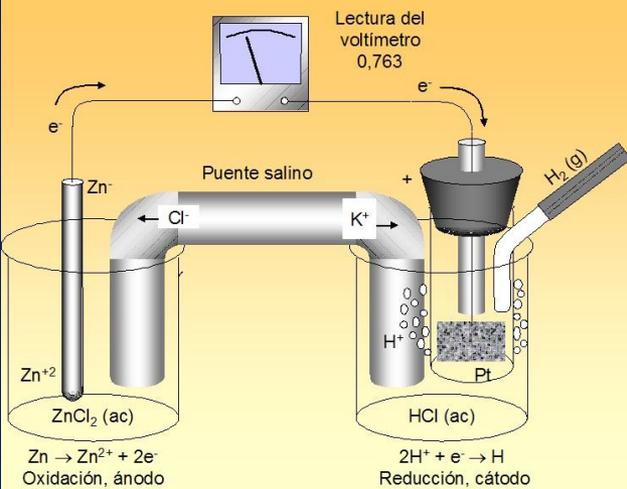
- Escriba cada proceso neto en términos de dos semirreacciones ajustadas.
- Expresé cada semirreacción como una reducción.
- Disponga las semirreacciones de b) en orden decreciente de efectividad como aceptores de electrones.

Problemas varios

3. Considere las siguientes reacciones de oxidación/reducción:



- Escriba cada proceso neto en términos de dos semirreacciones ajustadas.
- Expresé cada semirreacción como una reducción.
- Disponga las semirreacciones de b) en orden decreciente de efectividad como aceptores de electrones.



Celdas Electroquímicas

Prof. Arnoldo González

Clase II

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$$

Reacciones

Ox

An

Red

Cat

Potenciometría

$I = 0$

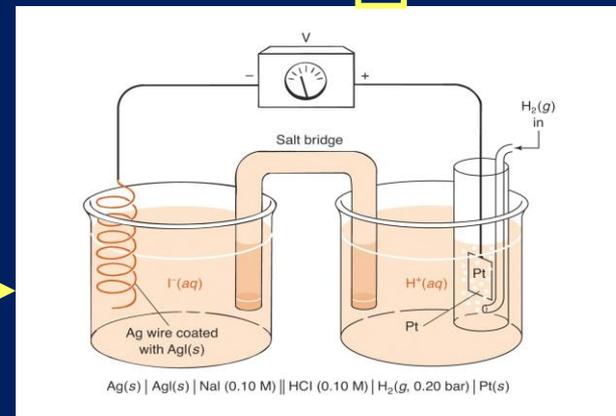
Indicador

Referencia

fem

Electrodos

Celda

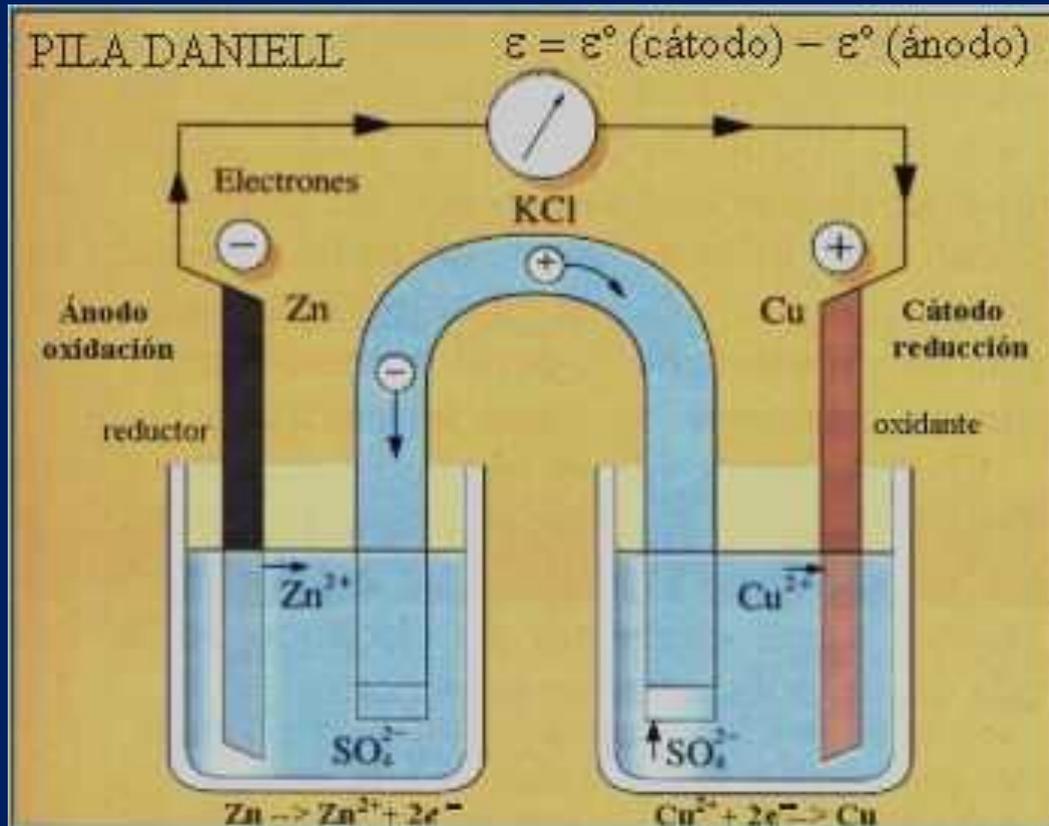


Celdas Electroquímicas

- Consta de dos electrodos, cada uno de los cuales esta sumergido en una solución electrolítica.
- En las celdas que se estudiaran, las soluciones que rodean los dos electrodos son diferentes y deben estar separadas para evitar la reacción directa entre los reactivos.
- La forma más común de evitar que se mezclen es insertar un puente salino entre las soluciones.

Celdas Electroquímicas

Ejemplo de Celda Electroquímica: la pila de Daniell



Celdas Electroquímicas

Cátodo y Ánodo

Cátodo: es el electrodo en el cual ocurre la reducción. En la celda anterior es el electrodo de cobre.

Ánodo: es el electrodo en el cual ocurre la oxidación. En la celda anterior es el electrodo de zinc.

Celdas Electroquímicas

Tipos de Celdas

- a) **Celdas galvánicas o voltaicas:** las reacciones en los dos electrodos tienden a ocurrir espontáneamente y producen un flujo de electrones que va del ánodo al cátodo por un conductor externo. El signo de ΔG es negativo y el del potencial E es positivo.

- b) **Celdas electrolíticas:** requieren de una fuente externa de energía para funcionar. Esta celda puede operar conectando el terminal positivo de una fuente de voltaje externa en el cátodo de la celda galvánica y terminal negativo de la fuente en el ánodo de la celda galvánica.

Celdas Electroquímicas

Representación esquemática de una celda

Ejemplo:



Por convenio, una sola línea vertical indica un límite de fase, o interfase, a la cual se genera un potencial. La línea vertical doble representa dos límites de fase, una a cada extremo del puente salino. Un potencial de contacto líquido se desarrolla en cada una de estas interfases.

Potenciales de electrodo

La diferencia de potencial que se genera entre los electrodos de una celda, es una medida de la tendencia para que la reacción proceda desde su estado de no equilibrio hasta la condición de equilibrio.

El potencial de la celda E_{celda} , se relaciona con la energía libre de reacción ΔG mediante:

$$\Delta G = -nFE_{celda}$$

Si los reactivos y productos están en condiciones estándar, el potencial de celda que resulta se llama potencial normal o estándar de celda.

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{celda}^{\circ} = -RT \ln K_{eq}$$

Potenciales de Celda

Convención de signos para potenciales de celda

Se emplea el convenio IUPAC de la derecha positiva.

Esto implica que siempre medimos el potencial de las celdas conectando el terminal positivo del voltímetro al electrodo de la derecha.

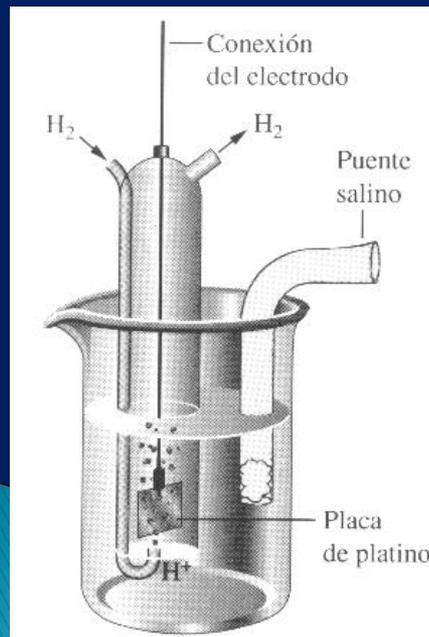
Si el potencial medido en estas condiciones es positivo, indica que la reacción es espontánea en la dirección considerada. De ser negativo implica lo contrario.

Electrodo de Hidrógeno

Electrodo Estándar de Hidrógeno (ESH)

Los potenciales estándar de las semireacciones, no son valores absolutos sino que tienen referencia.

Por convención, la referencia escogida es el electrodo estándar de hidrógeno.



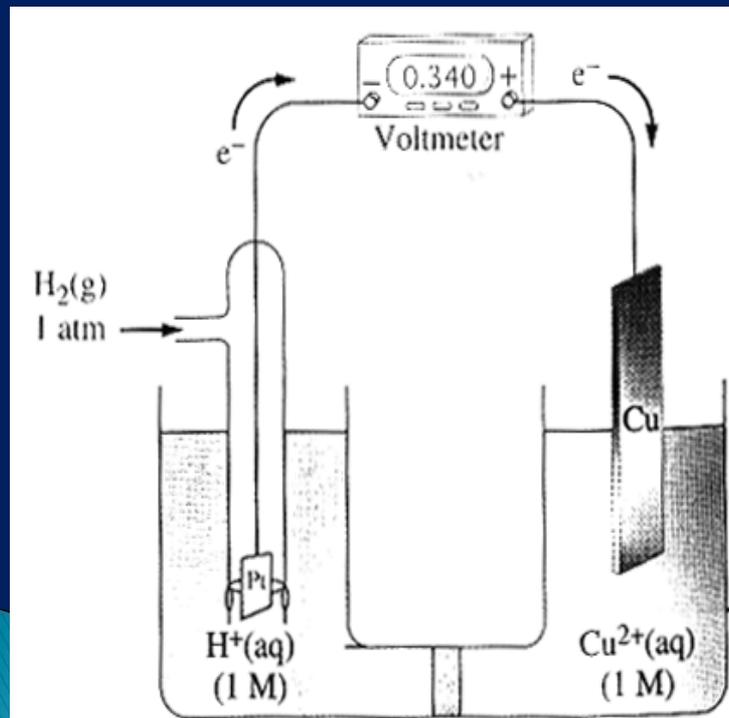
Por convención internacional para el electrodo de H₂ (Si T = 298.15 K y [H⁺] = 1):



Pt, H₂ (p = 1 atm) | H⁺ (1,00 M) || otra celda (cátodo)

Electrodo de Hidrógeno

Por ejemplo, para medir el potencial del par Cu^{2+}/Cu , se emplea el siguiente diagrama de celda:



$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{derecha}} - E^\circ_{\text{izquierda}}$$

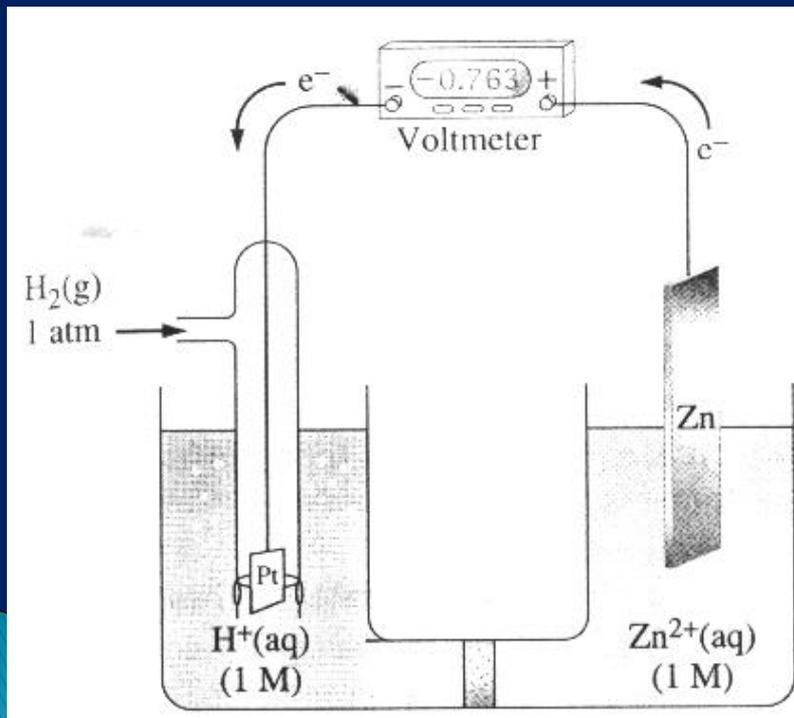
$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0,000 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = + 0,337 \text{ V}$$

Electrodo de Hidrógeno

Para medir el potencial del par Zn^{2+}/Zn , se emplea el siguiente diagrama de celda:



$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{derecha}} - E^\circ_{\text{izquierda}}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - 0,000 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = - 0,763 \text{ V}$$

Ecuación de Nernst

Dependencia del potencial de la celda con la concentración de las especies electroactivas.

Para la reacción general de una celda:



Se tiene que el potencial:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Donde E° es el potencial estándar, R la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T la temperatura en Kelvin, n el número de moles de electrones transferidos, F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

Ecuación de Nernst

Dependencia del potencial de la celda con la concentración de las especies electroactivas.

Sustituyendo los valores en la ecuación anterior y cambiando el logaritmo natural por el logaritmo decimal:

$$E = E^o - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Potenciales Estándar

- a) Es una cantidad relativa donde el electrodo de referencia es el ESH.
- b) Se refiere a una reacción de reducción.
- c) Es un indicativo de la fuerza de un sistema cuyas actividades son unitarias para alcanzar el estado de equilibrio.
- d) Es independiente del número de moles de reactivo y de producto de una reacción ajustada.
- e) Un signo positivo en el potencial estándar de electrodo indica que la reacción es espontánea.
- f) El potencial estándar de electrodo es función de la temperatura.

Ejercicios resueltos

Calcule el potencial de electrodo de cobre sumergido en:

- a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,0440 M
- b) NaCl 0,0750 M y saturado con CuCl.

Caso a.

En este caso el par redox esta formado por el Cu (electrodo) y el Cu^{2+} , que proviene de la ionización completa del nitrato de cobre (II). Por lo tanto, la reacción de semicelda a la que responde este electrodo es la siguiente:



La ecuación de Nernst para esta reacción es:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[0,0440]}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} * 1,357$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ V} - 0,0402 \text{ V} = 0,297 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,297 \text{ V}$$

Caso b.

En este caso, el par redox es CuCl/Cu. El CuCl(s) es una sal poco soluble y en la tabla de potenciales estándar no está disponible el valor de E para este par, sin embargo, este puede calcularse fácilmente, como sigue:

De la Tabla de Potenciales se tiene que:



Y la ecuación de Nernst para esta semicelda es:

$$E_{Cu^+/Cu} = E_{Cu^+/Cu}^0 - 0,0592 \log \left(\frac{1}{[Cu^+]} \right)$$

Sin embargo la actividad del ion Cu^+ esta determinada por la concentración del ion cloruro de acuerdo al producto de solubilidad de la sal:



$$K_{ps} = [Cu^+] * [Cl^-]$$

Se despeja la $[Cu^+]$ de la expresión de K_{ps} y se sustituye en la ecuación de Nernst para esta semicelda:

$$[Cu^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

$$E_{Cu^+/Cu} = E_{Cu^+/Cu}^o - 0,0592 \log\left(\frac{[Cl^-]}{K_{ps}}\right)$$

$$E_{Cu^+/Cu} = E_{Cu^+/Cu}^o + 0,0592 \log(K_{ps}) - 0,0592 \log([Cl^-])$$

Por definición, si se mide el potencial de esta celda en una solución saturada de $CuCl$ y con una concentración de ion cloruro 1,00 M, entonces:

$$E_{Cu^+/Cu} = E_{CuCl/Cu}^o$$

Sustituyendo los valores de K_{ps} y $[Cl^-] = 1,00 \text{ M}$, tenemos:

$$E_{Cu^{+}/Cu} = 0,521 \text{ V} + 0,0592 \log(1,9 \times 10^{-7}) - 0,0592 \log(1,00)$$

$$E_{Cu^{+}/Cu} = 0,521 \text{ V} + 0,0592 * (-6,72) - 0$$

$$E_{CuCl/Cu}^{\circ} = 0,123 \text{ V}$$

Y la reacción de celda es:



La ecuación de Nernst para la reacción anterior es:

$$E_{\text{CuCl}/\text{Cu}} = E_{\text{CuCl}/\text{Cu}}^{\circ} - 0,0592 \log([\text{Cl}^{-}])$$

De acuerdo a lo indicado en el ejercicio, la concentración de cloruro es 0,0750 M, por lo cual:

$$E_{\text{CuCl}/\text{Cu}} = 0,123 \text{ V} - 0,0592 \log(0,0750)$$

$$E_{\text{CuCl}/\text{Cu}} = \mathbf{0,190 \text{ V}}$$

Ejercicio Resuelto



Calcule el potencial de un electrodo de zinc sumergido en una solución en la cual la concentración analítica molar del $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ es $5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, para el H_2Y^{2-} es $0,045 \text{ M}$ ($\text{Y} = \text{EDTA}$), y el pH se fijó a $9,00$.

- a) Se identifica la semireacción a la cual responde el electrodo y se busca el potencial estándar electrodo.



Ejercicio Resuelto



b) Se escribe la ecuación de Nernst para esta semirreacción:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{1}{[Zn^{2+}]} \right) \quad (Ec. 2)$$

Si se dispone de la concentración de zinc se podría calcular el potencial del electrodo, sin embargo, como en la solución se encuentra el ligando polidentado EDTA, el zinc se encuentra formando un complejo muy estable. La reacción de formación de complejo y los cálculos inherentes se plantea como sigue:

Ejercicio Resuelto



Mol inicial	0,005	0,045	
Mol final	~0	0,040	~0,005

Al inicio de la reacción están presentes el metal y el ligando, la estequiometría de la reacción es 1:1 y está presente un exceso del ligando.

Al final de la reacción la concentración del metal es casi cero, del ligando queda lo que había inicialmente menos lo que reaccionó con el metal (0,045-0,005) y se forma del complejo casi la misma cantidad de lo que había del metal.

Ejercicio Resuelto



La concentración de iones zinc en solución depende de la constante de estabilidad del complejo y el pH de la solución, ya que el EDTA es un ácido tetraprótico. La constante de formación del complejo zinc-EDTA viene determinada por la ecuación:



Y la ecuación de la constante de equilibrio:

$$K_{\text{ZnY}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] * [\text{Y}^{4-}]} \quad (\text{Ec. 5})$$

Ejercicio Resuelto



De la Ec. 5 se puede despejar $[Zn^{2+}]$, se puede asumir que $[ZnY^{2-}]$ es igual a 0,005 M, mientras que $[Y^{4-}]$ se puede calcular conociendo la concentración total del EDTA (Ct) y la fracción molar de la especie completamente ionizada (α_4) al pH señalado en el ejercicio. El valor de α_4 a pH 9,00 es igual a $5,2 \times 10^{-2}$, por lo cual:

$$[Y^{4-}] = Ct * \alpha_4 \quad (Ec. 6)$$

Donde Ct es igual a 0,040 M (Ver Ec. 3). Esto da como resultado que $[Y^{4-}] = 2,08 \times 10^{-3}$.

Ejercicio Resuelto



Despejando la $[Zn^{2+}]$ de la Ec. 5 resulta:

$$[Zn^{2+}] = \frac{[ZnY^{2-}]}{K_{ZnY} * [Y^{4-}]} \quad \text{Ec. 7}$$

Sustituyendo en la Ec. 7 los valores:

$$[Zn^{2+}] = \frac{5,00 \times 10^{-3}}{3,2 \times 10^{16} * 2,08 \times 10^{-3}} = 7,51 \times 10^{-17}$$

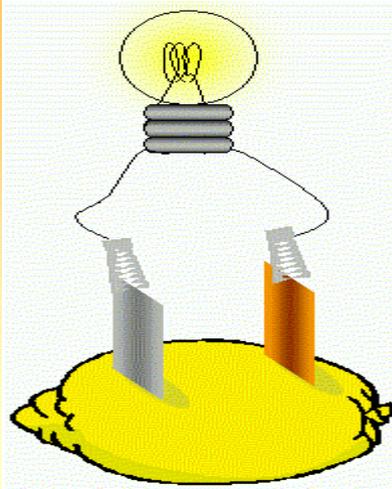
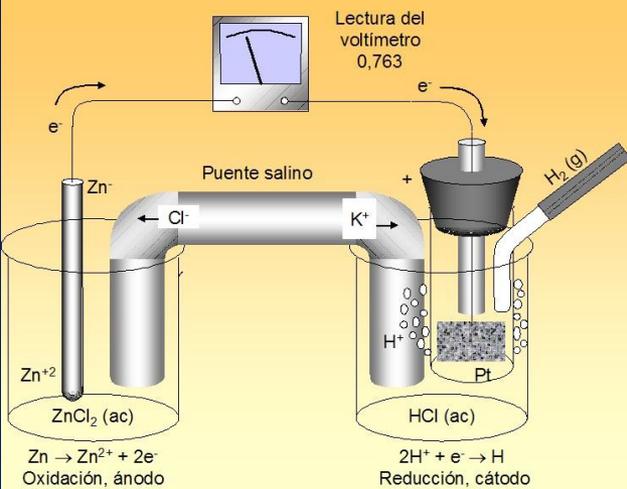
Ejercicio Resuelto



Finalmente se sustituyen los valores en la Ec. 2 para calcular el potencial del electrodo de zinc:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 V - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{1}{7,51 \times 10^{-17}} \right)$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -1,24 V$$



Celdas Electroquímicas

Prof. Arnoldo González

Clase III

Potenciales estándar

Limitaciones en el empleo de potenciales estándar

Los resultados que se obtienen desde el punto de vista teórico difieren significativamente de los obtenidos experimentalmente por dos razones:

1. La necesidad de utilizar concentraciones en lugar de actividades en la ecuación de Nernst.
2. Errores al no tener en cuenta otros equilibrios como los de disociación, asociación, formación de complejos y solvólisis.

Potenciales estándar

Empleo de concentraciones en vez de actividades

Las reacciones redox se llevan a cabo en soluciones que tienen fuerzas iónicas tan altas que los coeficientes de actividad no se obtienen por medio de la ecuación de Debye–Hückel.

Efectos de otros equilibrios

Participación de las especies electroactivas que aparecen en la ecuación de Nernst, en equilibrios de asociación, disociación, formación de complejos y solvólisis.

Potenciales formales

Los potenciales formales se derivan empíricamente de potenciales que compensan los tipos de actividad y los efectos antagónicos de equilibrio que acabamos de describir.

Estos potenciales se miden de manera similar que los potenciales estándar, especificando los tipos y concentraciones de las otras especies presentes en la semicelda.

Ejemplo:



$$E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799 V$$

$$\text{en HCl } 1 M \quad E^0_{Ag^+/Ag} = 0,228 V$$

$$\text{en HClO}_4 \text{ } 1 M \quad E^0_{Ag^+/Ag} = 0,792 V$$

$$\text{en H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1 M \quad E^0_{Ag^+/Ag} = 0,77 V$$

Métodos potenciométricos

Se basan en la medida del potencial de celdas electroquímicas sin paso de corriente apreciable.

El equipo empleado en potenciometría , sencillo y barato, comprende un electrodo indicador y un dispositivo de medida de potenciales.

Electrodos de referencia

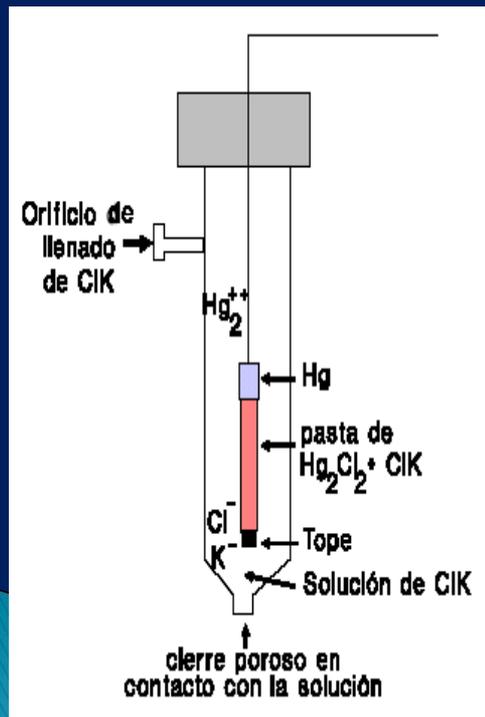
Características

- a) Ser reversible
- b) Obedece la ecuación de Nernst
- c) Presenta un potencial que es constante en el tiempo y conocido con una precisión de ± 1 mV y $\pm 0,1$ mV
- d) Retorna a su potencial original después de haber estado sometido a corrientes pequeñas

Electrodos de referencia

Electrodo de Calomel

El electrodo de calomelanos consiste en una mezcla de mercurio metálico y de cloruro mercurioso (calomelanos) en contacto con una disolución de cloruro de potasio.



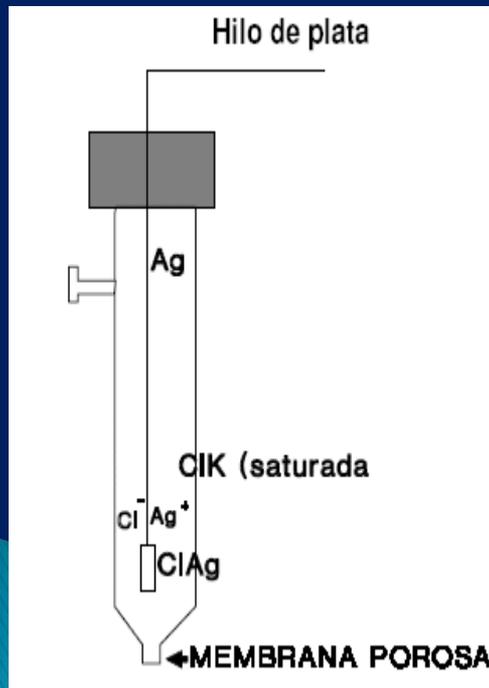
Características

- Su potencial depende de la [Cl⁻]. Electrodo de calomel (EC), electrodo saturado de calomel (ESC).
- Fácil de construir.
- E° para el ESC a 25 °C es 0,2444 V, contra el ESH
- Su potencial cambia lentamente con los cambios de temperatura.

Electrodos de referencia

Electrodo de Plata/Cloruro de Plata

El electrodo de cloruro de plata consiste en un alambre de plata recubierto parcialmente por una ligera película de cloruro de plata.

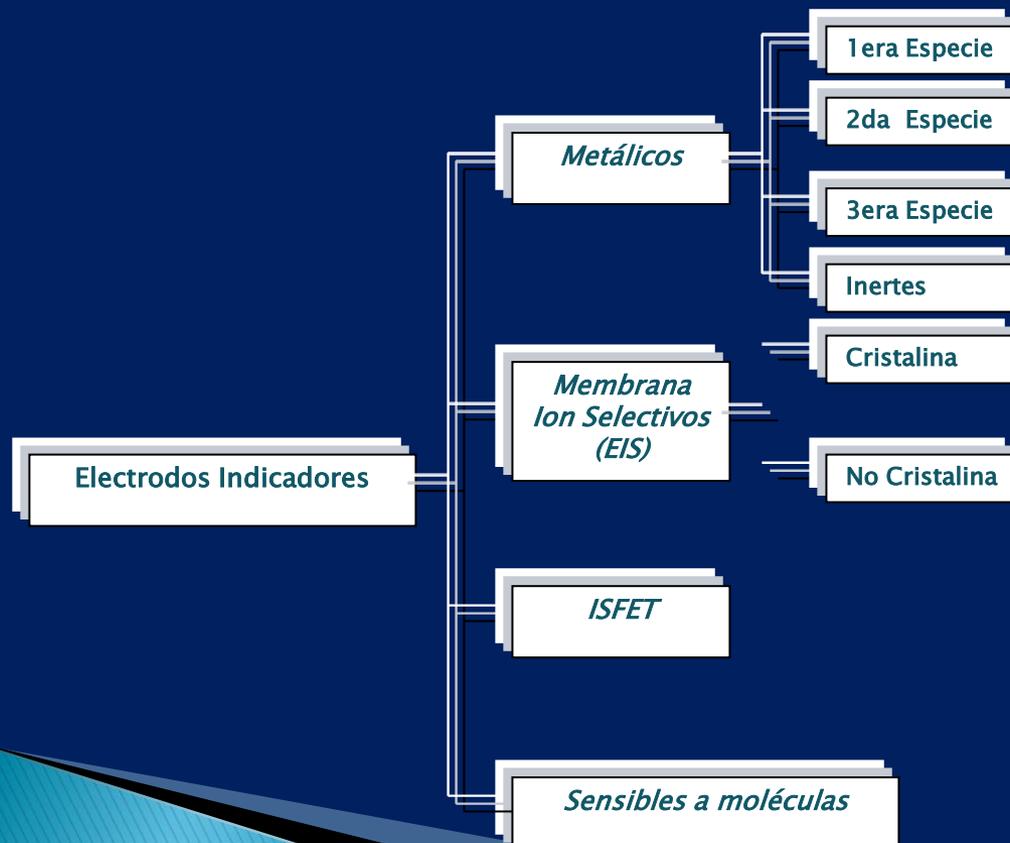


Características

- Su potencial depende de la $[Cl^{-}]$. Normalmente se prepara con una solución saturada de KCl.
- Se pueden trabajar a temperaturas superiores a los $60\text{ }^{\circ}C$, a diferencia del ESC.
- Los iones plata son más reactivos que los de mercurio.
- $E^{\circ}_{AgCl/Ag}$ (saturado) a $25\text{ }^{\circ}C$ es $0,199\text{ V}$, contra el ESH

Electrodos indicadores

Dan información sobre la concentración o naturaleza de la especie electroactiva.



Características

- a) Específicos
- b) Estables
- c) Reproducibles
- d) Usualmente es el cátodo

Electrodos indicadores

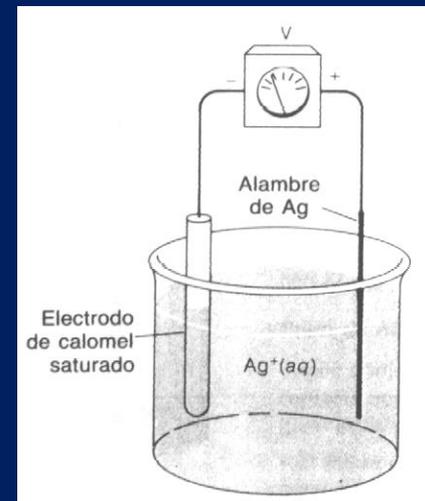
Electrodos de 1era especie

Es simplemente una barra de metal en contacto con sus iones. Su potencial obedece a la reacción general:



Y la ecuación de Nernst:

$$E_{ind} = E^o + \frac{0,0592}{n} \log([M^{n+}])$$



Electrodos indicadores

Electrodos de 1 era especie

Características

- a) Debe ser termodinámicamente estable a la oxidación del aire.
- b) Son de baja selectividad.
- c) Son atacados por ácidos y bases.
- d) Algunos no dan potenciales reproducibles.

Electrodos indicadores

Electrodos de 2da especie

- a) Posee tres fases: el metal, sal insoluble, solución electrolítica.
- b) AgCl/Ag
- c) $\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}$, sirve para detectar el punto final en una titulación con EDTA (Y^{4-})

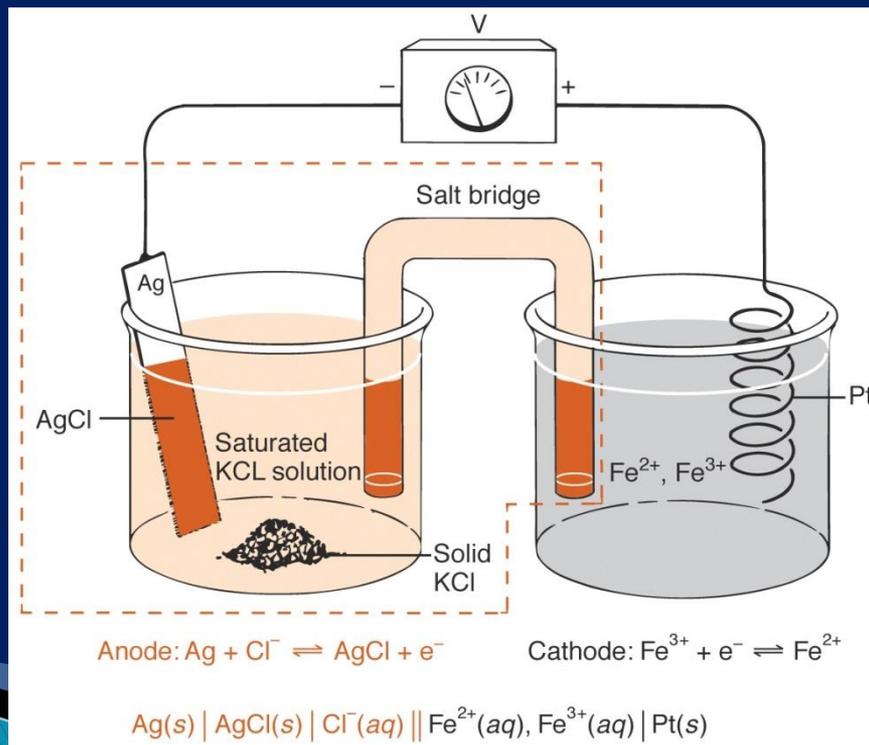
Electrodo de 3era especie

- a) El electrodo responde a un catión diferente
- b) El par $\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}$ cuando se le añade CaY^{2-} responde a la actividad del Ca^{2+} .

Electrodos indicadores

Electrodos redox metálicos (inertes)

- Se emplea un metal inerte, normalmente Pt y Au.
- La solución contiene una especie con dos estados de oxidación.



Cálculos de Potenciales de Celda

Potencial de celda

Ejemplo:

Calcule el potencial de la siguiente celda e indique el tipo de celda.



Las dos semirreacciones son:



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771 V$$



$$E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 = 0,334V$$

Potencial de Celda

El potencial del electrodo derecho es:

$$E_{derecho} = 0,771 V - 0,0592 \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)$$

$$E_{derecho} = 0,771 V - 0,0592 \log \left(\frac{0,0100}{0,0250} \right)$$

$$E_{derecho} = 0,795 V$$

Potencial de Celda

El potencial del electrodo izquierdo es:

$$E_{\text{izquierdo}} = 0,334 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{[U^{4+}]}{[H^+]^4 * [UO_2^{2+}]} \right)$$

$$E_{\text{izquierdo}} = 0,334 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{0,200}{(0,0300)^4 * (0,0150)} \right)$$

$$E_{\text{izquierdo}} = 0,120 \text{ V}$$

Potencial de Celda

El potencial de la celda es:

$$E_{celda} = E_{derecho} - E_{izquierdo}$$

$$E_{celda} = 0,795 V - 0,120 V = 0,674 V$$

El signo positivo del potencial de celda indica que la reacción de la celda es *espontánea* y la celda es *galvánica*. La reacción global es:



Cálculos de Constantes de Equilibrio

Constantes de Equilibrio

Una de las aplicaciones que tienen las medidas de potencial eléctrico, es la posibilidad de determinar las constantes de equilibrio de reacciones redox.

Partiendo del ejemplo anterior, donde la reacción de celda es:



La ecuación de Nernst es:

$$E_{celda} = E_{celda}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \left(\underbrace{\frac{[UO_2^{2+}] * [Fe^{2+}]^2 * [H^+]^4}{[U^{4+}] * [Fe^{3+}]^2}}_{K_{eq}} \right)$$

Constantes de Equilibrio

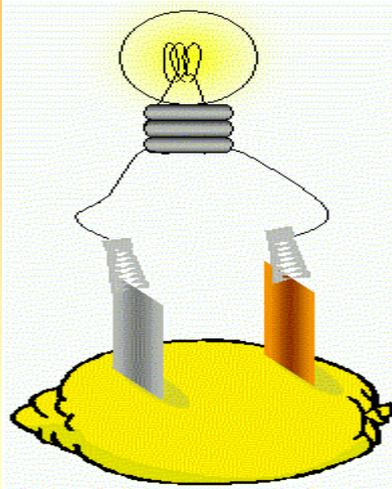
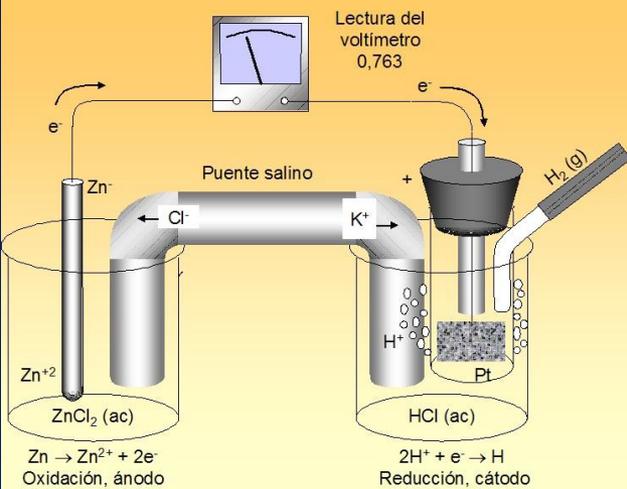
Cuando una reacción redox alcanza el equilibrio, cesa la transferencia de electrones y el potencial medido es cero, por lo tanto:

$$0 = E_{celda}^0 - \frac{0,0592}{2} \log Keq$$

Despejamos la Keq, quedando:

$$Keq = 10^{\frac{2 \cdot E_{celda}^0}{0,0592}}$$

En este caso $E_{celda}^0 = 0,437 V$, por lo que Keq es $5,80 \times 10^{14}$.



Titulaciones Potenciométricas

Prof. Arnoldo González

Clase IV

Titulaciones potenciométricas

Comprende

- a) Una reacción de valoración.
- b) Una o varias reacciones indicadoras. Estas son reacciones electroquímicas que se producen en el electrodo indicador.
- c) La precisión está restringida por la agudez de la curva de titulación y de la precisión con que se añade el titulante.

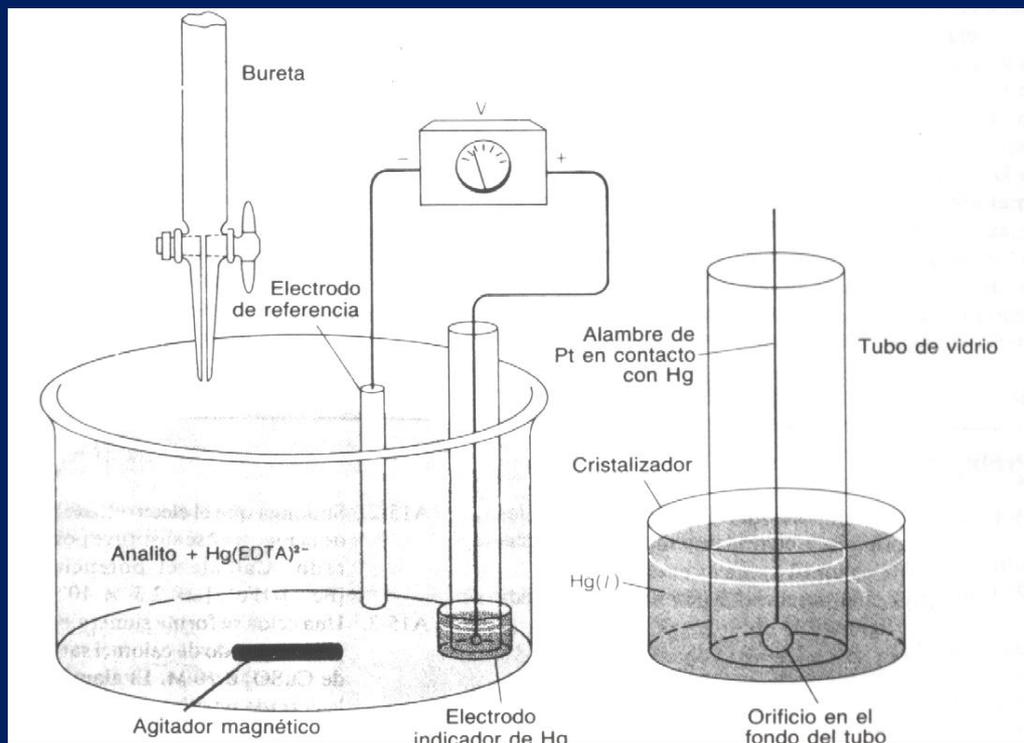
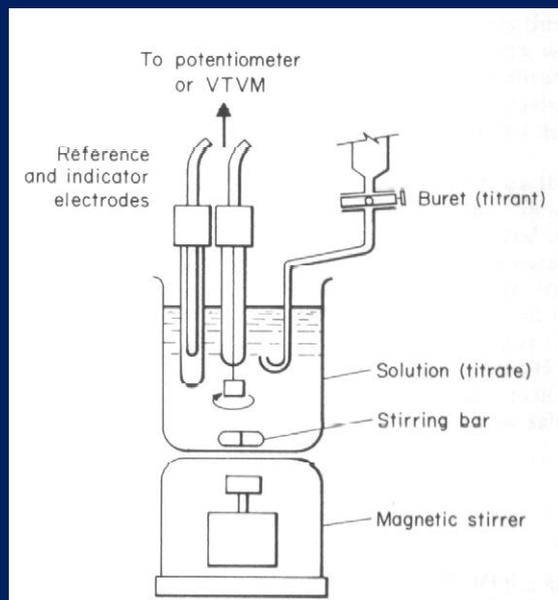
Titulaciones potenciométricas

Comprende

- a) Se pueden realizar titulaciones ácido–base que contienen partículas coloidales muy grandes y altamente cargadas, tales como proteínas.
- b) Cálculos de constantes de disociación de ácidos y bases mediante titulaciones.
- c) Cálculo de constantes de equilibrio de reacciones y productos de solubilidad.
- d) En el caso de los ISEs, se pueden titular soluciones coloreadas, opacas o sucias; o con material suspendido.

Titulaciones potenciométricas

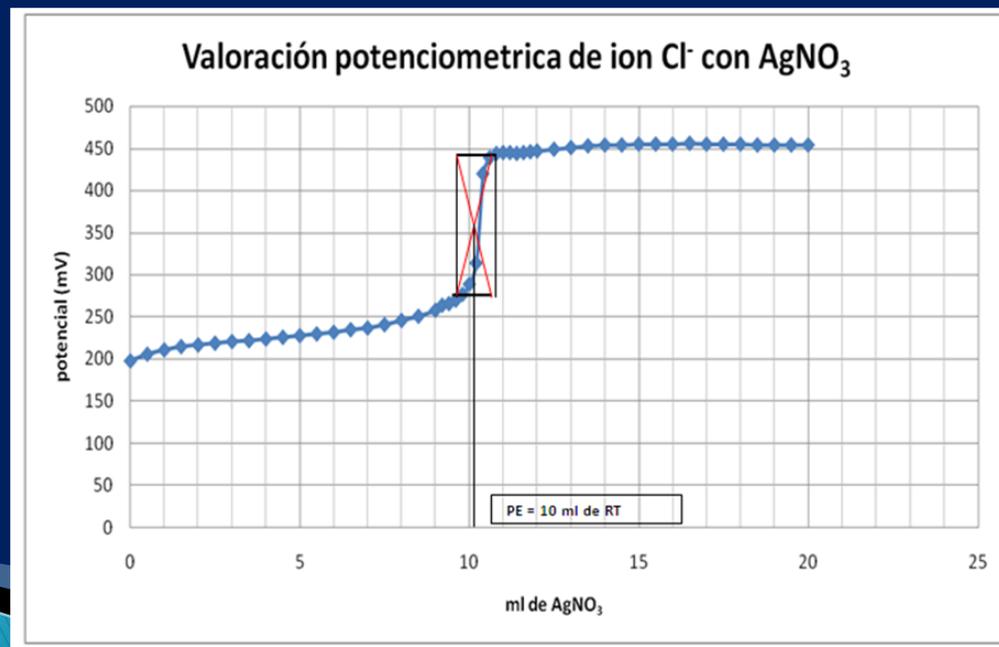
Montaje



Curvas de Valoración

Se representa el potencial de electrodo para el sistema en las ordenadas de la curva para la valoración redox –mejor que la función p– de un reactivo.

Tras cada adición de reactivo valorante se alcanza el equilibrio, condición en la cual los potenciales de los electrodos son idénticos.



Curvas de Valoración

Ejemplo

Dedúzcase la curva de valoración de 50,00 mL de hierro (II) 0,0500 N, con cerio (IV) 0,100 N. Supóngase que ambas disoluciones son 1,0 M en H₂SO₄.

Se estable la reacción global:



En este caso no se indica el electrodo de referencia a emplear. Se asumirá que se emplea ESC cuyo potencial es 0,244 V. En la solución que se valora, se introduce un electrodo de platino como electrodo indicador.

Curvas de Valoración

a) Al inicio

No puede estimarse el potencial en virtud de que no se conoce con exactitud la cantidad de Fe^{3+} presente en la solución.

b) Adición de 5,00 mL de Ce^{4+}

Se calculan los miliequivalentes presentes de Fe^{2+} y los miliequivalentes añadidos de Ce^{4+} .

$$meqFe^{2+} = V * [Fe^{2+}] = 50,0 \text{ mL} * 0,0500 \text{ N} = 2,50 \text{ meq}$$

$$meqCe^{4+} = V * [Ce^{4+}] = 5,00 \text{ mL} * 0,100 \text{ N} = 0,50 \text{ meq}$$

Curvas de Valoración

De acuerdo a la reacción general:



Inicial	2,50 meq	0,50 meq		
Final	2,00 meq	0	0,50 meq	0,50 meq

Para el cálculo del potencial en este punto se puede emplear cualquiera de las dos semireacciones que intervienen en el proceso global, ya que ambas darán el mismo potencial. Dadas las semirreacciones:



Curvas de Valoración

Y la ecuación de Nernst para estas semirreacciones:

$$E_{ind} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - 0,0592 \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) \quad Ec. 4$$

$$E_{ind} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^o - 0,0592 \log \left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right) \quad Ec. 5$$

Al añadir el valorante, la reacción alcanzará el equilibrio químico, en el cual se cumple que:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{ind} \quad Ec. 6$$

Curvas de Valoración

Antes del punto de equivalencia se puede emplear cualquiera de los dos sistemas para el cálculo del potencial del electrodo indicador. Sin embargo se empleará el sistema de $Fe^{3+}-Fe^{2+}$, puesto que las concentraciones de estas especies puede estimarse fácilmente.

Se calculan las concentraciones:

$$[Fe^{2+}] = \frac{2,00 \text{ meq}}{55,0 \text{ mL}} = 0,0364 \text{ N}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{0,50 \text{ meq}}{55,0 \text{ mL}} = 9,10 \times 10^{-3} \text{ N}$$

Curvas de Valoración

En este caso se puede asumir que la normalidad es igual a la molaridad de las especies de hierro puesto que en la reacción interviene un electrón.

$$E_{ind} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - 0,0592 \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)$$

$$E_{ind} = 0,68 \text{ V} - 0,0592 \log \left(\frac{0,0364}{9,10 \times 10^{-3}} \right) = 0,644 \text{ V}$$

Y el potencial de la celda:

$$E_{celda} = E_{ind} - E_{ref} = 0,644 \text{ V} - 0,244 \text{ V} \rightarrow E_{celda} = 0,400 \text{ V}$$

Curvas de Valoración

c) Al añadir 25,0 mL de Ce^{4+} (Punto de equivalencia)



Inicial	2,50 meq	2,50 meq		
Final	0	0	2,50 meq	2,50 meq

De acuerdo a lo señalado en la estequiometria de la reacción:

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] \text{ Ec. } 7$$

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \text{ Ec. } 8$$

Curvas de Valoración

Como se estableció previamente, se pueden emplear cualquiera de los dos sistemas para el cálculo del potencial del electrodo indicador:

$$E_{ind} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - 0,0592 \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) \quad Ec.4$$

$$E_{ind} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^o - 0,0592 \log \left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right) \quad Ec.5$$

Sustituyendo lo establecido en las ecuaciones 7 y 8 en la ecuación 4, se tiene:

Curvas de Valoración

Sustituyendo lo establecido en las ecuaciones 7 y 8 en la ecuación 4, se tiene:

$$E_{ind} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0,0592 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right) \quad Ec.9$$

Aplicando propiedades de los logaritmos a la Ec. 9 se tiene:

$$E_{ind} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,0592 \log \left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right) \quad Ec.10$$

Curvas de Valoración

Sumando las ecuaciones 10 y 5 tenemos:

$$E_{ind} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,0592 \log \left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right) \quad Ec. 10$$

$$E_{ind} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} - 0,0592 \log \left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right) \quad Ec. 5$$

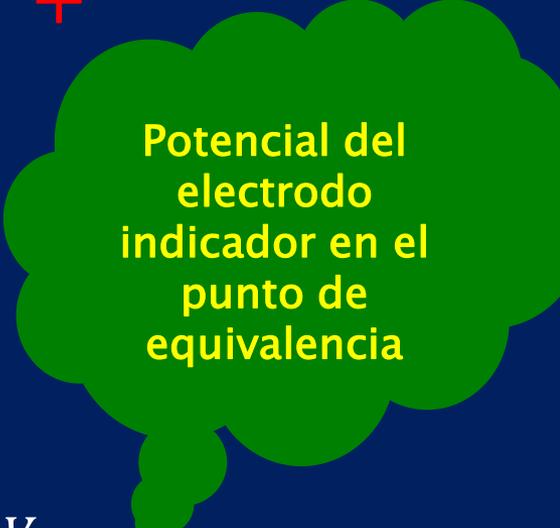
$$2E_{ind} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ}$$

Al despejar se tiene que

$$E_{ind} = \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ}}{2} = \frac{0,68 \text{ V} + 1,44 \text{ V}}{2} = 1,06 \text{ V}$$

$$E_{celda} = 1,06 \text{ V} - 0,244 \text{ V} = 0,816 \text{ V}$$

+



Potencial del electrodo indicador en el punto de equivalencia

Curvas de Valoración

c) Al añadir 26,0 mL de Ce^{4+} (Después del punto de equivalencia)



Inicial	2,50 meq	2,60 meq		
Final	0	0,1	2,50 meq	2,50 meq

Después del punto de equivalencia se emplea el sistema Ce^{3+} – Ce^{4+} para el cálculo del potencial del electrodo indicador, puesto que se conocen con precisión las cantidades de Ce^{3+} – Ce^{4+} presentes en la solución.

Curvas de Valoración

La ecuación de Nernst para el sistema $Ce^{3+}-Ce^{4+}$:

$$E_{ind} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - 0,0592 \log \left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right) \quad Ec.5$$

Las concentraciones son:

$$[Ce^{3+}] = \frac{2,5 \text{ meq}}{76 \text{ mL}} = 0,0329 \text{ N}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{0,1 \text{ meq}}{76 \text{ mL}} = 0,00132$$

Curvas de Valoración

Como en el caso del hierro, en la semirreacción del cerio interviene un electrón (ver Ec. 3), por lo cual la normalidad es igual a la molaridad. Sustituyendo las concentraciones en la ecuación 5:

$$E_{ind} = 1,44 V - 0,0592 \log \left(\frac{0,0329}{0,00132} \right) \quad Ec. 5$$

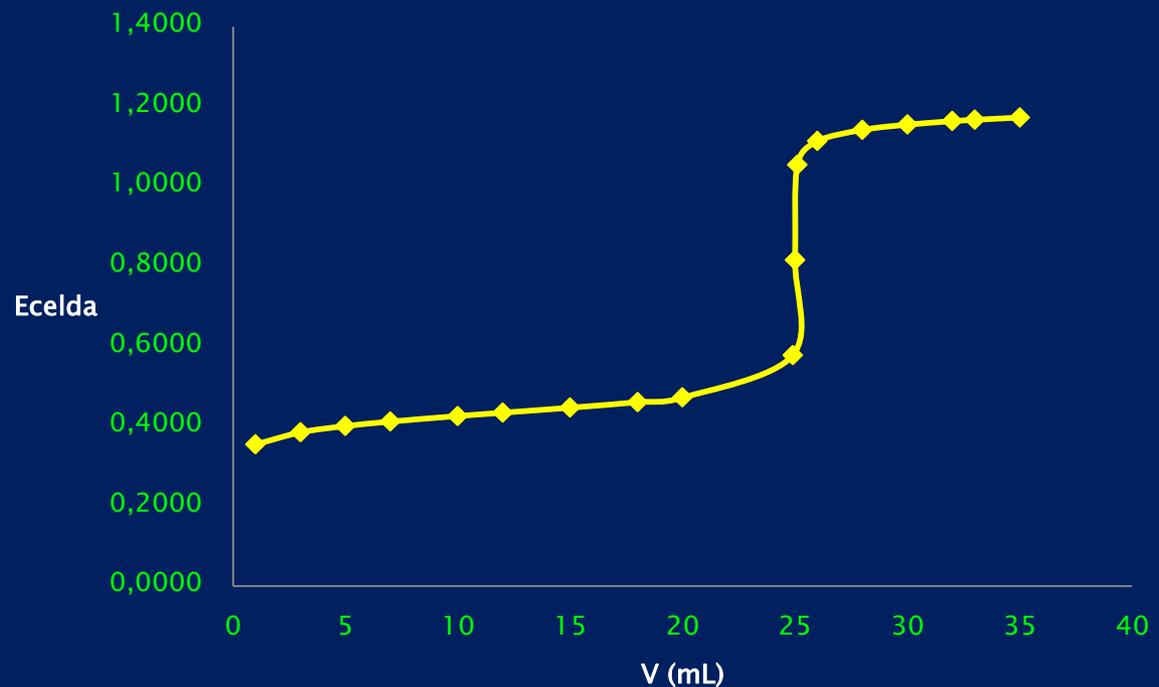
$$E_{ind} = 1,36 V$$

$$E_{celda} = 1,36 V - 0,244 V = 1,12 V$$

Curvas de Valoración

Con la ayuda de una hoja de cálculo de Excel se hicieron los cálculos mostrados previamente y construyó la curva de titulación potenciométrica.

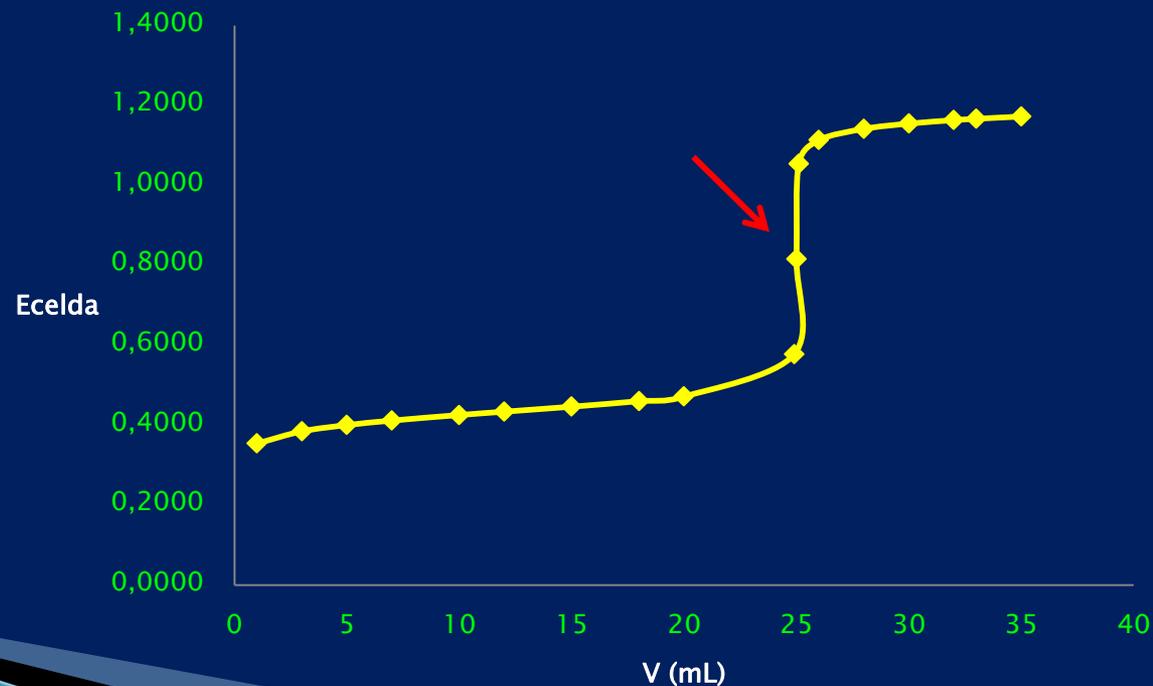
V (mL) Ce ⁴⁺	Ecelda (V)
1	0,354
3	0,385
5	0,400
7	0,412
10	0,426
12	0,434
15	0,446
18	0,460
20	0,472
24,9	0,578
25	0,816
25,1	1,054
26	1,113
28	1,141
30	1,155
32	1,163
33	1,167
35	1,172



Curvas de Valoración

Detección del Punto final

Con el gráfico anterior se puede estimar visualmente el punto de inflexión en la parte casi vertical de la curva y se lo escoge como punto final.

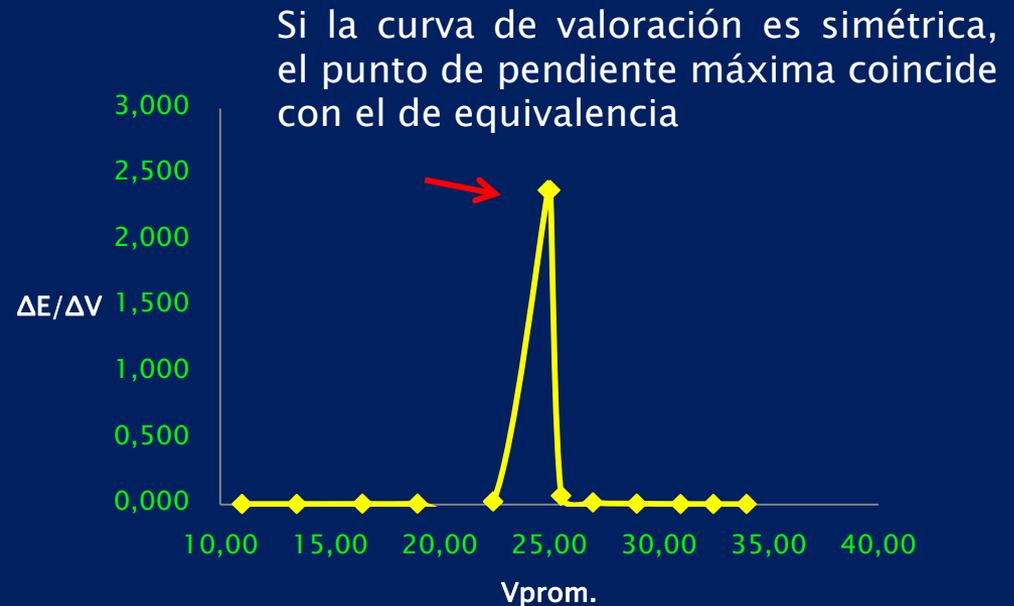


Curvas de Valoración

Detección del Punto final

Un segundo enfoque para detectar el punto final es calcular el cambio de potencial por unidad de volumen de valorante ($\Delta E/\Delta V$), lo cual equivale a estimar la primera derivada numérica de la curva de valoración.

$\Delta E/\Delta V$	Vprom.
0,004	11,00
0,004	13,50
0,005	16,50
0,006	19,00
0,022	22,45
2,381	24,95
2,380	25,05
0,066	25,55
0,014	27,00
0,007	29,00
0,004	31,00
0,003	32,50
0,003	34,00

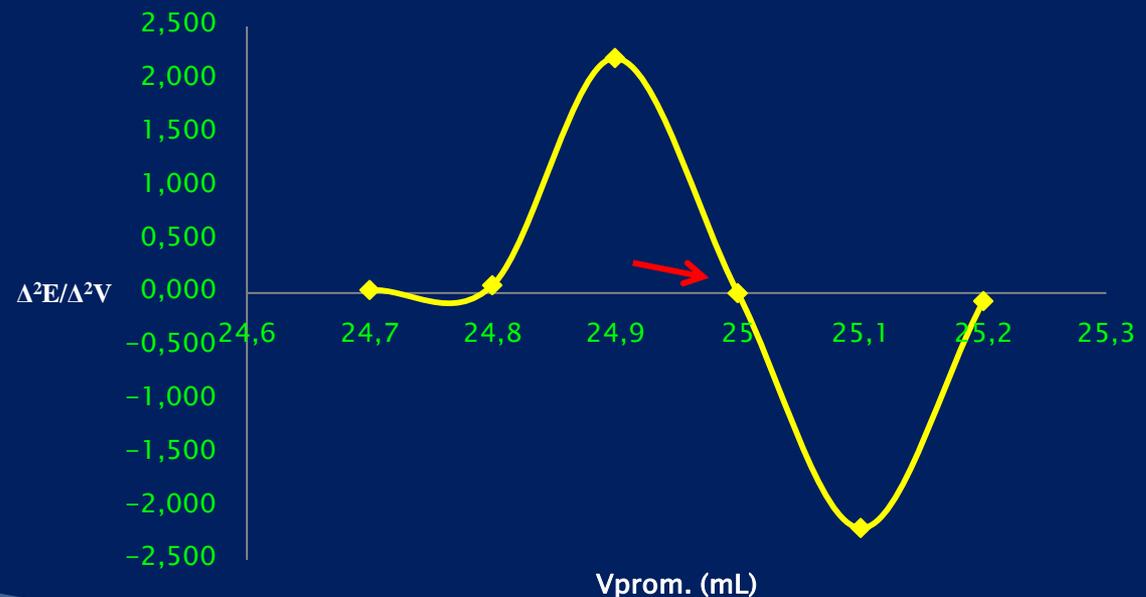


Curvas de Valoración

Detección del Punto final

También se emplea el gráfico de la segunda derivada (Δ^2E/Δ^2V), en el cual la intersección con el eje de las X cuando el signo de la segunda derivada cambia se toma como punto final de la valoración.

Vprom. (mL)	Δ^2E/Δ^2V
24,7	0,030
24,8	0,074
24,9	2,202
25	-0,001
25,1	-2,202
25,2	-0,074



Curvas de Valoración

Detección del Punto final

Los métodos considerados para la detección del punto final se basan en el supuesto de que la curva de valoración es simétrica alrededor del punto de equivalencia.

Esta hipótesis es válida siempre que la reacción entre las especies sea equimolar y que los procesos en el electrodo indicador sean reversibles.