Potenciometría

La potenciometría no es más que la medición de la diferencia de potencial de una celda electroquímica (y en un alto porcentaje de las veces, para aplicaciones comunes, la diferencia de potencial se mide cuando la corriente que pasa por los electrodos es igual a cero). El instrumental necesario incluye un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo para medir esa diferencia de potencial.

Electrodos de Referencia

Como lo que se mide es una diferencia de potencial entre dos electrodos es deseable que el potencial de uno de los electrodos sea conocido, constante en el tiempo e independiente de la composición de la solución que se estudia. A este tipo de electrodos se les conoce como electrodos de referencia. El electrodo de referencia además debe obedecer la ley de Nernst,* debe retornar a su potencial original después de haber estado sometido a corrientes pequeñas, y que sus propiedades varíen poco con la temperatura.

El electrodo que más comúnmente se toma como referencia para tabular potenciales de electrodo es el electrodo estándar de hidrógeno, que se puede representar por medio de la cadena:

$$||Pt_{(s)}, H^{+}_{(1M)} |H_{2(g,\ 1atm)}$$

al que por convenio se le asigna el valor arbitrario de 0 V (en los convenio americano, europeo y de la IUPAC) y corresponde al equilibrio electroquímico:

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftarrows H_{2(g)}$$

Sin embargo, el electrodo estándar de hidrógeno no se puede utilizar en la práctica ya que, como muchos sistemas de la termodinámica en estado estándar, son inasequibles experimentalmente. El electrodo de hidrógeno que realmente se utiliza tiene el aspecto del mostrado en la Figura 1 y se conoce como electrodo normal de hidrógeno o electrodo de hidrógeno (si la concentración de ion hidronio no es 1N). Este tipo de electrodos es difícil de construir y mantener ya que se necesita una disolución de un ácido con una actividad de los iones hidrógeno igual a la unidad, a través de la cual, y alrededor de un electrodo de platino recubierto electrolíticamente de platino platinado

---

* Ley de Nernst de la potenciometría: se utiliza para calcular el potencial de equilibrio de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, P = 1 atm, y T = 25ºC), y tiene la siguiente forma:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF}\log\frac{[Ox]^{a}}{[Rd]^{b}} \quad \text{para el equilibrio químico} \quad aOx + ne^{-} \rightleftarrows bRd$$

donde E es el potencial de equilibrio del electrodo, E^{0} el potencial estándar del equilibrio electroquímico, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, n la cantidad de moles de electrones que participan en dicho equilibrio y F la constante de Faraday (96485.3383 Coulomb/ equivalente de carga eléctrica)

Para T=298.15K la ecuación se reduce a:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.05916V}{n}\log\frac{[Ox]^{a}}{[Rd]^{b}}$$

(o negro de platino), hay que burbujear gas hidrógeno muy puro a la presión exacta de 1 atmósfera (Recordar que el hidrógeno es un gas muy inflamable y explosivo).

Los electrodos de referencia más comúnmente utilizados en la práctica son el electrodo de calomel (o de calomelanos) y el de Plata/Cloruro de Plata.

La cadena que representa al electrodo de calomelanos se representa como:

$$||Hg_2Cl_{2(saturado)}, KCl(xM)|Hg$$

donde *x* representa la molaridad de la solución de cloruro de potasio y el equilibrio presente en el electrodo es:

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftarrows 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$$

El potencial de este electrodo varía con la concentración de KCl y por lo tanto ésta debe especificarse al describir el electrodo (Figura1). El electrodo saturado de calomelanos es el más utilizado por su facilidad de preparación y su potencial a 25°C es 0.244V referido al electrodo estándar de hidrógeno. La ecuación de Nernst de este electrodo será:

$$E = E^0 + \frac{0.05916}{2}\log\left(\frac{\left[Hg_2Cl_{2(s)}\right]}{\left[Hg_{(l)}\right]\left[Cl^-\right]^2}\right)$$

Pero como la actividad de los sólidos y los líquidos es igual a la unidad:

$$E = E^0 + \frac{0.05916}{2}\log\left(\frac{1}{\left[Cl^-\right]^2}\right) \qquad \textbf{Eq 1}$$

Y aplicando las propiedades de los logaritmos:

$$E = E^0 + \frac{0.05916}{2}\left\{\log(1) - 2\log\left[Cl^-\right]\right\} \qquad \textbf{Eq 2}$$

$$E = E^0 - 0.05916\log\left[Cl^-\right] \qquad \textbf{Eq 3}$$

Y como por definición $pCl = -\log\left[Cl^-\right]$

$$E = E^0 + 0.05916\,pCl \qquad \textbf{Eq 4}$$

El electrodo de Plata/Cloruro de Plata es similar y consta de un electrodo de plata sumergido en una solución de KCl saturada de cloruro de plata, la cadena que representa a este electrodo es:

$$||AgCl_{(saturado)}, KCl_{(xM)}|Ag$$

y el equilibrio que ocurre en el electrodo es:

$$AgCl_{(s)} + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cl^-$$

El electrodo de Plata/Cloruro de Plata es el electrodo de referencia más ampliamente comercializado y su potencial a 25°C es 0.222V. Su ecuación de Nernst es:

$$E = E^0 + 0.05916\log\left(\frac{\left[AgCl_{(s)}\right]}{\left[Ag_{(s)}\right]\left[Cl^-\right]}\right) \qquad \textbf{Eq 5}$$

La cual puede simplificarse segun los mismos pasos detallados anteriormente a:

$$E = E^0 + 0.05916\,pCl \qquad \textbf{Eq 6}$$

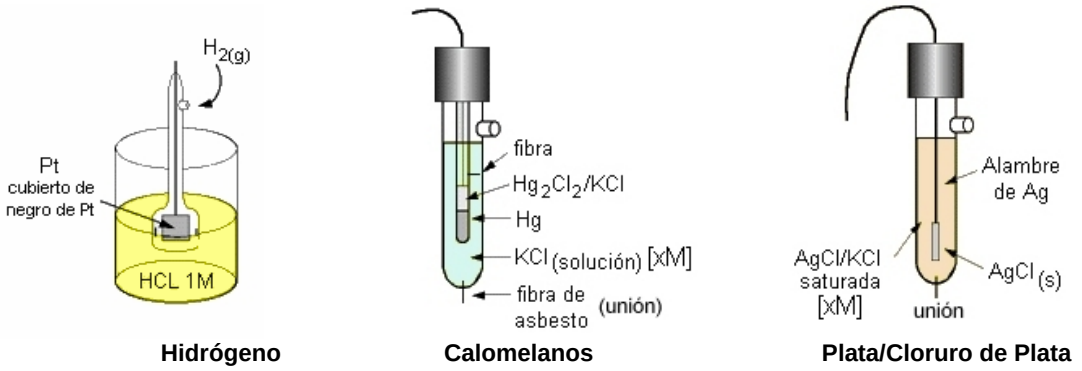


Figura 1. Electrodos de referencia

En la utilización de los electrodos de referencia tales como los de calomelanos y plata/cloruro de plata, el nivel del líquido interno debe mantenerse siempre por encima del de la disolución de la muestra para impedir la contaminación de la disolución del electrodo y la obstrucción de la unión debido a la reacción de la disolución con los iones plata o mercurio de la disolución interna. La obstrucción de la unión es probablemente la causa más frecuente del comportamiento errático de la celda en las medidas potenciométricas.

Por otra parte si se mantiene el nivel del líquido por encima del de la disolución del analito, es inevitable que se contamine algo la muestra. En la mayoría de los casos, la contaminación es tan pequeña que no tiene trascendencia. Sin embargo, en la determinación de iones tales como cloruro, potasio, plata y mercurio, se deben tomar precauciones para evitar esta fuente de error. Una posibilidad es interponer un segundo puente salino entre el analito y el electrodo de referencia. Este puente debe contener un electrólito que no interfiera, tal como nitrato de potasio o sulfato de sodio. Varios fabricantes de instrumentos ofertan electrodos de doble unión que presentan este diseño.

Electrodos Indicadores.

Un electrodo indicador ideal responde de forma rápida y reproducible a los cambios de actividad del ion analito. Aunque ningún electrodo indicador es absolutamente específico en su respuesta, actualmente se dispone de unos pocos que son marcadamente selectivos. Hay dos tipos de electrodos indicadores: metálicos y de membrana.

Electrodos Indicadores de Membrana

Existe una gran variedad de electrodos de membrana que permiten la determinación rápida y selectiva de numerosos cationes y aniones por medidas potenciométricas directas. Debido a su gran selectividad a menudo se les llama electrodos selectivos de iones. También se les conoce como electrodos de *pIon* debido a que su respuesta se registra generalmente como una función *p*, por ejemplo *p*H, *p*Ca, $pN0_3$, etc.

Los electrodos de membrana selectivos de iones difieren en la composición física o química de la membrana. El mecanismo general por el que son selectivos a un ión particular depende de la naturaleza de la membrana, a diferencia de los electrodos indicadores metálicos para los que el potencial tiene su origen en la tendencia de una reacción de oxidación/reducción a producirse en la superficie del electrodo. En los electrodos de membrana, por el contrario, el potencial observado es un potencial de

unión[†] que se desarrolla en la membrana que separa la disolución del analito de la disolución de referencia.

Las membranas de estos electrodos deben tener ciertas propiedades:

1. Solubilidad mínima: Esta es una propiedad muy importante ya que es necesario garantizar que la estructura de la membrana no se altere durante el análisis. Como las disoluciones del analito son generalmente acuosas, muchas membranas están formadas por moléculas grandes o agregados moleculares insolubles en agua tales como los vidrios de sílice o resinas poliméricas. Los compuestos inorgánicos iónicos de baja solubilidad, tales como los haluros de plata, también se pueden convertir en membranas.
2. Conductividad eléctrica. Una membrana debe presentar algo de conductividad eléctrica aunque sea pequeña. Generalmente, esta conducción se debe a la migración en el interior de la membrana de iones con una sola carga.
3. Reactividad selectiva con el analito. La membrana o alguna de las especies contenida en la matriz de la membrana deben ser capaces de unirse selectivamente con los iones del analito. Existen tres tipos de uniones: por intercambio iónico, por cristalización y por acomplejación. Los dos primeros son los más comunes.

Electrodos de vidrio

El electrodo de vidrio es un electrodo indicador de membrana selectivo a iones hidróneo y constituye la pieza fundamental en la medición potenciométrica del pH. Su uso se encuentra ampliamente difundido ya que hasta el momento no se conoce otra técnica tan precisa como esta. El principio del electrodo de vidrio fue descubierto accidentalmente por McInnes y Dole cuando observaron que el vidrio que estaban utilizando en sus investigaciones era sensible a variaciones de pH.[1] Luego de su descubrimiento estudiaron además la influencia de la composición en el comportamiento de dichos electrodos.[2] Su investigación constituye la base de los electrodos empleados actualmente.

El cuerpo de los electrodos de vidrio está formados por un tubo de vidrio (o plástico) no conductor y un bulbo sensible a iones H^+ (membrana). En su interior hay un electrodo de referencia interno que no es sensible a los cambios de pH, por ejemplo Ag/AgCl, y una solución de concentración conocida de iones hidróneo (Figura 2).

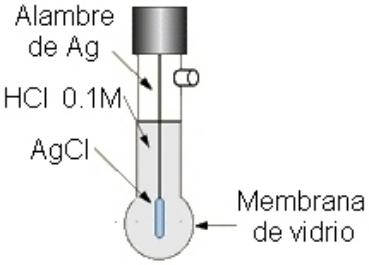


Figura 2. Electrodo de vidrio.

[†] El potencial de unión debe su origen a las diferentes movilidades de aniones y cationes. Si los aniones y cationes de un electrolito tienen diferentes movilidades, se difunden a diferentes velocidades a través de la membrana. Esto produce una separación de carga local a ambos lados de esta y por tanto una diferencia de potencial. Este potencial depende del tipo, concentración y temperatura del electrolito. Por ejemplo si dos disoluciones de HCl 0.1 y 0.01 M están separadas por una membrana porosa se produce una difusión de iones H+ y Cl- desde la disolución más concentrada hacia la más diluida. Como la movilidad del H+ es mayor que la del Cl-, del lado de la membrana donde se encuentra la menor concentración de HCl aparece un exceso de H+, y en el otro queda un exceso de Cl-. La diferencia de potencial entre estas dos acumulaciones de carga es el potencial de unión líquida.

La representación esquemática de la celda correspondiente al electrodo de vidrio en la Figura 3 sería:

$$\text{Analito de } [H^+] \text{ desconocida} \mid \underbrace{\text{Membrana de vidrio} \mid H^+, Cl^-_{(0.1M)}, AgCl_{(saturado)} \mid Ag}_{\text{Electrodo de vidrio}}$$

La figura 3 muestra una representación esquemática de la membrana de vidrio. La red de silicato en el vidrio presenta una estructura irregular, donde los átomos de oxígeno cargados negativamente pueden enlazarse con cationes del tamaño adecuado. Los cationes monovalentes pueden moverse lentamente a través de la red de silicatos. Las dos superficies expuestas de la membrana se hidratan en presencia de agua, permitiendo que los cationes presentes en las regiones hidratadas del gel de la membrana difundan, pasando del vidrio a la solución. Al mismo tiempo los iones H^+ de la solución pueden difundir hacia el interior de la membrana. Este proceso de intercambio de cationes entre la membrana y la solución constituye un equilibrio de intercambio iónico. Un electrodo de vidrio responde selectivamente a cationes H^+ porque solamente estas especies se enlazan significativamente a la capa de gel.

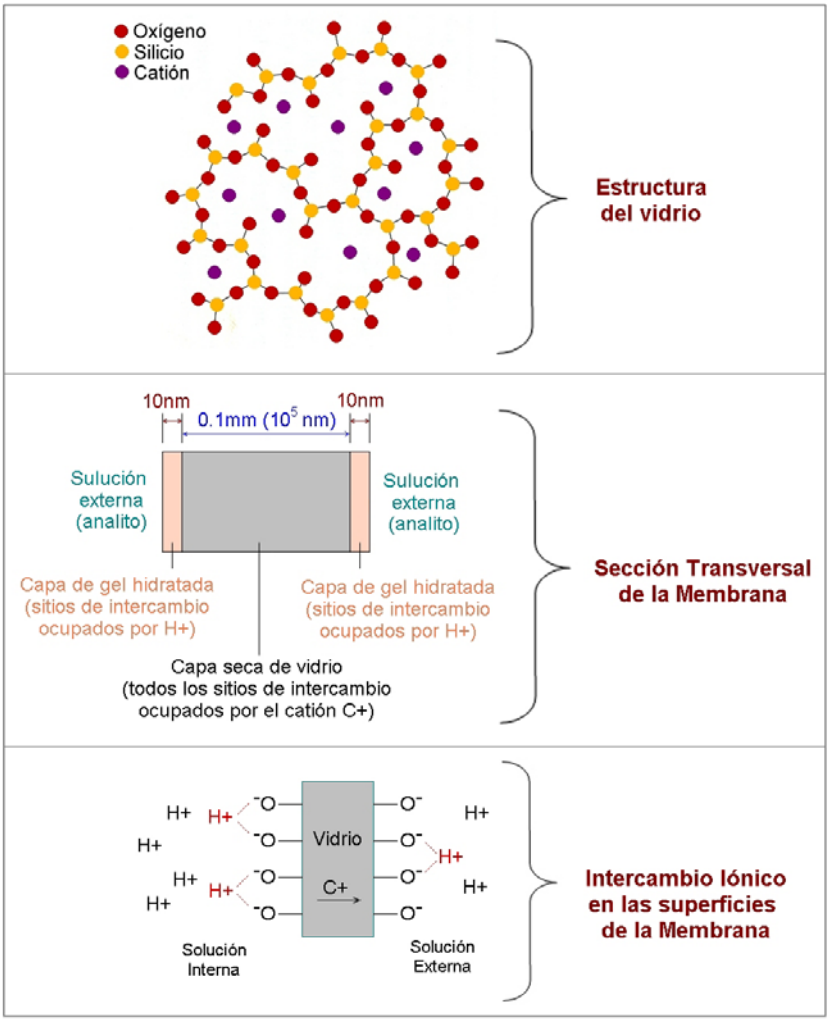


Figura 3. Representación esquemática de una membrana de vidrio.

Los electrodos de vidrio pueden clasificarse de acuerdo a:

- La composición de su membrana: diferentes tipos de membrana pueden hacer que el electrodo sea más resistente, expandir su rango de temperaturas o prevenir errores a pHs extremos. Existen diferentes tipos de vidrios utilizados en electrodos comerciales, algunos ejemplos son: vidrio para propósito general (varios rangos de pH y temperaturas hasta 100°C), vidrio azul (pH de 0 a 13 y temperaturas hasta 110°C), vidrio ambar (pH de 0 a 14, temperaturas hasta 110°C y bajo error de sodio)
- Cuerpo: Electrodos con cuerpo de vidrio (resisten altas temperaturas y materiales y solventes altamente corrosivos, pero son mecánicamente frágiles) y Electrodos con cuerpo de Epoxi (son resistentes a los golpes pero no deben ser utilizados a altas temperaturas ni para compuestos inorgánicos).
- Sustancia de relleno: Recargables (tienen puertos que permiten rellenar la cavidad con la solución de referencia y por tanto son económicos y duraderos) y Sellados (prácticamente no necesitan mantenimiento, pero deben ser reemplazados cuando el nivel de la solución de referencia está bajo)

Uno de los materiales que más ampliamente se ha utilizado para la construcción de las membranas es el vidrio Corning 015, que está formado aproximadamente por un 22% de Na_2O, 6% de CaO y 72% de SiO. Esta membrana tiene una respuesta específica a los iones hidrógeno hasta un pH aproximadamente 9. A valores superiores el vidrio empieza a dar una cierta respuesta al sodio, al igual que a otros cationes monovalentes, a este error se le conoce como error alcalino o error de sodio y provoca que el pH de la solución se estime en un valor más ácido que el real. A pHs muy ácidos, por otra parte ocurre un error equivalente pero de signo contrario, causado por la saturación de la membrana que impide una mayor protonación, dando como resultado una estimación del pH del analito menos ácida que su valor real. El rango de pHs libre de estos errores depende del electrodo en cuestión y debe ser especificado por el fabricante, por lo que es importante asegurarse antes de escoger el electrodo que el rango de pHs de interés está libre de ambos errores.

El intercambio iónico en la membrana ocurre entre los cationes monovalentes de la red del vidrio y los protones de la disolución. Este proceso implica exclusivamente a los cationes monovalentes ya que los cationes di y trivalentes están demasiado fuerte retenidos en la estructura del silicato para poder intercambiarse con los iones de la disolución. En general el equilibrio de intercambio iónico puede entonces escribirse como:

$$H^{+}_{solución} + Na^{+}Gl^{-}_{vidrio} \rightleftarrows Na^{+}_{solución} + H^{+}Gl^{-}_{vidrio}$$

El sistema actual de medición de pH es, por excelencia, el electrodo de combinación o electrodo combinado. Su nombre deriva de la práctica inicial en que el electrodo sensor de H^{+} estaba separado del electrodo de referencia; la combinación de ambos en una sola estructura llevó a su nombre actual. Una representación esquemática de este tipo de electrodos se muestra en la Figura 4.

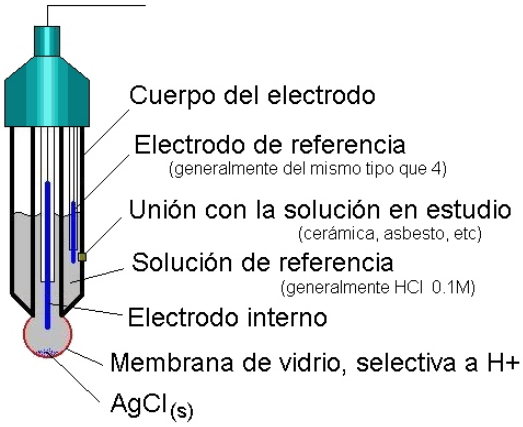
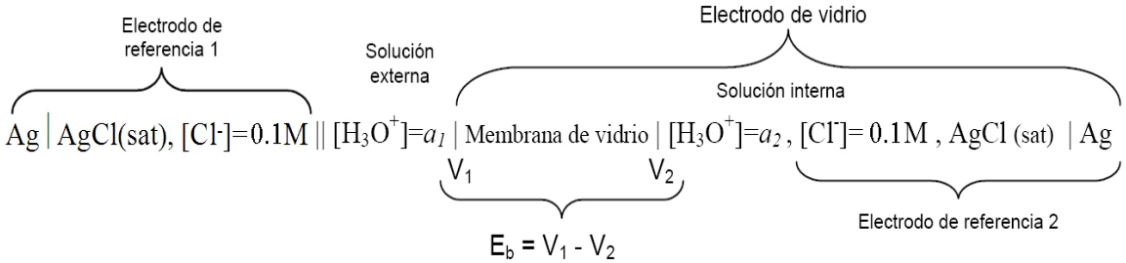


Figura 4. Electrodo combinado de vidrio sensible a H^+

El esquema del electrodo combinado de vidrio sería entonces:



Y el potencial de la celda (E_H) dependerá de las actividades a_1 y a_2 a ambos lados de la membrana de vidrio, donde a_2 es constante, de acuerdo con:

$$E_H = E_{AgCl/Ag(referencia2)} - E_{AgCl/Ag(referencia1)} + E_j + E_a + E_b \qquad \textbf{Eq 7}$$

Donde E_j es el potencial de unión, E_a el potencial de asimetría[‡] y tanto estos dos como los potenciales asociados a las medias celdas de referencia deben mantenerse constantes. E_b es justamente la diferencia de potencial que aparece como consecuencia de la diferencia entre las actividades a_1 y a_2, por lo tanto la ecuación anterior puede escribirse de una forma mucho más simplificada si reunimos en uno solo término todos los potenciales que permanecen constantes:

$$E_H = cte + (V_2 - V_1) \qquad \textbf{Eq 8}$$

donde

$$cte = E_{AgCl/Ag(referencia2)} - E_{AgCl/Ag(referencia1)} + E_j + E_a \qquad \textbf{Eq 9}$$

Y como la diferencia de potenciales (V_2-V_1) está relacionada con las actividades del ion hidróneo a cada lado de la membrana por relaciones tipo la de Nernst obtenemos la siguiente relación

$$E_H = cte + 0.05916 \log \frac{a_1}{a_2} \qquad \textbf{Eq 10}$$

Y como a_2 es constante la Eq. 10 se transforma en:

[‡] Potencial de asimetría: Si se colocan soluciones idénticas y electrodos de referencia idénticos a ambos lados de la membrana la diferencia (V_2-V_1) debería ser igual a cero. Sin embargo al realizar este experimento se ha observado un pequeño potencial al que se le llama potencial de asimetría. Este cambia lentamente con el tiempo. Las causas del potencial de asimetría no son claras, incluyen factores como las diferencias de tensión producidas en las dos superficies del vidrio durante la fabricación de la membrana, el ataque mecánico o químico de la superficie y la contaminación de la superficie externa durante el uso. El efecto del potencial de asimetría sobre una medición del *p*H se elimina con la calibración frecuente del electrodo con un amortiguador patrón de *p*H conocido.

$$E_H = L + 0.05916 \log a_1 \qquad \textbf{Eq 11}$$

$$E_H = L - 0.05916 \; pH \qquad \textbf{Eq 12}$$

donde el *p*H corresponde al de la solución del analito y *L* es una nueva constante dada por:

$$L = E_{AgCl/Ag(referencia2)} - E_{AgCl/Ag(referencia1)} + E_j + E_a - \log a_2 \qquad \textbf{Eq 13}$$

De acuerdo con la Eq. 12 la relación entre el potencial del electrodo de vidrio y el pH del analito es lineal, con una ordenada al origen (*L*) característica de cada electrodo en particular y una pendiente que debe ser negativa y con el valor absoluto de su pendiente igul a 0.05916. Estos valores corresponderían a un electrodo ideal, sin embargo en la práctica los parámetros de la relación pueden variar con el uso del electrodo por lo que se hace necesario calibrarlos con frecuencia.

Calibración

Como los electrodos de vidrio de pH miden la concentración de H^+ relativa a sus referencias deben ser calibrados periódicamente para asegurar la precisión. Para esto se usan buffers de calibración; i.e. soluciones estandarizadas contra una referencia de pH, certificada por el NIST, que permiten calibrar con una resolución de hasta 0.001 unidades de pH. Aunque, por la linealidad del sistema la calibración contra un punto de referencia sería suficiente, 2 o hasta 3 puntos aseguran resultados más confiables. Los buffers estándar que se utilicen deben escogerse con valores de pH en el entorno de los que se quieren determinar.

Precauciones en el manejo de electrodos de vidrio

- La medición se afecta cuando la superficie de la membrana de vidrio esta sucia con grasa o material orgánico insoluble en agua, que le impide hacer contacto con la muestra, por lo anterior se recomienda la limpieza escrupulosa de los electrodos.
- Los electrodos deben ser enjuagados con agua destilada entre muestras.
- No hay que secarlos luego con un paño pues podríamos cargarlo electroestáticamente. Se recomienda apoyar suavemente un papel, sin pelusas, para remover el exceso de agua será suficiente.
- El electrodo debe ser mantenido húmedo siempre. Se recomienda que se lo guarde en una solución de 4 M KCl; o en un buffer de solucion de pH 4 ó 7. No debe guardarse el electrodo en agua destilada pues esto causaría que los iones "se escurrieran" por el bulbo de vidrio, y el electrodo se volvería inútil.

Bibliografía

[1] D. A. MacInnes, M. Dole, *Ind. and Eng. Clzem*. (*Analytical Edition*) **1929**, 1, **57**.
[2] D. A. MacInnes, M. Dole, *J. Am. Chem. Soc*.; **1930**, 52, 29.
[3] Daniel C. Harris "Análisis Químico Cuantitativo" Sexta Edición. Editorial Reverté S.A. 2007.
[4] http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/apquim-an-instr-8/ "Apuntes química analítica e instrumental: Electrodos y potenciómetro" Biblioteca electrónica de la Universidad de Chile.
[5] http://ull.chemistry.uakron.edu/analytical (Prof. James K. Hardy)