



MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

INTRODUCCIÓN

Los métodos electroquímicos son todos aquellos métodos instrumentales que se emplean para medir corrientes eléctricas, cargas y potenciales para aplicaciones analíticas. Los procesos a los cuales es aplicable el electro análisis son aquellos en que se verifica una oxidación, una reducción o ambas y aquellos en los que se produce difusión o dilución de las especies con carga.

Los distintos métodos electroanalíticos pueden clasificarse según que es lo que se mide:

Conductimétricos: al aplicar un voltaje a una solución, los iones presentes se mueven al electrodo de carga opuesta contribuyendo al paso de corriente eléctrica. La contribución de cada ión depende de su concentración, carga eléctrica y movilidad en el medio. Esta técnica se utiliza para evaluar la cantidad total de iones en solución lo cual tiene una gran importancia en la calidad de aguas y suelos para determinadas especies vegetales. Este parámetro se denomina en las ciencias agrarias y ambientales la “salinidad del aguas de riego” y “salinidad del suelo”.

Una forma de medir la conductividad de la solución es introducir dos electrodos para determinar la resistencia. La resistencia que se mide depende de los siguientes factores:

- Áreas de los electrodos
- Forma de los electrodos
- Posición mutua de los electrodos en la solución
- Identidad e las especies en la solución
- Concentración de las especies
- Temperatura

En esta técnica se mide la **conductividad eléctrica o conductancia, CE** (inversa de la resistencia)

$$CE = \frac{1}{R} = \frac{I}{V}, \text{ cuyas unidades son } \Omega^{-1} \text{ Ohmnios, S Siemens, Mhos.}$$

Para cuantificar las medidas de conductividad, debe calibrarse el instrumento emplando soluciones de concentración conocida y luego realizar la medida de la solución problema.

Coulombimétricas: la solución a analizar se coloca en una celda electrolítica, se mide la cantidad de electricidad consumida en la reducción de analito al estado metálico. La cantidad del analito se calcula a partir de la ley de Faraday:

$$\text{gramos del analito} = \frac{Q(\text{Culombios}) \times PM(\text{peso molecular del analito})}{F \times n}$$

Q es la cantidad de electricidad que circula que es igual a la corriente por el tiempo que tarda el analito en reducirse

F es la constante de Faraday

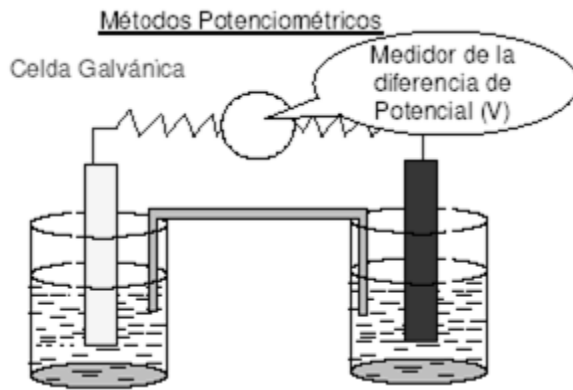
N es el número de electrones puestos en juego en la reacción de reducción



Esta técnica es empleada por ejemplo para determinar bajas concentraciones de metales pesados.

Potenciométricos: se basan en la medida de diferencia de potenciales entre un electrodo indicador y un electrodo de referencia. La ecuación de Nernst nos permite relacionar el

potencial medido con la concentración del analito.



MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

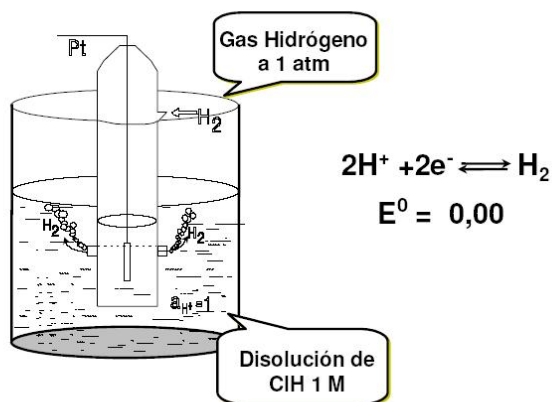
El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una solución mediante la medida de la diferencia de potencial que aparece entre dos electrodos.

La medición del potencial se determina bajo condiciones reversibles, en forma termodinámica, esto implica que se debe dejar pasar el tiempo suficiente hasta alcanzar el equilibrio, extrayendo la mínima cantidad de corriente, para no influir sobre el equilibrio que se establece entre la membrana y la disolución de la muestra.

Para obtener mediciones analíticas válidas en potencimetría, uno de los electrodos deberá tener un potencial constante, es decir que no debe sufrir cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como **electrodo de referencia**. Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado **electrodo indicador o de trabajo**.

Electrodos de referencia: son aquellos que miden el mismo potencial cualquiera que sea la naturaleza de la solución en que se introduzcan y por tanto dan una referencia a la medida del electrodo indicador. En la mayoría de los casos están constituidos por un conductor metálico en contacto con una sal poco soluble de su metal, y una solución de composición constante y alta concentración llamado electrolito de referencia.

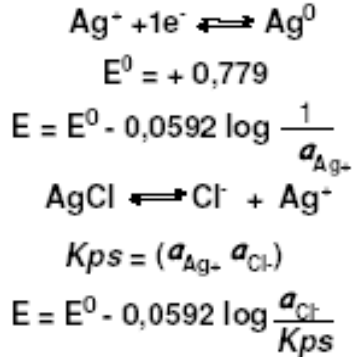
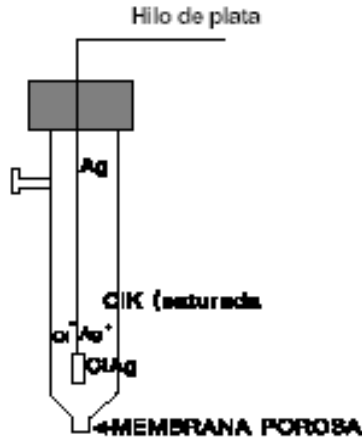
Electrodo Normal de Hidrógeno



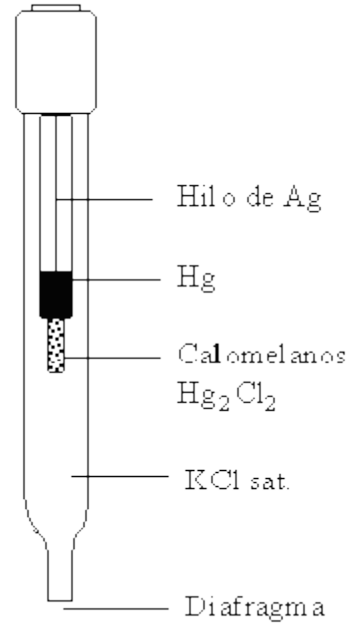
El **electrodo normal de hidrógeno (ENH)**, se emplea como electrodo de referencia fundamental, pero de manera cotidiana se emplean otros dos electrodos de referencia: de **calomel** (el nombre calomel se empleaba antiguamente para referirse al cloruro mercurioso, Hg_2Cl_2) y de **plata-cloruro de plata**. En la figura se muestra una representación de los mismos:



Electrodo de Plata /Cloruro de plata



SCE



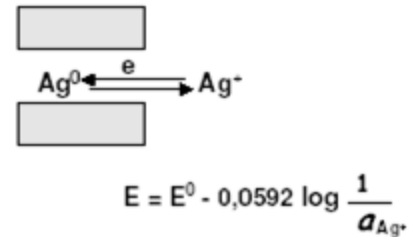
Electrodos indicadores

Los electrodos indicadores responden directamente a los cambios producidos en la concentración del analito. Se clasifican en dos grandes grupos:

o Electrodo indicadores metálicos:

Estos electrodos generan un potencial eléctrico en respuesta a una reacción redox que tiene lugar en la superficie metálica del electrodo. La mayoría de ellos se construyen con un metal relativamente inerte, es decir que no participa en ninguna reacción química (Pt, Au, Pt). Su misión es transmitir electrones de una especie presente en la disolución o hacia ella. El electrodo de oro es el más inerte de los electrodos metálicos. Un ejemplo es el electrodo de plata que se muestra en la figura, que nos permite medir la concentración de iones plata.

Electrodos metálicos de 1ª Clase



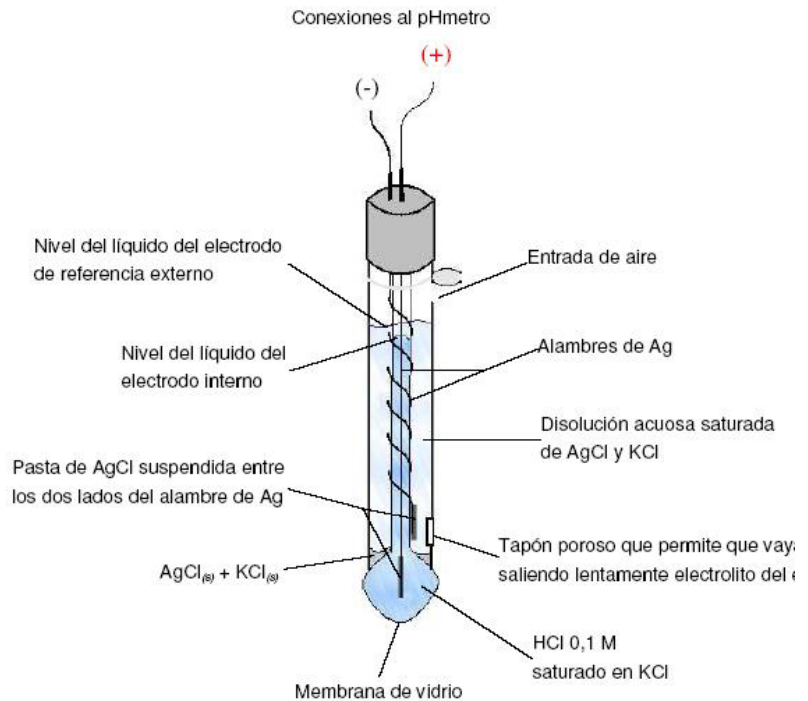
o Electrodo indicadores selectivos de iones

Los electrodos selectivos de iones difieren fundamentalmente de los electrodos indicadores metálicos en que los primeros no dependen de procesos redox. Los electrodos selectivos de iones generan un potencial eléctrico por migración selectiva de un ion determinado a través de una membrana. Un electrodo selectivo de iones ideal está constituido por una membrana delgada, a través de la cual puede migrar sólo el ion al que está destinada. Los demás iones no pueden atravesarla.

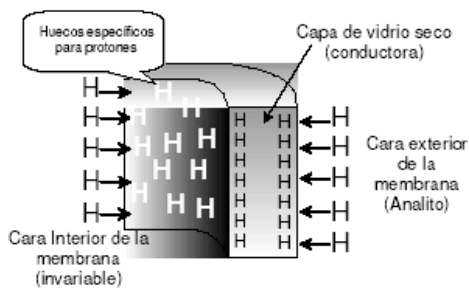
Electrodos selectivos a los protones

El **electrodo de vidrio** usado para medir el pH es el ejemplo más común de un electrodo selectivo de iones. Idealmente, un electrodo selectivo de iones responde sólo al ion a que se destina y no está afectado por otras especies. En la práctica siempre hay ciertas interferencias por otros iones. En la figura se muestra un electrodo de vidrio **combinado**, es decir que está constituido por el electrodo **selectivo** y el electrodo de **referencia** todo en una única unidad.

La parte sensible del electrodo es un bulbo de vidrio fino, en el extremo inferior del mismo. El electrodo de referencia es un electrodo de Ag/AgCl.



Corte transversal de una membrana de vidrio hidratada



Las dos superficies de la membrana expuestas se hinchan cuando absorben agua. La mayoría de los cationes metálicos situados en las regiones hidratadas del gel de la membrana difunden, pasando del vidrio a la solución. Al mismo tiempo, los protones de la solución pueden difundirse hacia el interior de la membrana. La reacción de sustitución de cationes metálicos por protones en el vidrio es un equilibrio de intercambio iónico. La razón de que un electrodo de vidrio responda selectivamente a los protones y no a los demás

iones, es porque sólo los protones se enlazan significativamente a la capa hidratada del gel. La diferencia de concentración de protones entre el interior de la membrana (esta concentración es constante) y la concentración en el exterior (esta es la concentración de protones en la solución) genera un potencial que se mide respecto del electrodo de referencia y responde a la siguiente ecuación de Nerst

$$E = \text{constante} + \beta \times 0,05916 \log \frac{|H^+|_{\text{exterior}}}{|H^+|_{\text{interior}}}$$

El valor de β depende del tipo de vidrio empleado en la construcción del bulbo y de la forma de cada electrodo en particular. El término constante, denominado **potencial de asimetría**, sería nulo si las dos caras de la membrana fueran idénticas. Esto es, no debería observarse diferencia de potencial si las concentraciones de protones fueran iguales y si la membrana fuera ideal. Para compensar este potencial de asimetría, el electrodo se **calibra**.



Calibración

Antes de efectuar cualquier medida, se debe calibrar el electrodo de vidrio utilizando soluciones amortiguadoras, esto nos permite validar la escala de pH del instrumento. Generalmente, el primer paso es sumergir el electrodo en un buffer de pH = 7. Luego en electrodo se retira de la solución, se lava con agua destilada se seca y se sumerge en una solución buffer diferente de pH 7, según la región donde se vayan a realizar las mediciones de pH de la muestra.

En los pH-metros controlados por microprocesador da igual el orden en que se introducen las soluciones amortiguadoras. En los pH-metros, con mandos de ajuste, no, siempre se deben leer las instrucciones del manual correspondiente antes de llevar a cabo la calibración.

Hay que hacer notar que los valores de pH de las disoluciones buffer dependen de la temperatura como podemos ver en la siguiente tabla:

t °C	Soluciones amortiguadoras		
	pH 4.00	pH 7.00	pH 9.00
10	3.99	7.06	9.13
20	3.99	7.02	9.04
25	4.00	7.00	9.00
30	4.00	6.99	8.96
40	4.02	6.98	8.90
50	4.04	6.97	8.84
60	4.07	6.97	8.78

Referencias Primarias (molaridad)	pH a 25 °C
Ftalato KH, 0.05 M	4.004
KH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄ , 0.025 M cada una	6.863
NaHCO ₃ + Na ₂ CO ₃ , 0.025 M cada una	10.014

Para medidas precisas de pH, la temperatura de la muestra deberá coincidir con la temperatura a la que se lleva a cabo las medidas de las soluciones amortiguadoras empleadas en la calibración. Si la muestra está a distinta temperatura que los buffer o hay cambios importantes de temperatura entre las muestras, debemos considerarlo y para ello resulta muy práctico utilizar una sonda de Pt100 de compensación automática de temperatura.

Mantenimiento de los electrodos de pH

El electrodo de vidrio es relativamente inmune a las interferencias del color, turbidez, material coloidal, cloro libre, oxidantes y reductores. La medición se ve afectada cuando la superficie de la membrana de vidrio está sucia con grasa o material orgánico insoluble en agua, que le impide hacer buen contacto con la muestra, es por ello que se recomienda la limpieza escrupulosa de los electrodos.



Almacenamiento

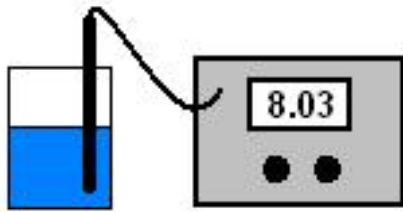
Los electrodos de pH siempre se deben guardar en un medio acuoso, nunca en seco.

- Electrodos de pH combinados: en el electrolito de referencia.
- Electrodos de pH separado: en agua destilada.

Cuidado de la Membrana de Vidrio

- Después de medidas en soluciones no acuosas, sumergir el electrodo en agua destilada entre medidas.
- Después de medidas en medios que contienen proteínas, sumergir el electrodo varias horas en una disolución de pepsina (5% de pepsina en HCl 0.1 M) y lavar con H₂O.

Métodos potenciométricos directos



Se mide en forma directa el potencial del electrodo indicador a partir del cual se puede determinar la actividad (o concentración) del analito. Estas medidas constituyen un método rápido y cómodo para medir la concentración de muchos cationes y aniones.

El pH que determinado por la siguiente expresión:

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

entonces

$$pH = \frac{E_{celda} - E^*}{0.059}$$

*E** es una constante diferente para cada celda, es por ello tan importante la calibración previa a cada medida

	pH	Conc. H ⁺	Conc. OH ⁻	pOH
	14	1 x 10 ⁻¹⁴	1 x 10 ⁰	0
NaOH, 0.1 M	13	1 x 10 ⁻¹³	1 x 10 ⁻¹	1
Blanquedor casero Amoniaco casero	12	1 x 10 ⁻¹²	1 x 10 ⁻²	2
Agua de cal	11	1 x 10 ⁻¹¹	1 x 10 ⁻³	3
Leche de magnesia	10	1 x 10 ⁻¹⁰	1 x 10 ⁻⁴	4
Borax	9	1 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻⁵	5
Clara de huevo, agua de mar Sangre humana, lágrimas	8	1 x 10 ⁻⁸	1 x 10 ⁻⁶	6
Punto de neutro	7	1 x 10 ⁻⁷	1 x 10 ⁻⁷	7
Lluvia	6	1 x 10 ⁻⁶	1 x 10 ⁻⁸	8
Café negro	5	1 x 10 ⁻⁵	1 x 10 ⁻⁹	9
Plátanos, tomates	4	1 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻¹⁰	10
Vino	3	1 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻¹¹	11
CocaCola, vinagre	2	1 x 10 ⁻²	1 x 10 ⁻¹²	12
Jugo de limón	1	1 x 10 ⁻¹	1 x 10 ⁻¹³	13
Jugo gástrico	0	1 x 10 ⁰	1 x 10 ⁻¹⁴	14

Algunos ejemplos de medidas directas empleando un electrodo selectivo de protones se dan en la tabla siguiente:



Ventajas

- ✓ Permite la detección de numerosos cationes y aniones
- ✓ Permite la detección de concentraciones entre 10^{-1} y 10^{-9} M
- ✓ Se adapta fácilmente al control automático
- ✓ Son rápidas

Desventajas

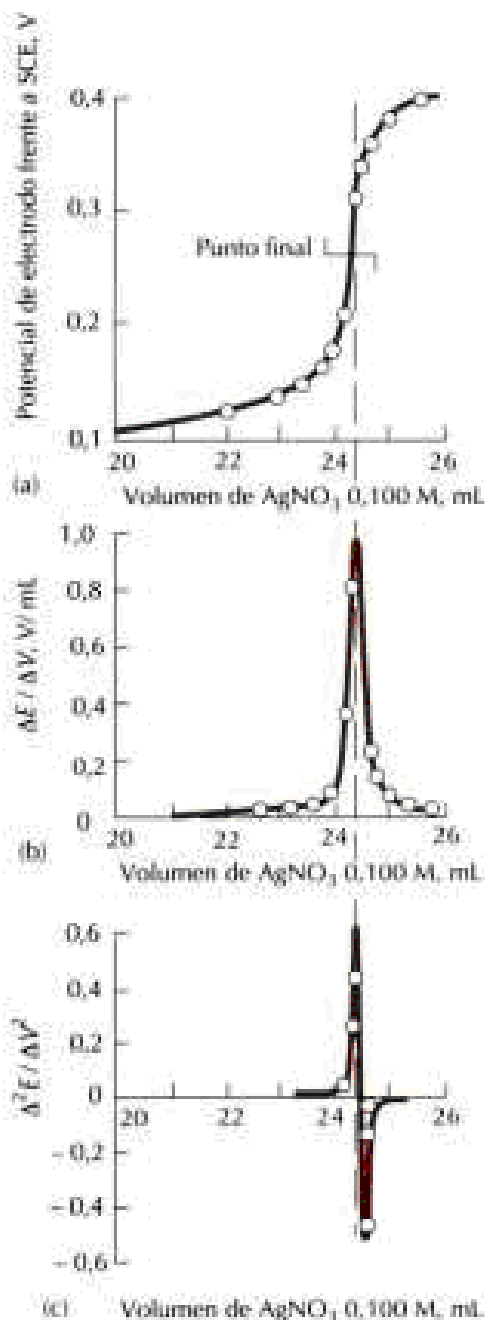
- ✓ El límite de detección depende del electrodo utilizado
- ✓ Preparación de soluciones para calibrar el electrodo de la misma composición de la solución del analito

Métodos Potenciométricos indirectos: valoraciones potenciométricas

Se puede caracterizar una valoración potenciométrica como una valoración en la cual se registra el cambio en el potencial de una celda durante una valoración en función del volumen de valorante agregado. La principal meta de este procedimiento es la localización precisa del punto final, aunque además puede obtenerse información de índole termodinámica, incluidas las constantes de disociación de ácidos débiles y las constantes de estabilidad de los complejos entre otras.

En comparación con otros métodos para la localización de punto final en valoraciones, la técnica de valoración potenciométrica ofrece varias ventajas:

- ✓ Es aplicable a sistemas químicos que tienen tan vivos colores que con ellos serían inútiles los métodos que emplean un indicador visual
- ✓ Una valoración potenciométrica es especialmente útil cuando no se dispone de un indicador
- ✓ Es un método valioso para las valoraciones en solventes no acuosos
- ✓ Elimina decisiones subjetivas concernientes a los cambios de color del indicador en el punto final
- ✓ Elimina la necesidad de llevar a cabo ensayos en blanco
- ✓ Pueden emplearse para valoraciones: ácido - base, complejométricas, de precipitación y redox

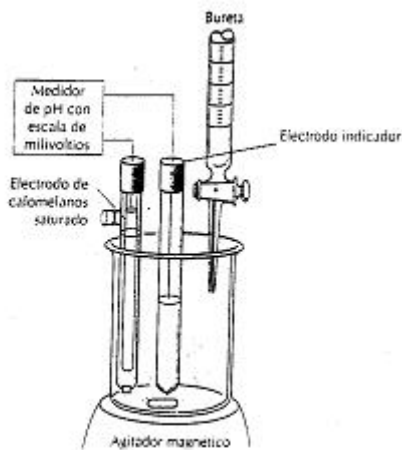




- ✓ La exactitud del punto final es mejor que la que se consigue empleando indicadores visuales



EQUIPAMIENTO:



El equipamiento necesario es sencillo:

- ✓ Un vaso de valoración (generalmente se emplea un vaso de precipitado abierto)
- ✓ Una bureta con el agente valorante de normalidad conocida
- ✓ Un electrodo indicador y un electrodo de referencia
- ✓ Es aconsejable que la solución esté bien agitada durante el curso de la valoración, por lo tanto debe emplearse un agitador magnético

APLICACIONES

- **Determinación de NaCl en cenizas o directamente en alimentos:** el cloruro es valorado en una solución de ácido nítrico con un electrodo de plata y solución de nitrato de plata. Como ejemplo podemos nombrar determinaciones en productos cárnicos, frutos de mar, repostería e infusiones
- **Determinación de proteínas según Kjeldahl:** el nitrógeno se obtiene a través del método mencionado, siendo valorado con ácido sulfúrico a aproximadamente pH 4,6, siendo el punto final de la valoración el punto de inflexión de la curva y que se produce a pH = 4,9, este método puede utilizarse para todos los alimentos.
- **Determinación de la acidez total en vinos, frutas, jugos, verduras, hortalizas:** Con la remoción de los ácidos volátiles por medio de una ebullición corta, la muestra es valorada a un valor de pH predefinido. Con el vino éste pH sería por ejemplo pH= 7, con los jugos de fruta pH = 8,1. Es importante calibrar el electrodo pues el punto final se obtiene para un valor extremo de pH y no por el punto de inflexión

Otras determinaciones:

- acidez en grasas y aceites
- SO₂ en vinos
- sulfatos mediante el uso de electrodos selectivos
- dureza total



Cuestionario

1. ¿Cómo puede clasificar a los métodos electroquímicos?
2. ¿Cuál es el objetivo de los métodos potenciométricos?
3. Defina electrodo indicador y electrodo de referencia
4. ¿Qué tipo de electrodos indicadores conoce, descríbalos?
5. Describa el electrodo de vidrio.
6. ¿A qué iones es sensible el electrodo de vidrio?
7. Describir cómo y por qué se calibra un electrodo de vidrio
8. ¿Cómo relaciona la concentración del analito con el potencial medido en una determinación potenciométrica?
9. ¿Puede la calibración llevarse a cabo a cualquier temperatura?
10. ¿Qué se mide en una medida potenciométrica directa?
11. Cuales son las ventajas y desventajas de las medidas potenciométricas directas?
12. ¿En qué casos sería de utilidad una valoración potenciométrica?
13. ¿Qué se registra en un medida potenciométrica indirecta?
14. ¿Cuáles son las ventajas de las valoraciones potenciométricas frente a otros métodos de determinación de punto final?

BIBLIOGRAFIA

1. Rubinson, J.; Rubinson, K.: Química Analítica Contemporánea, Prentice-Hall Hispanoamericana 2000
2. Harris, D.C. "Análisis Químico cuantitativo", Iberoamericana, 1992
3. Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J., "Química Analítica", McGraw-Hill, Méjico, 1995
4. Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J., "Fundamentos de Química Analítica", Reverté, 1996.
5. Day JR, R.A y Underwood, A.L., "Química Analítica Cuantitativa" 5ta edición, Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. Méjico, 1989.