

Guía Pedagógica

Escuela Mons. Dr. Juan Antonio Videla Cuello

Profesora: Pizarro, Andrea Lorena

Año: 6to División: Única

Turno: Mañana

Área Curricular: Métodos y Técnica Analíticas Instrumentales II

Título de la propuesta: "Potenciometría: Los electrodos"

Cuestionario:

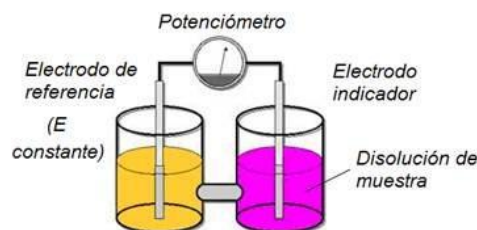
1. Leer atentamente el documento "Potenciometría: Los Electrodos"
2. Defina con un breve resumen el concepto de potenciometría.
3. Nombre alguna de las aplicaciones de la potenciometría en las principales áreas de análisis.
4. Mencione los instrumentos que se utilizan para hacer medidas potenciométricas.
5. Con respecto al electrodo de referencia mencione:
  - ¿Cuál es su función?
  - Nombre, esquematice y haga una breve descripción de los más utilizados.

## POTENCIOMETRÍA: LOS ELECTRODOS

La potenciometría es un método analítico electroquímico basado en la medida de la diferencia de potencial entre electrodos sumergidos en una solución, siendo el potencial de uno de los electrodos función de la concentración de determinados iones presentes en la solución. La medida de los potenciales de electrodo permite obtener de forma directa la concentración de una sustancia o seguir su evolución a lo largo de una reacción química (titulaciones). En otras palabras, los métodos potenciométricos comprenden dos tipos principales de análisis: La medición directa de un potencial de electrodo, con el cual se puede determinar la actividad o la concentración de un ion activo; y los cambios en la fuerza electromotriz que produce la adición de un titulante.

La potenciometría es una técnica de múltiples aplicaciones en las principales áreas de análisis por ejemplo: La determinación de distintos iones en procesos industriales, monitoreo de aire y gases contaminantes, determinación de diversos electrolitos en fluidos fisiológicos para análisis clínicos, determinaciones de iones constituyentes en muestras agrícolas, medio ambiente, farmacia, etc., han hecho de esta técnica una herramienta muy útil y de fácil aplicación para cualquier área de estudio, siendo susceptible a un desarrollo continuo.

Los instrumentos que se requieren para hacer medidas potenciométricas se llaman electrodos. Se usan por pares: uno, que se llama **de referencia**, se construye de modo que su potencial de semicelda permanezca esencialmente constante durante la medida; el otro, denominado **indicador**, se introduce en la disolución que contiene el ion y es realmente el que mide su concentración. Para ello se emplea un potenciómetro (o voltímetro de alta impedancia), que mide el potencial de la pila formada con ambos electrodos, aplicando internamente la ecuación de Nernst para calcular la concentración



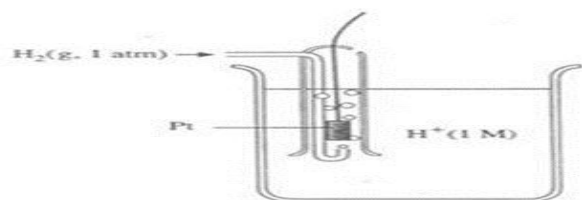
iónica que justifica el valor de potencial medido.

### ELECTRODOS DE REFERENCIA

Los electrodos de referencia más utilizados (electrodo normal de hidrógeno, de plata/cloruro de plata y de calomelanos).

#### Electrodo normal de hidrógeno

El electrodo de referencia por antonomasia es el electrodo normal (o estándar) de hidrógeno, que es el dispositivo que se muestra en la siguiente figura:



Se hace burbujear gas hidrógeno,  $H_2$ , a 1 atm de presión dentro de una disolución de HCl 1M en la que está sumergido un alambre de platino platinado (Pt recubierto de un galvanizado de Pt). En él se da la reacción

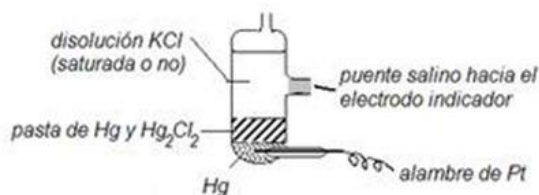


O bien la contraria, si actúa como ánodo. (Que el electrodo de hidrógeno actúe como ánodo o como cátodo depende de la tendencia relativa a la reducción o a la oxidación que tenga la reacción de la semicelda con la que se enfrente.)

Al electrodo normal de hidrógeno se le asigna un potencial normal de 0 V. ¿Por qué “se le asigna”? Porque los potenciales absolutos de una semipila no se pueden medir. Lo que se puede medir es la diferencia de potencial entre los electrodos de dos semipilas. (Es el momento de aclarar que la diferencia de potencial entre un electrodo determinado y el de hidrógeno es el valor que se da como potencial de electrodo en la tabla de potenciales).

### Electrodo de calomelanos

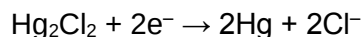
El mayor inconveniente del electrodo normal de hidrógeno es que su preparación es engorrosa, y asimismo su manipulación, ya que se necesita usar un gas ( $H_2$ ). Por eso, en la práctica se sustituye por otros que han demostrado ser buenos electrodos de referencia porque son capaces de mantener un potencial muy constante. Uno muy empleado es el de calomelanos (denominación antigua del cloruro de mercurio (I)).



Se construye depositando en el fondo de un recipiente mercurio líquido; sobre él  $Hg_2Cl_2$  (o una pasta de esta sal y Hg); y sobre todo ello una disolución de KCl de concentración conocida. Completa el dispositivo un alambre de platino que se introduce hasta que contacte con el Hg líquido. El KCl tiene por objeto mantener constante una propiedad denominada fuerza iónica; de ese modo se estabilizan las medidas del potencial. Puede optarse entre emplear una disolución saturada en KCl o bien no saturada. En el primer caso, el electrodo se llama de calomelanos saturado.

El potencial de este electrodo depende de la concentración de KCl y de la temperatura. Es más fácil preparar el electrodo de calomelanos saturado que el no saturado, ya que basta

añadir KCl a agua hasta que no se disuelva más. Su inconveniente es que su potencial varía con la temperatura más que el del no saturado. La reacción de reducción que se da en un electrodo de calomelanos es:

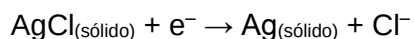


El potencial del electrodo de calomelanos saturado medido frente al estándar de hidrógeno es 0,2444 V a 25°. Es muy útil y sencillo de construir, pero no sirve para determinaciones analíticas a  $T > 60^\circ\text{C}$  porque el  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  se descompone.

Al ser un electrodo de referencia, el potencial de cualquier otro electrodo puede calcularse en relación a este. Así por ejemplo, el potencial normal de reducción del zinc se puede medir de la misma manera que se explica más arriba pero usando como referencia un electrodo de calomelanos. Si se emplea el saturado, solo hay que cambiar en la ecuación  $E_{\text{ENH}}$  por  $E_{\text{cal}} = 0,2444$  V. El potencial de la pila que se mide experimentalmente en este caso es 1,0044 V, por lo que se obtiene para el electrodo  $\text{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$  el valor  $-0,76$  V, es decir, el mismo que cuando se emplea como referencia el ENH.

#### Electrodo de Ag/AgCl

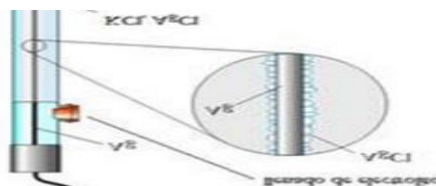
Otra semicelda de referencia muy empleada es la de plata / cloruro de plata. Está formada por un alambre de plata sumergido en una disolución de KCl y AgCl. Esta última sal es muy insoluble; se añade cantidad suficiente para que esté siempre saturada. La concentración de KCl suele ser o bien 3,5 M o la máxima admisible, en cuyo caso el electrodo se denomina saturado. El potencial normal de la reacción



es de 0,199 V medido frente al electrodo de referencia de hidrógeno (a 25 °C; el valor cambia con T). Un inconveniente de este electrodo es que es muy sensible a la luz. Su mayor ventaja es que es muy sencillo de preparar.

#### Electrodos de referencia compactos

En la práctica, para su más fácil uso, los electrodos de calomelanos y de Ag/AgCl se fabrican de modo “compacto”, de tal forma que pueden conservarse y transportarse sin riesgo de que se derrame el electrolito. Estos electrodos compactos no se colocan al lado de la semicelda que contiene el electrodo indicador sino que se sumergen dentro de ella, eliminándose así el puente salino. En vez de este, la pared contenedora del electrodo tiene un pequeño diafragma de una fibra o material cerámico porosos que permiten pasar pequeñas cantidades de iones para que circule la corriente y quede cerrado así el circuito. Este diafragma debe quedar completamente cubierto por el líquido contenido en el electrodo indicador cuyo potencial se quiere medir. La siguiente muestra un esquema de un electrodo compacto de Ag/AgCl.



**Esc. Mons. Dr. Juan Antonio Videla Cuello**  
**Año: 6to**  
**Métodos y Técnicas Analíticas Instrumentales II**

Directivo a cargo: Lic. Iván Jacome.