

Tarea 3

María del Rosario Aguilar Cruz

Juan Antonio Solís Carrera

Problema 1

Calcular los potenciales de electrodo de las siguientes semi-celdas:

- a) $\text{Ag}^+ (0.0152 \text{ M}) / \text{Ag}$
- b) $\text{Fe}^{3+} (2.35 \cdot 10^{-4} \text{ M}) / \text{Fe}^{2+} (0.200 \text{ M}) / \text{Pt}$
- c) $\downarrow \text{AgBr}, \text{Br}^- (0.100 \text{ M}) / \text{Ag}$

Datos:

Ag^+ / Ag ----- $E^\circ = 0.799 \text{ V}$

$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ----- $E^\circ = 0.771 \text{ V}$

$\downarrow \text{AgBr} / \text{Ag}$ ----- $E^\circ = 0.073 \text{ V}$

a)

$$E_{\text{celda}} = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Ag}]}{[\text{Ag}^+]}$$

$$E_{\text{celda}} = E^\circ - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{0.0152}$$

$$E_{\text{celda}} = 0.799 \text{ V} - 0.1076 \text{ V} = 0.691 \text{ V}$$

b)

$$E_{\text{celda}} = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Pt}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{celda}} = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{0.2}{2.35 \times 10^{-4}}$$

$$E_{\text{celda}} = 0.771 \text{ V} - 0.173 \text{ V} = 0.598 \text{ V}$$

c)

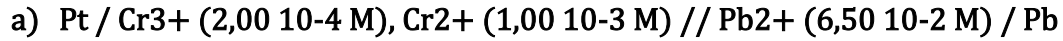
$$E_{\text{celda}} = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Br}^-][\text{Ag}]}{[\text{AgBr}]}$$

$$E_{\text{celda}} = E^\circ - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.100}{1}$$

$$E_{\text{celda}} = 0.073 \text{ V} - (-0.0592) \text{ V} = 0.1322 \text{ V}$$

PROBLEMA 2

Calcular el potencial teórico de cada una de las siguientes células. ¿Es la célula tal como está escrita galvánica o electrolítica?



Sabiendo que

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Tenemos entonces

$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{Pb}}^0 - E_{\text{Cr}}^0$$

Obteniendo estos valores de las tablas tenemos

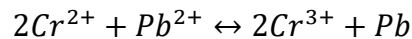
$$E_{\text{Pb}}^0 = -0.126$$

$$E_{\text{Cr}}^0 = -0.408$$

Por lo tanto

$$E_{\text{celda}}^0 = -0.126 + 0.408 = 0.282$$

Dada la reacción



Tenemos

$$n = 2, \quad [\text{Cr}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{Cr}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad [\text{Pb}^{2+}] = 6.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log Q$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}^{2+}]^2 [\text{Pb}^{2+}]} \right)$$

$$E_{\text{celda}} = 0.282 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{(2 \cdot 10^{-4} \text{ M})^2}{(1 \cdot 10^{-3} \text{ M})^2 (6.5 \cdot 10^{-2} \text{ M})} \right)$$

$$E_{\text{celda}} = 0.282 - (-0.006)$$

$$E_{\text{celda}} = 0.288 \text{ V}$$

Como el potencial es positivo se trata de una celda galvánica.

b) $\text{Hg} / \text{Hg}^{2+} (4,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}) // \text{H}^+ (3,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}), \text{V}^{3+} (2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}), \text{VO}^{2+} (6,00 \cdot 10^{-3} \text{ M})$

Sabiendo que

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Tenemos entonces

$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{V}}^0 - E_{\text{Hg}}^0$$

Obteniendo estos valores de las tablas tenemos

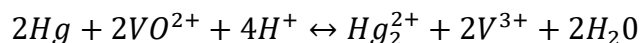
$$E_{\text{V}}^0 = 0.359$$

$$E_{\text{Hg}}^0 = 0.788$$

Por lo tanto

$$E_{\text{celda}}^0 = 0.359 - 0.788 = -0.429$$

Dada la reacción



Tenemos

$$n = 2, \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = 4 \times 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{H}^+] = 3 \times 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{V}^{3+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}, \\ [\text{VO}^{2+}] = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log Q$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{[\text{V}^{3+}]^2 [\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^4 [\text{VO}^{2+}]^2} \right)$$

$$E_{\text{celda}} = -0.429 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{(2 \times 10^{-2} \text{ M})^2 (4 \times 10^{-2} \text{ M})}{(3 \times 10^{-2} \text{ M})^4 (6 \times 10^{-3} \text{ M})^2} \right)$$

$$E_{\text{celda}} = -0.429 - (0.171)$$

$$E_{\text{celda}} = -0.6 \text{ V}$$

Como el potencial es negativo se trata de una celda electrolítica.

c) Pt / Fe³⁺ (2,00 10⁻² M), Fe²⁺ (6,00 10⁻⁵ M) // Sn²⁺ (3,50 10⁻² M), Sn⁴⁺ (1,50 10⁻⁴ M)

Sabiendo que

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

Tenemos entonces

$$E_{celda}^0 = E_{Sn}^0 - E_{Fe}^0$$

Obteniendo estos valores de las tablas tenemos

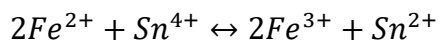
$$E_{Sn}^0 = 0.154$$

$$E_{Fe}^0 = 0.771$$

Por lo tanto

$$E_{celda}^0 = 0.154 - 0.771 = -0.617$$

Dada la reacción



Tenemos

$$n = 2, \quad [Fe^{3+}] = 2 \times 10^{-2} M, \quad [Fe^{2+}] = 6 \times 10^{-5} M, \quad [Sn^{2+}] = 3.5 \times 10^{-2} M, \\ [Sn^{4+}] = 1.5 \times 10^{-4} M$$

$$E_{celda} = E_{celda}^0 - \frac{0.0592}{2} \log Q$$

$$E_{celda} = E_{celda}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{[Fe^{3+}]^2 [Sn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^2 [Sn^{4+}]} \right)$$

$$E_{celda} = -0.617 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{(2 \times 10^{-2} M)^2 (3.5 \times 10^{-2} M)}{(6 \times 10^{-5} M)^2 (1.5 \times 10^{-4} M)} \right)$$

$$E_{celda} = -0.617 - (0.219)$$

$$E_{celda} = -0.836 V$$

Como el potencial es negativo se trata de una celda electrolítica.

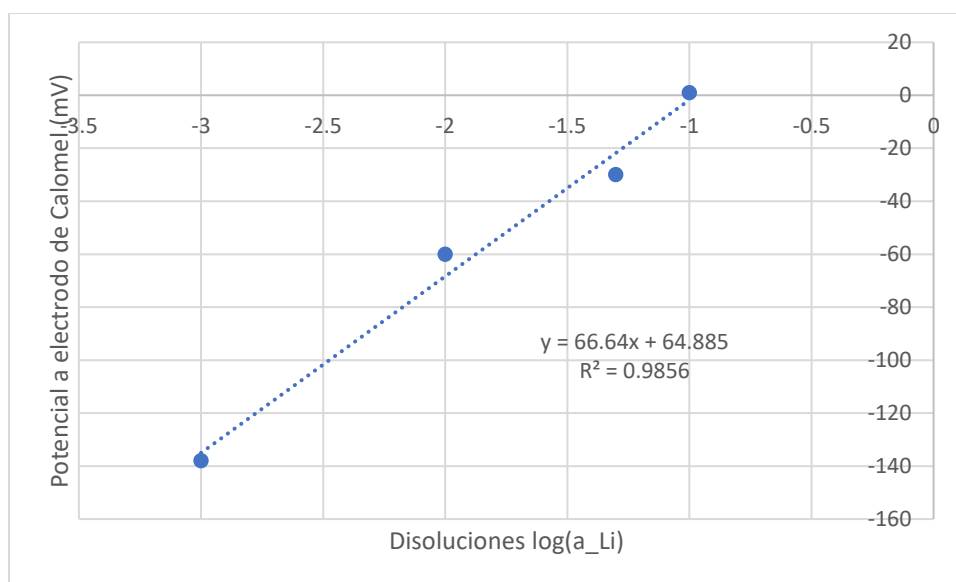
Problema 3

Un electrodo selectivo para iones Litio arroja los potenciales indicados en la tabla siguiente, para disoluciones paró de LiCl indicadas y dos muestras de concentración

Disoluciones (a_{Li})	Potencial frente a Electrodo de Calomel (mV)
0.100 M	+1.0
0.050 M	-30.0
0.01 M	-60.0
0.001 M	-138.0
Desconocida 1	-48.5
Desconocida 2	-75.3

- a. Trace una curva de calibrado del potencial del electrodo frente a $\log a_{Li}$ y determine si el electrodo se comporta según la ecuación de Nernst.

El electrodo si se comporta según la ecuación de Nernst debido a que se tiene una relación lineal entre el potencial medido y la función p Ion



- b. Use un procedimiento para determinar las concentraciones de las dos disoluciones desconocidas

De la ecuación obtenida tenemos que

$$y = 66.64x + 64.885$$

Donde y se puede considerar como el potencial frente a electrodo Calomel y x como el p Ion, por lo tanto para conocer los valores de la disolución desconocida 1 y 2 despejamos x

$$x = \frac{y - 64.885}{66.64}$$

$$x_1 = \frac{-48.5 - 64.885}{66.64} = -1.7$$

$$x_2 = \frac{-75.3 - 64.885}{66.64} = -2.1$$

Debido a que

$$x = p \text{ Ion}$$

Entonces

$$[a_{Li}] = 10^x$$

Para la disolución desconocida 1 tenemos:

$$[a_{Li}] = 10^{-1.7} = 0.0199M$$

Para la disolución desconocida 2 tenemos:

$$[a_{Li}] = 10^{-2.1} = 7.94 \times 10^{-3}M$$

PROBLEMA 4

La siguiente celda se ha utilizado para la determinación de cadmio en presencia de iones cloruro por coulombimetría.

Ag |AgCl(s), Cl⁻ (0.200 M), Cd²⁺(0.00500 M)| Cd

calcule el potencial que se debe aplicar para evitar que se genere corriente en la celda cuando se conecten los dos electrodos y que potencial se debe aplicar para originar una corriente electrolítica de 2.00 mA. Suponga que la resistencia interna de la celda es 15.0 Ω.

Para saber cuál es el potencial que se debe aplicar para evitar que exista corriente, debemos obtener el potencial de la celda.

Sabiendo que

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

Tenemos entonces

$$E_{celda}^0 = E_{Cd}^0 - E_{Ag}^0$$

Obteniendo estos valores de las tablas tenemos

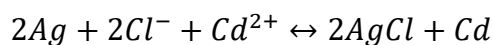
$$E_{Ag}^0 = 0.222$$

$$E_{Cd}^0 = -0.403$$

Por lo tanto

$$E_{celda}^0 = -0.403 - 0.222 = -0.625$$

Dada la reacción



Tenemos

$$n = 2, \quad [Cl^-] = 0.2 \text{ M}, \quad [Cd^{2+}] = 0.005 \text{ M}$$

$$E_{celda} = E_{celda}^0 - \frac{0.0592}{2} \log Q$$

$$E_{celda} = E_{celda}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{1}{[Cl^-]^2 [Cd^{2+}]} \right)$$

$$E_{celda} = -0.625 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{1}{(0.2 \text{ M})^2 (0.005 \text{ M})} \right)$$

$$E_{celda} = -0.625 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{1}{(0.2 \text{ M})^2 (0.005 \text{ M})} \right)$$

$$E_{celda} = -0.625 - (0.109)$$

$$E_{celda} = -0.734 \text{ V}$$

Por lo tanto el potencial que se requiere aplicar el de -0.734 V para que el potencial total sea cero y evitar de esta manera que exista corriente.

Para que la corriente sea de 2 mA con una resistencia de 15 Ω , tenemos

$$E = E_{celda} + IR$$

$$E = -0.734 + (0.002)(15)$$

$$E = -0.734 + 0.03$$

$$E = -0.704 \text{ V}$$

Cuestionario:

Métodos potenciométricos

1.- Describa o defina brevemente:

- a) **Electrodo indicador:** Es aquel electrodo que se encuentra sumergido en la solución que contiene el analito y que sus variaciones de voltaje son causadas por la actividad del analito.
- b) **Electrodo de referencia:** Es una semi-celda que genera un potencial conocido dependiendo del material con el que esté fabricado, no tiene variaciones y no tiene relación con la actividad del analito
- c) **Potencial de unión líquida:** Es aquel potencial que se genera en la interfase entre dos soluciones de distinta composición y proviene de la desigual distribución de aniones y cationes en la superficie de contacto debido a las diferencias en las velocidades a las que difunden.
- d) **Potencial de asimetría:** Es el potencial que se genera en la membrana de vidrio cuando la solución en ambas caras de la membrana, son idénticas, y puede variar de forma gradual respecto al tiempo.

2.- Describa de qué depende el pH en un electrodo de membrana de vidrio

El electrodo de pH consta de una un electrodo indicador y uno de referencia externo, hay que considerar que para el electrodo indicador se tiene un alambre de Ag/AgCl que genera un potencial de referencia interno constante (este alambre sirve para transmitir el potencial de la membrana a un medidor de voltaje), la membrana es de vidrio y sensible al pH, se generan dos potenciales en la membrana, el externo cambia dependiendo de la actividad del ion H⁺, en el interno se tiene un potencial constante que ayuda a transmitir el potencial generado por la membrana externa de la membrana. Dentro del tubo del electrodo (donde se encuentra el alambre de Ag/AgCl) se tiene una solución de AgCl.

3.- ¿Qué es el comportamiento nerstiano de un electrodo indicador?

Es la relación lineal que se obtiene entre el potencial que se mide en los electrodos y la actividad del ion, esta relación cambia respecto del tiempo y puede tener una pendiente positiva (aniones) o negativa (cationes).

4.- ¿Por qué es necesario que el vidrio en la membrana de un electrodo sensible al pH sea apreciablemente higroscópico?

Cuando una solución es higroscópica nos referimos a que es una membrana que debe estar continuamente hidratada para que pueda tener una correcta respuesta ante la medición de pH, cuando se no se encuentra hidratado se pierde su sensibilidad, esto sucede porque la hidratación de la membrana permite que haya una reacción solo con los cationes monovalentes de la membrana y los cationes de la solución, por lo que permite que haya cambios de potencial sean debidos al movimiento de los iones Hidrógeno.

5.- Enumere 3 fuentes de incertidumbre en las medidas de pH con un sistema de electrodos de vidrio/calomelanos.

1. Temperatura: se debe de tener una temperatura constante para que el electrodo de calomelano funcione correctamente (dependiendo de a que temperatura esté diseñado para trabajar)
2. Errores alcalinos: cuando se tienen concentraciones de hidrógeno muy bajas ($\text{pH} > 9$)
3. Errores ácidos: cuando se tienen concentraciones de hidrógeno muy altas ($\text{pH} < 0.5$)

6.- ¿Qué factor experimental restringe el número de cifras significativas en la respuesta de un electrodo de membrana?

Cuando se mide el potencial, éste pasa por una conversión analógica digital para que pueda ser desplegado, por lo tanto, se utiliza un voltaje de referencia que permite observar cuantos bits se tienen en la conversión y por tanto la resolución del sistema, esto quiere decir que el voltaje de referencia y el número de bits define el número de cifras significativas utilizadas.

7.- Describe el error alcalino en la medida de pH ¿en qué circunstancias es apreciable este error?, ¿De qué manera afecta a los datos del pH?

Se presenta porque algunas membranas de vidrio responden no solo a los cambios de concentración de hidrógeno, sino también a concentraciones de iones de metales alcalinos, se presentan a concentraciones de hidrógeno bajas ($\text{pH} > 7$), se observa un error negativo conforme aumenta el pH

8.- ¿En qué difiere una sonda sensible a gases de otros electrodos de membrana?

Principalmente se tiene un sistema completo de medición de pH (electrodo de membrana de vidrio, electrodo de referencia interno y externo y la solución electrolítica), éste no es generado por un potencial en la membrana, sino que solo pasan gases por la ella (hidrofóbica), y se genera una reacción generando iones bicarbonato y de H^+ cambiando el pH de la solución.

Métodos Culombimétricos

1.- ¿Distinga brevemente entre:

a) un columbio y un Faraday

Un Faraday es la cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones.

El Columbio es la cantidad de carga transportada en un segundo por una corriente de un ampere de intensidad de corriente eléctrica.

b) un electrodo de trabajo y un contraelectrodo

Un electrodo de trabajo es aquel en el cual se llevan a cabo las reacciones electroquímicas, la cual tiene un potencial que se relaciona con la concentración del analito a analizar.

Un contraelectrodo es aquel que se usa en un potenciostato para mantener constante el potencial aplicado entre el ánodo y el cátodo.

c) un circuito electrolítico y el circuito de control para métodos de potencial controlado

Un circuito donde se tiene un puente salido para cerrar el circuito y hacer fluir corriente al aplicar un potencial entre el ánodo y el cátodo.

Circuito donde se tienen 3 electrodos y un amplificador operacional para mantener constante el potencial aplicado entre el ánodo y cátodo.

2.- Defina brevemente

a) potencial óhmico

Es el potencial que se genera en la celda debido a la resistencia que presenta el analito al flujo de corriente.

b) valoración culombimétrica

Cuando una corriente constante genera electroquímicamente un titulante, es decir, cuando el producto de la carga por el tiempo es proporcional a la cantidad de analito utilizado en la electrolisis.

c) electrólisis de potencial controlado

Cuando se utiliza un potenciostato para mantener constante el potencial entre el ánodo y el cátodo, para que los cambios de resistencia que se produzcan en estos electrodos no afecten al tiempo de la medición.

3.- ¿Cómo afecta la existencia de una corriente al potencial de una celda electroquímica?

Cuando hay una corriente en una celda electroquímica el potencial de celda medido difiere del potencial de celda teórico, en general, se reduce el voltaje de una celda galvánica o se incrementa el voltaje necesario para producir una corriente en una celda electrolítica.

4.- ¿En qué difieren los métodos electrogravimétricos y los culombimétricos?

En el caso del método electrogravimétricos una vez completada la electrolisis se pesa el deposito que se genero en alguno de los electrodos, en cambio el método culombimétrico se mide la cantidad de carga necesaria para que se lleve a cabo la electrolisis.

5.- ¿En qué difieren los métodos electrogravimétricos y los coulombimétricos de los métodos potenciométricos? Considere en su respuesta las corrientes, voltajes y la instrumentación.

En los métodos potenciométricos la corriente es casi nula, en cambio en los métodos electrogravimétricos y coulombimétricos se miden estos cambios en la magnitud de la corriente.

En los métodos en todos los métodos electrogravimétricos y coulombimétricos se aplica voltaje y este se puede ir variando, en cambio en los potenciométricos este se mide y permanece constante.

En cuanto a la instrumentación los métodos electrogravimétricos y coulombimétricos utilizan dos electrodos y el método potenciométrico utiliza 3 electrodos.

6.- ¿Cuál es la función de (a) un galvanostato y (b) de un potencióstato?

La función del galvanostato es mantener constante la corriente entre el ánodo y el cátodo, variando el potencial, en cambio, el potencióstato sirve para mantener constante el potencial variando la corriente inyectada al electrodo de referencia.

Voltimetría:

1.- Distinga entre coulombimetría a potencial constante y voltimetría a potencial constante

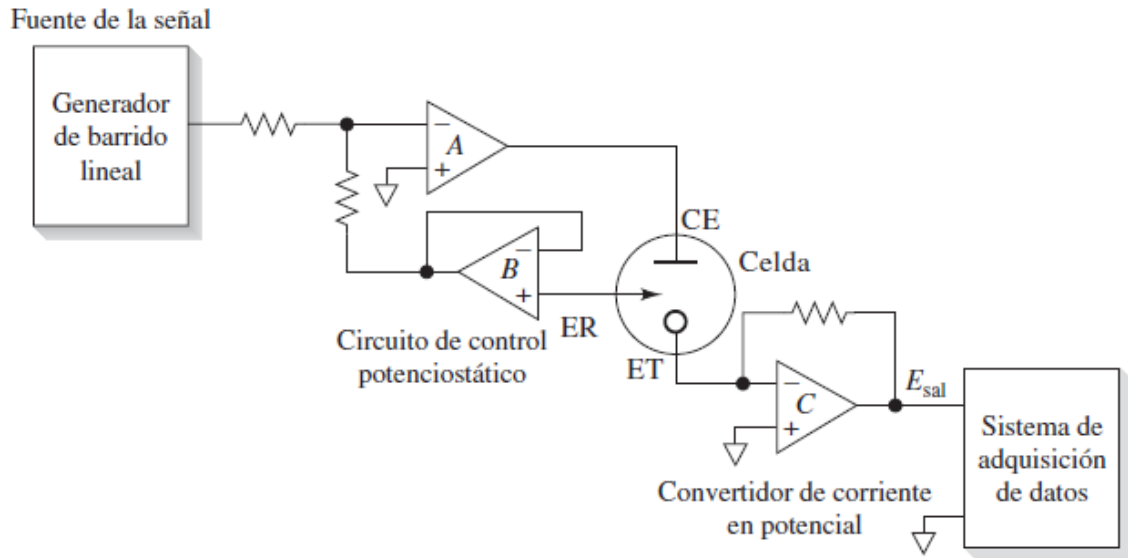
En la coulombimetría a potencial constante mantiene constante el potencial entre el ánodo y el cátodo para evitar que la reacción se ralentice debido a que se acaban los iones que pueden transportar carga.

La voltimetría a potencial constante se cambia el potencial aplicado para medir como se comporta la corriente.

2.- ¿Por qué se coloca el electrodo de referencia cerca del electrodo de trabajo en una celda de tres electrodos?

Para evitar interferencia de contraelectrodo y para mejorar la polarización del electrodo de trabajo.

3.- Describa el funcionamiento de un instrumento voltamétrico basado en amplificadores operacionales



La señal que sale del generador de barrido lineal pasa directamente por el amplificador A y llega al contraelectrodo pasando al electrodo de trabajo, debido a que la resistencia antes del amplificador B es de muy alta impedancia ($>10^{11}$) lo que evita el paso por éste, por otro lado el circuito de control ajusta ésta corriente de forma que la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia sea igual al generador de barrido lineal, por lo tanto la corriente resultante proporcional a la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo – el electrodo de referencia es convertido en voltaje por el amplificador C y esto es medido en función del tiempo.

4.- Describa el funcionamiento de un electrodo de Clark

Se tiene una membrana permeable al oxígeno, es difundido el oxígeno a través de ella hasta llegar al cátodo del electrodo, cuando llega aquí el oxígeno molecular se reduce liberando electrones debido a que entre el cátodo central de platino y el ánodo de plata se aplica una diferencia de potencial se cierra el circuito y posteriormente se comienza a circular corriente cual puede ser medida, con este electrodo tenemos que la concentración de oxígeno es directamente proporcional a la corriente.