

FACULTAD DE CIENCIAS

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL

Medida de pH y Cálculo de las Propiedades Termodinámicas de una Reacción a Partir de Medidas de Potencial Eléctrico

Medida de pH

1. Definición de pH

Sørensen (en 1909) definió originalmente pH como el valor negativo del logaritmo de la concentración molar de iones hidrógeno referida a la concentración standard (1 M). Posteriormente se consideró preferible que la definición en función de la actividad iónica relativa, es decir:

$$pH = -\log(\alpha_H) = -\log\left(\frac{[H] \cdot \gamma_H}{[H^\circ]}\right) \quad (\text{Ec. 1})$$

siendo α_H la actividad relativa (en base molar), γ_H es el coeficiente de actividad del ión hidrógeno a la molaridad (H) y (H°) la molaridad standard = 1 M. El pH intenta ser una medida de la actividad de iones hidrógeno en la solución electrolítica. Sin embargo como está definido en términos de una cantidad que no puede ser medida por un método termodinámicamente válido, la definición dada por la ecuación 1 sólo es una definición formal de pH.

2. Medida de potenciales mediante circuitos potenciométricos.

Las medidas de pH implican variaciones de potenciales, por tanto pueden ser obtenidas por métodos de medición de resistencias o equiparación de potenciales. En este sentido los conceptos básicos más utilizados en la medida de pH son el puente de Wheastone como comparativo de resistencias y el puente de Poggendorff para la medida clásica de potencial por comparación con una celda patrón tipo Weston.

El primero refiere al sistema de 4 resistencias en circuito cerrado para medir una de ellas desconocida (Rx), en función de otra calibrada y variable (R2).

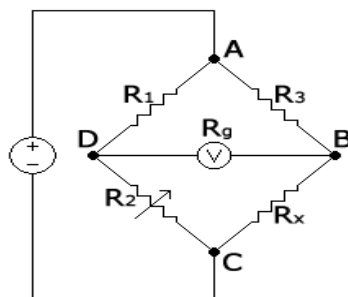


Figura 1 - Puente de Wheastone

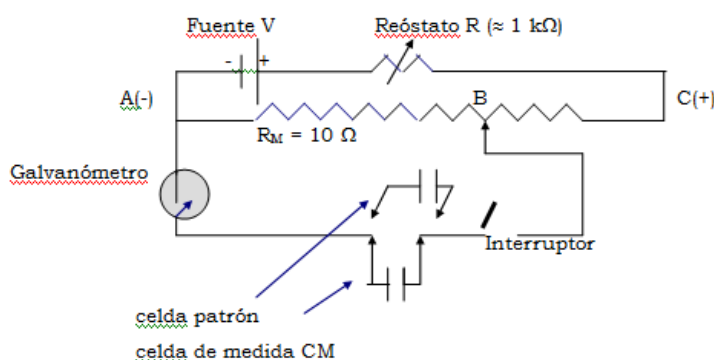
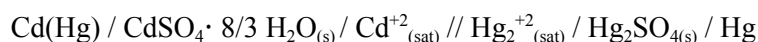


Figura 2 - Puente de comparación potenciométrica (Poggendorff)

En cambio el método de compensación de potencial implica la utilización de una pila de referencia (pila Weston), a fin de ajustar el potencial y poder indicar qué parte de la resistencia (R_M) a medir es equivalente a la caída de potencial de la pila cuando el galvanómetro (G) marca cero.

La pila Weston tiene la siguiente composición básica:



3. La medida de pH y el electrodo de vidrio

El electrodo de vidrio es un electrodo no convencional, cuya diferencia de potencial se desarrolla a través de una membrana que conecta iónicamente dos disoluciones, una interna (propia del electrodo) y otra externa (que es la de medida). Este potencial es sensible a los cambios en la actividad del ion hidrógeno en la disolución problema.

La medida primaria¹ del pH se realiza con una celda de Hidrógeno sin transferencia, conocida como la **Celda Harned**.



¹ Un **método primario** de medida es un método que tiene las máximas cualidades metroológicas, cuya operación puede ser completamente descrita y comprendida y para el cual se puede determinar exactamente la magnitud de la incertidumbre y expresarla en unidades del SI; más aún, un método primario **directo** mide el valor desconocido sin necesidad de referencia a un standard de la misma cantidad, mientras que uno **indirecto** mide en relación a una cantidad conocida de un standard.

con un buffer standard, iones hidrógeno y cloruro con potasio o sodio como contraiones, lo que permite utilizar el electrodo de plata-cloruro de plata o el de calomel (mercurio-cloruro mercurioso) como referencia.

Sin embargo, las medidas prácticas de pH se realizan con el electrodo de vidrio, el cual es el único capaz de medir la actividad iónica únicamente por medio de la diferencia de potencial de su membrana. El circuito de medida es el correspondiente a un sistema en el equilibrio electroquímico por lo que se utiliza un voltímetro de alta resistencia. En base a ello la *Pure and Applied Chemistry* define al pH como la medida de la actividad en un circuito potenciométrico.

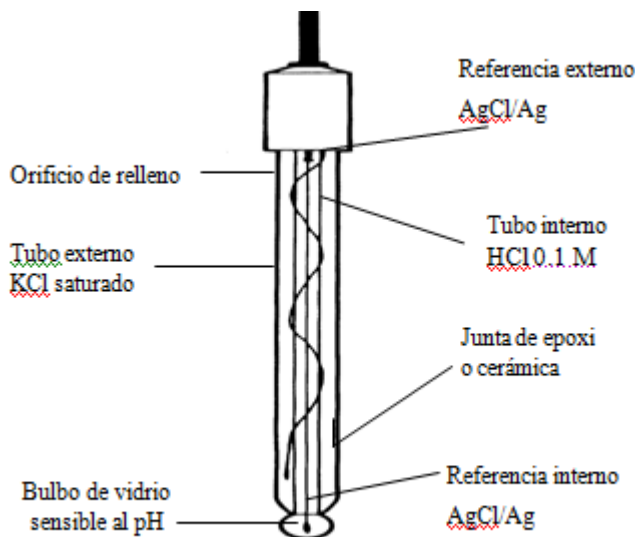


Figura 3 - Esquema de un electrodo de vidrio combinado

El electrodo de vidrio consta de un delgado bulbo de vidrio (silicato o aluminosilicato tridimensional hidratado) sensible al pH, de composición química cuidadosamente controlada, de forma de mantener esta selectividad. Este bulbo se une a un tubo interno relleno con una disolución de $\text{HCl } 0.1 \text{ M}$, la cual contiene un electrodo de referencia externo.

En el caso de los electrodos combinados (Figura 3), los mismos se unen físicamente al electrodo de vidrio con uno de referencia externo para mayor comodidad en un mismo cuerpo físico. Por fuera del tubo interno, entonces se encuentra otro tubo, a modo de camisa, relleno con una disolución acuosa saturada en KCl , dentro del cual se encuentra otro electrodo de referencia pero interno, que permite cerrar el circuito y así realizar la medida de potencial. En el tubo exterior se suele tener un sistema correspondiente a un electrodo referencia sensible a los iones Cl^- como el de calomel o el de plata/cloruro de plata, con una concentración de iones Cl^- fija dada por la saturación de la disolución de KCl . Los tubos externo e interno se encuentran **físicamente** separados, pero **iónicamente** conectados, por medio del flujo de iones a través de una junta de cerámica o de epoxi.

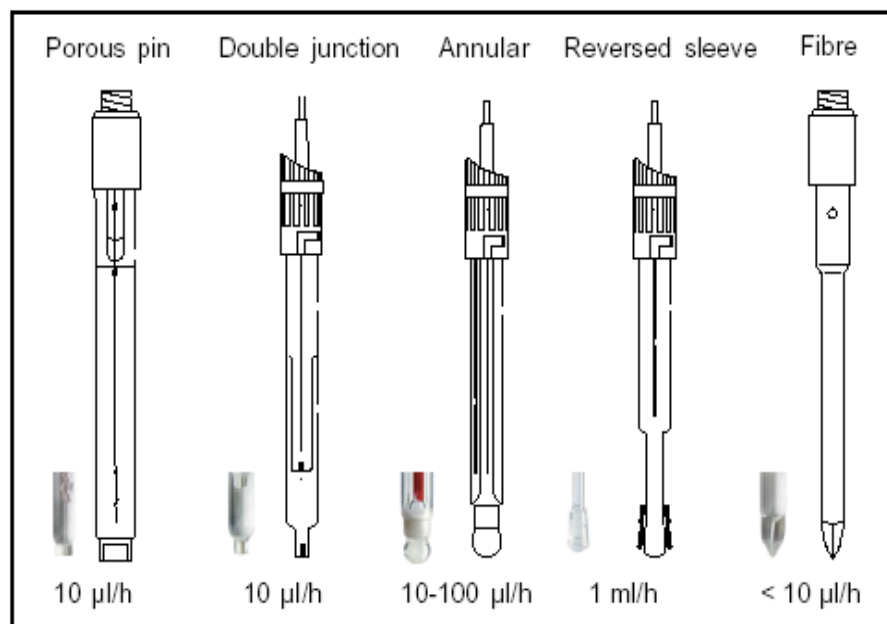


Figura 4 - Ejemplos de distintos electrodos combinados según posibles funciones.

3.1. Funcionamiento del electrodo de vidrio

La base del funcionamiento del electrodo de vidrio es la propia del intercambio de los H^+ de la disolución con los iones monovalentes del vidrio, especialmente Na^+ , o Li^+ para los vidrios Jena ® (Optica Karl Zeiss Alemania, los mejores en su calidad) a través de:



Este proceso de intercambio involucra casi exclusivamente a los cationes monovalentes del vidrio, puesto que los cationes divalentes y trivalentes (p.ej. Ca^{+2} y Al^{+3}) están fuertemente enlazados a la estructura del silicato del vidrio.

Para que este proceso de intercambio sea efectivo, es fundamental la composición química del vidrio. Por ejemplo, el vidrio Corning 015, ampliamente utilizado, posee una composición de 22% Na_2O , 6% de CaO y 72% de SiO_2 . La composición de la membrana de vidrio no solo afecta la especificidad de la misma hacia los iones hidrógeno, sino que también influye en su higroscopicidad y deshidratación.

3.2. Termodinámica del proceso de intercambio

El proceso global de intercambio de iones Li^+ y H^+ puede considerarse en dos etapas. Una primera etapa consiste en el intercambio mismo de los mencionados iones, mientras que la segunda etapa consiste en la difusión de los iones intercambiados a través de la membrana de vidrio. Esta difusión de los iones intercambiados permite la conducción de la corriente iónica a través de la membrana, la cual presenta una elevada resistencia eléctrica, de 50 a 500 MΩ.

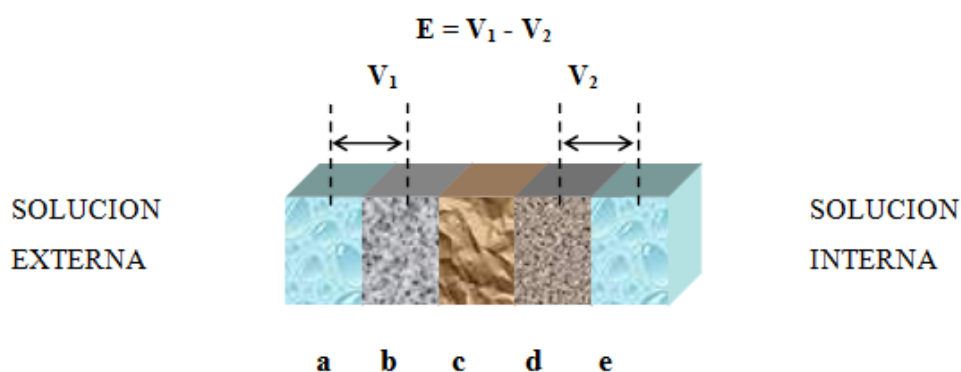


Figura 5- Esquema de las porciones internas y externas de la membrana de vidrio.

La membrana de vidrio y su entorno puede considerarse como formada por cinco zonas:

- Disolución externa. Es la disolución en la que se desea medir el pH.
- Membrana o gel hidratado en contacto con la disolución a medir (externa). Es la cara externa de la membrana de vidrio. Los sitios activos del silicato se encuentran ocupados por una mezcla de iones Li^+ y H^+ .
- Capa de vidrio seca. Todos los sitios activos se encuentran ocupados por iones Li^+ que no se intercambian.
- Gel hidratado en contacto con la disolución interna. Es la cara interna de la membrana, y se encuentra en contacto con la disolución de HCl 0.1 M saturada en KCl. Los sitios activos se encuentran ocupados por una mezcla de iones Li^+ , K^+ y H^+ .
- Disolución interna de KCl saturado y HCl 0,1M.

La interfase entre las zonas **a** y **b** posee los sitios activos ocupados por iones H^+ correspondientes a la disolución que se quiere medir el pH con una actividad a_1 , mientras que la interfase entre las zonas **d** y **e** posee los sitios activos ocupados por iones H^+ correspondientes a la disolución de HCl 0,1 M saturada en KCl, con una actividad a_2 . El cambio en la actividad de los iones H^+ hace que la composición en el HCl 0.1M del electrodo de referencia interno varíe levemente, y por ende, el potencial eléctrico a través de dicho electrodo de referencia.

En ambas interfaces, existe un potencial asociado que queda determinado por las actividades de los iones hidrógeno en la disolución y en la superficie del gel hidratado. Sean V_1 y V_2 dichos potenciales, puede demostrarse la siguiente relación entre cada uno de los potenciales y las actividades de los iones hidrógeno:

$$V_1 = V_1^o + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_1}{a_1} \right) \quad (\text{Ec. 3})$$

$$V_2 = V_2^o + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_2}{a_2} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

donde R es la constante de Regnault de los gases, T la temperatura absoluta y F la constante de Faraday. Las actividades a_1 y a_2 son las propias del ion hidrógeno en las disoluciones a cada lado de la membrana, y a_1' y a_2' son las actividades del ion hidrógeno en cada una de las capas de gel en contacto con las disoluciones.

El potencial de membrana, E , viene dado por la diferencia entre ambos potenciales:

$$E = V_1 - V_2 = V_1^o - V_2^o + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_1 a_2'}{a_2 a_1'} \right) \quad (\text{Ec. 5})$$

Para un electrodo dado, los valores de V_1^o y V_2^o son constantes propias de la membrana para los iones en situación de transferencia bajo equilibrio y actividades igual a la unidad. Por otro lado, si los iones Li^+ son efectivamente sustituidos por los iones H^+ , sus actividades en la superficie del gel serán constantes. Aún más, en el caso ideal, se cumplirá que $V_1^o = V_2^o$ y $a_1' = a_2'$. Sin embargo, el prolongado uso hace que estas igualdades no se cumplan, aunque sí se cumplirá la constancia de las relaciones de dichos valores. Por lo tanto, teniendo en cuenta lo antedicho, y que la actividad de los iones hidrógeno en la disolución interna es constante ($a_2 = 0.1 \text{ M}$), la ecuación 5 queda:

$$E = cte + \frac{RT}{F} \ln (a_1) \quad (\text{Ec. 6})$$

Por lo tanto, el potencial medido es proporcional a la actividad de los iones H^+ en la disolución. El potencial descrito por la ecuación 6 se conoce con el nombre de *potencial de frontera*, y es el que se encuentra directamente afectado por el pH de la disolución a medir. Sin embargo, existen otros potenciales, cuyos valores dependen fundamentalmente del tiempo de uso del electrodo, y de la efectividad del proceso de intercambio, las cuales también se ven afectadas por el tiempo de uso del electrodo. Estos potenciales, el *potencial de difusión* y el *potencial de asimetría*, los analizaremos con más de detalle a continuación.

3.3. Potencial de difusión

Entre los procesos de intercambio que ocurren a ambos lados de la membrana, se produce la difusión interna de los iones Li^+ a través de la misma. Estos procesos ocasionan una separación de cargas y, por ende, una diferencia de potencial, conocida como *potencial de difusión*. Este potencial, en condiciones ideales, es nulo, es decir, cuando las dos interfases entre la disolución y el gel son iguales. Sin embargo, esto no sólo es imposible prácticamente, es decir, en el momento de la fabricación de la membrana, sino que además, el progresivo deterioro de la misma hace que la difusión de los iones se modifique en forma diferente, aumentando dicho potencial. Afortunadamente, este potencial puede considerarse constante durante la medida, incluso por un tiempo de uso relativamente largo, y la modificación del valor teórico no hace más que modificar el factor *cte* (C) de la ecuación 6.

3.4. Potencial de asimetría

Es el potencial experimentalmente observable que se produce entre los lados de la membrana, cuando el pH es igual en la disolución interna y externa. Se supone que el potencial de asimetría es independiente del pH, y se

origina por las diferencias en la estructura y composición de las superficies interna y externa de la membrana de vidrio, así como del método de fabricación del electrodo. Este potencial cambia lentamente con el uso, a medida que el electrodo se hace más o menos hidratado, o experimenta una progresiva contaminación.

El deterioro progresivo no puede ser controlado ni revertido, pudiendo afectar la respuesta del electrodo en hasta una unidad de pH. Esto excluye el uso del electrodo de vidrio para medidas de potenciometría directa, pero no para las valoraciones potenciométricas (potenciometría indirecta) donde se realizan varias medidas en una misma experiencia y frente a diferentes excesos. Al igual que con el potencial de difusión, el potencial de asimetría afecta en forma constante los valores de la pendiente y de la constante C de la ecuación 6. Esto es importante en el momento de estandarizar el equipo de trabajo, como se verá más adelante.

El deterioro del electrodo puede responder a la mala hidratación de la membrana que produce la localización de los enlaces $\equiv\text{Si-O}^- \text{Li}^+$ para originar especies $\equiv\text{Si=O}$, las cuales no permiten el posterior intercambio de protones.

3.5. Error ácido y error alcalino

Como se vio anteriormente, el funcionamiento del electrodo de vidrio depende del intercambio de los iones Li^+ con los H^+ . Esto trae como consecuencia defectos en su funcionamiento cuando las actividades del ión H^+ son muy altas -bajo pH- o muy bajas -alto pH- (Figura 6).

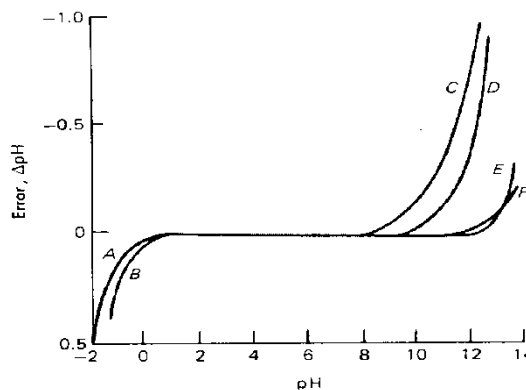


Figura 6- Errores ácidos y alcalinos para distintos tipos de electrodos de vidrio a 25 °C. Curvas; **A** Electrodo Corning O15 en H_2SO_4 , **B** Electrodo Corning O15 en HCl , **C** Electrodo Corning O15 en NaCl 1 M, **D** Electrodo Beckman-GP en NaCl 1 M, **E** Electrodo Beckman en N

El error alcalino surge por la elevada concentración de iones oxhidrilos en la disolución, los cuales compiten por los sitios activos del gel con los hidrogeniones, llevando a la pérdida de respuesta. El error ácido, en cambio, produce dos efectos que causan la desviación observada en la Figura 6. Por un lado, el deterioro de la superficie externa por acción de la elevada acidez, particularmente cuando viene dada por el HCl . Por otro lado, el aumento de la fuerza iónica del medio produce una severa alteración del coeficiente de actividad del hidrogenión, a valores anormalmente altos.

4. Medida de pH con un electrodo de vidrio

Como se detalló anteriormente, la medida del pH se hace a través de la medida de un potencial eléctrico. El equipo de medida necesario es, por lo tanto, un voltímetro de alta impedancia. La característica de alta impedancia es la posibilidad de medida sin que por el instrumento permita la circulación de una cantidad

considerable de corriente. Esto es comparable a realizar medidas sin alterar el sistema medido, ni el equilibrio en la disolución.

El electrodo de membrana de vidrio no posee una respuesta nernstiana, es decir que no sigue una ley del tipo:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+}) \quad (\text{Ec. 7})$$

esto es, E^0 no es el potencial normal de ninguna reacción electroquímica y/o la pendiente es diferente de RT/F , por lo que no se pueden hacer cálculos directos de concentración a partir de medidas de potencial eléctrico. De acuerdo con la ecuación 7, existe una respuesta lineal entre el potencial medido y el logaritmo de la actividad del hidrogenión en la disolución que se quiere medir. El valor constante de la ordenada en el origen no se conoce de antemano, por lo que es necesario estandarizar la medida del pH calibrando el equipo de medida. Esa constante incluye el potencial de asimetría del electrodo.

4.1. Calibración del pH-metro para medidas de pH

De acuerdo con la ecuación 6, la respuesta eléctrica a una temperatura de 25°C será:

$$E = cte - 0,059 \cdot pH \quad (\text{Ec. 8})$$

en donde se ha sustituido:

$$T = 298 \text{ K}; F = 96486,7 \text{ C mol}^{-1}; R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; \ln(a_{H^+}) = 2.303 \cdot \log(a_{H^+}); pH = -\log(a_{H^+})$$

Por lo tanto, si se mide el potencial de una disolución de pH conocido, se puede obtener el valor de la constante C . Sin embargo, el deterioro progresivo del electrodo de membrana de vidrio hace que la pendiente en la ecuación 8 no siempre sea igual a 0.059 a 25°C, sino que puede modificarse ligeramente. En estos casos, el valor de la pendiente pasa a ser desconocido, y es necesario utilizar dos disoluciones de pH conocido para determinar ambos valores. Es decir, de acuerdo con la precisión con que se desee hacer la medida, será necesario calibrar el equipo con una o dos disoluciones. Las disoluciones que poseen un pH conocido y constante se llaman disoluciones *buffer*, *tampón* o *amortiguadoras*.

4.2. Calibración con dos disoluciones buffer

El procedimiento en este caso consiste en obtener el verdadero valor de la pendiente en la ecuación 6, el cual vendrá dado por:

$$pend = \frac{E_{buffer\ 2} - E_{buffer\ 1}}{pH_{buffer\ 2} - pH_{buffer\ 1}} \quad (\text{Ec. 9})$$

y luego obtener el valor de la constante C (ordenada en el origen de la ecuación 6). Una vez establecida la verdadera ecuación de la recta, se utiliza la misma para realizar las medidas de pH.

4.3. Automatización de los equipos de medida

Los procedimientos detallados en los puntos anteriores son realizados por el voltímetro de alta impedancia en forma automática. Cuando se sumerge el electrodo de vidrio en la disolución buffer, el operador debe digitar el valor de pH de dicha disolución, el cual es almacenado en la memoria del equipo. El equipo de medida determina electrónicamente los parámetros de la recta de calibración, una vez que se realiza la medida. Los equipos más modernos dan la alternativa de calibrar la medida con un buffer o con dos buffers. Basándose en los potenciales eléctricos teóricos dados por la ecuación 6, los equipos son capaces de reconocer los buffers que están midiendo, haciendo el procedimiento de calibración totalmente automático.

En resumen, el proceso de calibración de un voltímetro para la medida del pH consiste en asignar valores de pH correspondientes a las disoluciones buffer al valor de potencial eléctrico medido. De esta manera, se está creando una escala de pH, a partir de medidas de potencial eléctrico.

5. Medida de pH con un electrodo de quinhidrona

Se puede utilizar un electrodo de quinhidrona para medir el pH de una disolución. En este caso, la respuesta eléctrica es de tipo nernstiana ya que existe una reacción electroquímica de la forma;



Donde la reacción denota una clara dependencia con el pH, ya que la preparación exige la saturación en quinona e hidroquinona para alcanzar cantidades disueltas saturadas y equimoleculares. Así, existe una relación directa entre el potencial del electrodo de quinhidrona y el pH de la disolución. Contrariamente al electrodo de vidrio, no es necesario realizar la calibración del voltímetro. La relación entre el potencial del electrodo de quinhidrona y el pH viene dada por:

$$E = E^o - \frac{2,303RT}{F} pH \quad (\text{Ec. 11})$$

donde E^o representa la ordenada en el origen de la recta, y corresponde al valor del potencial estándar del par quinona/hidroquinona que se puede obtener de tablas, y RT/F es la pendiente, que se puede calcular conociendo la temperatura de trabajo. Es decir que con una sola medida de potencial, se puede obtener el pH de la solución.

Desde el punto de vista práctico, se coloca quinhidrona hasta saturación a la disolución a la que se le quiere medir el pH, y se arma una celda cerrando el circuito con un electrodo de platino. En esta celda, el electrodo de quinhidrona actúa como electrodo de trabajo y uno de calomel o de Ag/AgCl actúa como electrodo de referencia.

Del potencial medido:

$$E_{\text{medido}} = E_{Q/QH_2} - E_{\text{ref}} \quad (\text{Ec. 12})$$

se puede obtener el potencial del electrodo de quinhidrona (E_{Q/QH_2}) y luego obtener el valor de pH de la ecuación 12.

6. Cuidado y recuperación del electrodo de vidrio

6.1. Electrodo nuevos o almacenados en seco

La vida útil de un electrodo de vidrio se puede prolongar hasta en un 30% si el mismo se mantiene constantemente humectado, ya sea en agua o en otra solución acuosa [1].

Está comúnmente establecido que electrodos nuevos o almacenados en seco alcanzan sus potenciales de equilibrio a los pocos minutos de su inmersión en buffer. Sin embargo, para resultados más precisos, es recomendable un acondicionamiento de estos electrodos previamente a realizar la medida. El mismo consiste en dejar sumergido el electrodo por un mínimo de 1 o 2 horas (hasta 10 hs) en solución acuosa. Si se tiene intenciones de realizar las medidas a pH menores de 9, se debe sumergir preferentemente en agua o en buffer fosfato, que en todo caso deberán tener un pH cercano a 7. Si la medición se realizará en medio alcalino, el buffer debe ser igualmente alcalino.

6.2. Almacenamiento del electrodo de vidrio

Para almacenar el electrodo durante un corto plazo (hasta 1 semana), mantenerlo sumergido en una disolución de pH 7 con 0.5 g de KCl/100 mL. El almacenamiento por períodos mayores a 1 semana, se debe llenar el tubo exterior con disolución acuosa saturada de KCl y se debe cubrir el bulbo con la tapa, que contenga en su interior algunas gotas de solución de pH 7 con 0.5 g de KCl/100 mL.

6.3. Limpieza del electrodo de vidrio

Para limpiar el electrodo de vidrio, es suficiente en general con sumergir el bulbo en una disolución de HCl 0.1 M o HNO_3 0.1 M durante media hora.

Si existen impurezas visibles adheridas, sumergir el electrodo en una disolución de detergente diluída al décimo en agua caliente, con vigorosa agitación durante 15 min. Si las impurezas son de **origen proteico**, sumergir el electrodo en una disolución al 1% de pepsina en HCl 0.1 M por 15 min. Si las impurezas son **inorgánicas**, sumergir el electrodo en una disolución 0.1 M de EDTA tetrasódico por 15 min. Si las impurezas son de **grasas o aceites**, enjuagar con un detergente suave o en una disolución metanólica.

Después de realizar el procedimiento de limpieza adecuado, se debe volver a llenar el tubo exterior con disolución acuosa saturada de KCl y dejar el electrodo sumergido durante una hora en una solución de pH 7 con 0.5 g de KCl/100 mL.

6.4. Cuidado de la membrana de vidrio

Se debe tener especial cuidado de que la membrana no sufra rasguños ni rajaduras por el contacto con el recipiente o algún sólido. Se puede secar la punta sensible sin ningún problema con papel absorbente, e incluso algunos electrodos de vidrio resistentes se utilizan para la medición de pH en suelos.

La estandarización con dos buffers generalmente revela una respuesta imperfecta en caso de vidrio dañado.

6.5. Deshidratación de la membrana y recuperación del electrodo

El electrodo de vidrio puede perder hidratación y/o componentes solubles de su membrana por distintos motivos, lo que se evidencia principalmente por una respuesta retardada y en algunos casos erróneos al estandarizar en dos buffers. Además, el uso prolongado del electrodo puede generar un depósito o film translúcido en la membrana.

Algunas recomendaciones para evitar esto son:

- No se debe utilizar el electrodo de vidrio en soluciones de ácido crómico (óxido crómico en medio sulfúrico) u otros agentes deshidratantes.
- El tiempo de exposición a medios no acuosos debe ser corto, seguido de acondicionamiento como ya se describió.
- Evitar inmersiones prolongadas en soluciones alcalinas o de elevada concentración de sodio o litio.
- En caso de realizar la medida en soluciones viscosas, conviene aplicar un recubrimiento de silicona repelente de agua para retardar el deterioro de la membrana.

En todo caso, un electrodo envejecido se puede recuperar lavando el bulbo con ácido clorhídrico 6 M y enjuagar con abundante agua destilada. Si este tratamiento falla, es posible rejuvenecer el electrodo sumergiéndolo por un minuto en una solución 20% de bifluoruro de amonio en vasija de teflón o plásticos comunes (cuidar de que no sea un recipiente de vidrio). Este tratamiento disuelve una pequeña cantidad de la superficie del electrodo y se debe emplear únicamente cuando toda otra medida falle.

6.6. Recomendaciones sobre los requerimientos de las muestras

Las muestras deben ser preferentemente acuosas. Si bien se pueden realizar medidas en medios parcialmente acuosos o en solventes miscibles con el agua, los resultados deben ser interpretados con cautela. Recordar que la escala de pH está definida para un medio acuoso.

Luego de usar el electrodo en un sistema parcialmente acuoso, dejar el electrodo sumergido en agua durante algún tiempo. La medida de pH en disoluciones proteicas produce un recubrimiento de la cara externa de la membrana, disminuyendo su eficiencia para el intercambio. En estos casos, es importante el lavado del mismo luego de su utilización.

Cálculo de las propiedades termodinámicas de una reacción a partir de medidas de potencial eléctrico

1. Introducción

Las propiedades termodinámicas asociadas a una reacción química pueden ser determinadas a través de distintos métodos. En el caso particular de una reacción redox, esta puede tener lugar en una celda galvánica, en la cual dichas propiedades pueden ser calculadas si se determina el potencial eléctrico (E) y su variación con la temperatura, es decir, $(\partial E/\partial T)_p$. Esta derivada se conoce con el nombre de Coeficiente de Temperatura y se relaciona con el ΔG , ΔH y ΔS de la reacción química correspondiente.

2. Consideraciones Termodinámicas

Sea un proceso químico reversible. De acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica, se puede establecer que la variación de energía interna que tiene lugar al producirse la reacción química vale:

$$\Delta U = Q_{rev} - W \quad (\text{Ec. 1})$$

donde Q_{rev} representa el calor reversible intercambiado por el sistema y W es el trabajo realizado por el sistema. Por convención, el calor absorbido por el sistema y el trabajo realizado por éste sobre el ambiente son positivos.

De acuerdo con el Segundo Principio de la Termodinámica, el calor reversible intercambiado por el sistema a temperatura y presión constante (Q_p) es:

$$Q_p = T \cdot \Delta S \quad (\text{Ec. 2})$$

donde T es la temperatura y ΔS es la variación de la entropía.

La reacción química en cuestión, podrá tener lugar en una celda galvánica. En ese caso, el trabajo reversible, a presión y temperatura constantes, vendrá dado por:

$$W = W_{elec} + W_{exp} \quad (\text{Ec. 3})$$

Definiendo al trabajo eléctrico (W_{elec}) y al trabajo de expansión-compresión (W_{exp}) como:

$$W_{elec} = nFE \quad (\text{Ec. 4})$$

$$W_{exp} = \int PdV \quad (\text{Ec. 5})$$

Cuando en la reacción que tiene lugar en la celda electroquímica no se produce un cambio de fase (especialmente de una fase gaseosa), o si el sistema opera en forma reversible y en condiciones de equilibrio electroquímico, se puede considerar que no hay un cambio importante en el trabajo de expansión –compresión, por lo que el término W_{exp} es despreciable y por lo tanto:

$$W = W_{elec} \quad (\text{Ec. 6})$$

O sea que la ecuación (1) se expresa como:

$$\Delta U = Q_p - W_{elec} \quad (\text{Ec. 7})$$

El trabajo eléctrico de la ecuación (7) se puede relacionar con la función Energía Libre de Gibbs (G). Esta función se define como:

$$G = H - TS \quad (\text{Ec. 8})$$

que para un cambio de un estado a otro, a temperatura constante, se puede escribir como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Ec. 9})$$

Recordando la ecuación 2 y sustituyendo en la ecuación anterior obtenemos:

$$\Delta G = \Delta H - Q_p \quad (\text{Ec. 10})$$

Por otra parte, de acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica:

$$H = U + PV \quad (\text{Ec. 11})$$

y considerando un cambio de estado a presión constante:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{Ec. 12})$$

Si no ocurre un cambio de estado de una fase condensada a una gaseosa, el mismo tiene lugar en pequeña extensión (equilibrio electroquímico), $P\Delta V = 0$, por lo que:

$$\Delta H = \Delta U \quad (\text{Ec. 13})$$

Sustituyendo en (Ec. 10) y reordenando:

$$\Delta U = \Delta G + Q_p \quad (\text{Ec. 14})$$

Comparando las ecuaciones (7) y (14) se deduce que:

$$\Delta G = -W_{elec} \quad (\text{Ec. 15})$$

Cuando se tienen dos reacciones electroquímicas en una celda galvánica, el trabajo eléctrico reversible efectuado por la celda se puede expresar como:

$$W_{elec} = nFE \quad (\text{Ec. 4})$$

donde nF es la cantidad de carga eléctrica (q) que circula de manera reversible y E es el potencial de la celda tal que: $E_{celda} = E_{cat} - E_{an}$, donde: E_{cat} y E_{an} son los potenciales de electrodo donde tiene lugar la reacción de reducción y oxidación, respectivamente. Estos valores son medidos a corriente nula (equilibrio electroquímico).

Sustituyendo la ecuación 4 en la 5 obtenemos:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{Ec. 16})$$

Por lo tanto, la variación de energía libre correspondiente a la reacción electroquímica que tuvo lugar en la celda galvánica, se vincula con el potencial eléctrico de dicha celda (E) y con la cantidad de carga eléctrica (q) que se acumuló reversiblemente en ella (nF) para que tuviera lugar la reacción en cuestión. Cuando se quiere expresar el cambio de energía libre para una cantidad de sustancia igual a la indicada en la ecuación estequiométrica asignada, n será el número de electrones intercambiados en dicha reacción, para la estequiometría fijada. El cambio de energía libre es una propiedad extensiva, o sea que depende de la cantidad de sustancia (moles, masa, etc.), pero no así el potencial eléctrico que es una propiedad intensiva. Por lo tanto, si se quiere expresar el cambio de energía libre por mol de reactivo o producto, la carga $q = nF$ deberá ser la correspondiente a la reacción estequiométrica.

La ecuación (16) es muy importante porque permite relacionar una propiedad electroquímica, como es el potencial eléctrico de la celda galvánica, con una magnitud termodinámica como es el ΔG . Este ΔG representa la variación de la energía libre correspondiente a la reacción química neta que se produce en la celda galvánica, pero solo es igual al trabajo eléctrico si este se realizó de manera reversible. Esto se consigue usando un voltímetro de alta impedancia, de manera que la intensidad de corriente que circula por el circuito tienda a cero.

Para reacciones con cambio de fase se puede considerar la ecuación de Maxwell de la termodinámica, por lo que se sabe:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (\text{Ec. 17})$$

Si se utiliza la misma para los cambios en reactivos y productos de un reactor electroquímico:

$$\left(\frac{\partial G_{\text{prod}}}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial G_{\text{reac}}}{\partial P}\right)_T = V_{\text{prod}} - V_{\text{reac}} = \Delta V \quad (\text{Ec. 18})$$

donde V_{prod} , V_{reac} , G_{prod} y G_{reac} son los voltajes y las energías libres de Gibbs de los productos y los reactivos respectivamente.

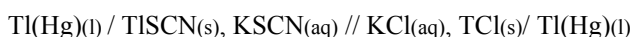
La ecuación anterior se puede escribir como:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \quad (\text{Ec. 19})$$

donde ΔV es el cambio de Voltaje durante la reacción electroquímica. Recordando la ecuación 16, se cumple que:

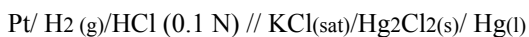
$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta V}{nF} \quad (\text{Ec. 20})$$

Para estudiar el cambio en el coeficiente de presión, $(\partial E/\partial P)_T$, en una celda galvánica mostraremos los trabajos de Cohen y Piepenbroek en la siguiente celda:



en la que: $(\partial E/\partial P)_T = 2,810^{-6} \text{ V atm}^{-1}$, esto es, el cambio en el potencial con el cambio de presión es despreciable.

Coefficientes mayores de presión se han encontrado en celdas como los vistos por Lewis y Randall para:



la cual fue sometida a presiones cercanas a 1.000 atmósferas, observándose el siguiente coeficiente: $(\partial E/\partial P)_T = 0,03 \text{ V atm}^{-1}$

A los efectos de esta práctica no se llegara a trabajar con cambios en la presión o el volumen mayores que la décima o centésima del valor inicial, por lo que aún en este caso se puede considerar que la variación del potencial con la presión es despreciable o $(\partial E/\partial P)_T \rightarrow 0$.

3. Cálculo de las Propiedades Termodinámicas

A partir de medidas de potencial eléctrico, en condiciones reversibles, es posible calcular las propiedades termodinámicas de la reacción química que ocurre en la celda como resultado de las dos reacciones electroquímicas, reducción y oxidación, que actúan reversiblemente. Estas propiedades termodinámicas son las mismas para la reacción en la celda galvánica que para la reacción realizada directamente en una vasija. Dicho de otra manera, las medidas del potencial eléctrico en condiciones de reversibilidad son utilizadas como herramientas para el cálculo de propiedades termodinámicas de una reacción química (ya sea esta reversible o no).

De acuerdo con la ecuación, (Segunda Ley de Maxwell de la Termodinámica)

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Ec. 21})$$

Al considerar una variación de estado, se tiene:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Ec. 22})$$

Sustituyendo en (7) se obtiene la ecuación de Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Ec. 23})$$

Si la derivamos la ecuación 16 con respecto a la temperatura, a presión constante, obtenemos:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = - nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Ec. 24})$$

La derivada $(\partial E/\partial T)_P$ se llama *Coefficiente de Temperatura* de la celda galvánica. A partir de la ecuación (24) podemos obtener las propiedades termodinámicas ΔS y ΔH . Sustituyendo (24) en (22) obtenemos

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Ec. 25})$$

Por otra parte, reordenando la ecuación (19) y sustituyendo (16) y (24) en la misma, obtenemos:

$$\Delta H = - nFE + nFT \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Ec. 26})$$

y reordenando:

$$\Delta H = nF \left(T \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_P - E \right) \quad (\text{Ec. 27})$$

Por lo tanto, los valores de ΔG , ΔS y ΔH pueden ser calculados a partir de las ecuaciones (16), (25) y (27) respectivamente.

Para el cálculo de ΔS y ΔH , es necesario conocer el potencial eléctrico (E) y su variación con la temperatura, es decir $(\partial E/\partial T)_p$ para el dominio de temperaturas en estudio. Esta derivada representa la pendiente de la curva E vs T, si la unidad es lineal, a la temperatura de trabajo. Cuando la curva E vs T es una recta, la pendiente tiene un valor único para el intervalo de temperaturas de trabajo.

El que el trabajo eléctrico sea mayor, igual o menor que ΔH depende del signo de $(\partial E/\partial T)_p$, o dicho de otro modo si el signo de ΔS es negativo, cero o positivo. Si el coeficiente de temperatura es mayor que cero, la energía eléctrica adicional se absorbe del medio ambiente circundante, y, a menos que se suministre calor, la temperatura de la pila descenderá mientras opera. Similarmente, si $(\partial E/\partial T)_p$ es menor que cero, la diferencia entre nFE y ΔH se cederá como calor al medio circundante y si $(\partial E/\partial T)_p$ es cero, entonces: $\Delta G = \Delta H$.

Protocolo práctico

Parte A

Objetivos

- Patronizar un electrodo de referencia secundario

Materiales

- Electrodo de referencia secundario de Ag/AgCl
- Electrodo de Pt
- Quinihidrona (*no calentar!*)
- Vaso de bohemia de 250 mL

Procedimiento Experimental

1. Lavar el exterior del electrodo de referencia secundario con agua destilada vertida desde una piseta. Confirmar que el tubo interno esté lleno con la disolución correspondiente, por ejemplo para el de AgCl/Ag con solución de KCl y que no haya cristales depositados en la junta de cerámica.
2. Sumergir el electrodo en un vaso con una solución de buffer de pH 4 saturada con Quinihidrona.
3. Conectar el electrodo secundario y un electrodo de platino, también sumergido en la solución, al milivoltímetro de alta impedancia y encenderlo.
4. Medir la diferencia de potencial entre ambos electrodos.
5. Determinar el valor de potencial del electrodo de referencia secundario.

Parte B

Objetivos

- Calibrar pH-metro con una y dos disoluciones buffer, respectivamente y determinar la diferencia entre dichas metodologías.
- Medir el pH de una solución problema con el electrodo de vidrio utilizando las rectas de calibración obtenidas.

Materiales

- Buffers pH 4 y 7
- Solución saturada de KCl
- Solución problema
- pHmetro con milivoltímetro
- Milivoltímetro de alta impedancia
- Vasos de bohemia de 250 ml

Procedimiento general para la medida con electrodo de vidrio

1. Lavar el capuchón externo del electrodo de vidrio con agua destilada vertida desde una piseta. Confirmar que el tubo externo esté lleno con la disolución saturada de KCl y que no haya cristales depositados en la junta de cerámica.
2. Destapar el orificio antes de realizar la medida. Este orificio cumple un doble papel: permitir el llenado con disolución acuosa saturada de KCl, necesaria para mantener el potencial constante del electrodo de referencia, y permitir el pequeño flujo de disolución que se produce durante la medida.
3. Conectar el electrodo al pHmetro OAKTON y encenderlo.
4. Antes de usar, verificar que no queden burbujas de aire en el interior de los tubos. En caso contrario, agitar el electrodo del mismo modo que se hace para bajar el mercurio de un termómetro clínico. Efectuar esto con extremo cuidado, ante la duda consulte al docente.
5. Colocar 100 mL de la disolución a medir en un vaso de bohemia de 250 mL, medir el potencial del electrodo en la solución y determinar el pH de la misma.

Calibración del pHmetro con una disolución buffer

1. Colocar el electrodo dentro de una disolución buffer pH 4 (previamente enjuagarlo con agua y secarlo suavemente con papel)
2. Conectar el electrodo al equipo
3. Encender el pHmetro y cerciorarse que esté midiendo pH
4. Pulsar el botón **CAL/MEAS/BACK** hasta que el equipo esté en modo **CALIBRACIÓN**
5. Dejar estabilizar la medida (aparece Ready en el display) y pulsar **ENTER**
6. Cambiar el electrodo al segundo buffer y repetir los puntos 4 y 5
7. Pulsar el botón **CAL/MEAS/BACK** hasta que el equipo esté en modo **MEASURE**

8. Cambiar a medidas de voltaje pulsando el botón **MODE** y anotar el valor correspondiente a pH 4.

Calibración del pHmetro con dos disoluciones buffer

1. Colocar el electrodo dentro de una disolución buffer pH 4 (previamente enjuagarlo con agua y secarlo suavemente con papel)
2. Conectar el electrodo al equipo
3. Encender el pHmetro y cerciorarse que esté midiendo pH
4. Pulsar el botón **CAL/MEAS/BACK** hasta que el equipo esté en modo **CALIBRACIÓN**
5. Dejar estabilizar la medida (aparece Ready en el display) y pulsar **ENTER**
6. Cambiar el electrodo al buffer pH 7 (previamente enjuagarlo con agua y secarlo suavemente con papel) y repetir los puntos 4 y 5
7. Pulsar el botón **CAL/MEAS/BACK** hasta que el equipo esté en modo **MEASURE**
8. Cambiar a medidas de voltaje pulsando el botón **MODE** y anotar el valor correspondiente a pH 7, luego enjuagarlo con agua y secarlo suavemente con papel, sumergirlo en buffer pH 4 y tomar medida de voltaje .

Parte C

Objetivos

- Calcular el ΔG , ΔH y ΔS de una reacción electroquímica por medidas del potencial eléctrico y su variación con la temperatura.

Materiales

- Electrodo de Plata / Cloruro de Plata (Ag/AgCl)
- Electrodo de Cobre
- Solución de Sulfato de Cobre 0.5 M
- Vaso de bohemia de 250 ml
- Voltímetro de Alta Impedancia
- Termómetro
- Plancha calefactora (*cuidado de no quemar el cable!*)

Procedimiento experimental:

- 1- Llene el vaso de bohemia con la solución de sulfato de cobre, solo con lo necesario para sumergir el electrodo.
- 2- Lije el electrodo de cobre e inserte el mismo junto con el electrodo de Ag/AgCl (calibrado en la parte A) en la solución. Conéctelos al voltímetro.
- 3- Ajuste el termómetro de forma que mida la temperatura de la solución.
- 4- Prenda la plancha calefactora y deje calentando la solución hasta que supere los 70°C
- 5- Apague la plancha y deje enfriar el sistema.

6- Mientras ello ocurre mida a partir de 70°C las relaciones de los valores del potencial cada dos grados que disminuye la temperatura de la solución hasta recolectar por lo menos 20 puntos.

7- Calcule el valor de los potenciales del Cu^{+2}/Cu sabiendo el valor del potencial del electrodo de referencia.

8- Grafique la tabla de valores del potencial del Cu^{+2}/Cu vs T

9- Obtenga por regresión lineal los parámetros de la recta y calcule a partir de ellos los parámetros termodinámicos de la semireacción considerada. ¿Qué valor de n considera?

¡Atención! Puede obtenerse una desviación de la linealidad al final de las medidas, debido a la formación de óxidos superficiales de cobre que hacen variar el potencial del sistema.

$$E^\circ \text{CuO}/\text{Cu} = -0,262 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu} = -0,360 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{CuO}/\text{CuO}_2 = 0,669 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{CuO}/\text{Cu}^+ = 0,620 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{Cu}^{+2}/\text{Cu}_2\text{O} = 0,203 \text{ V}$$

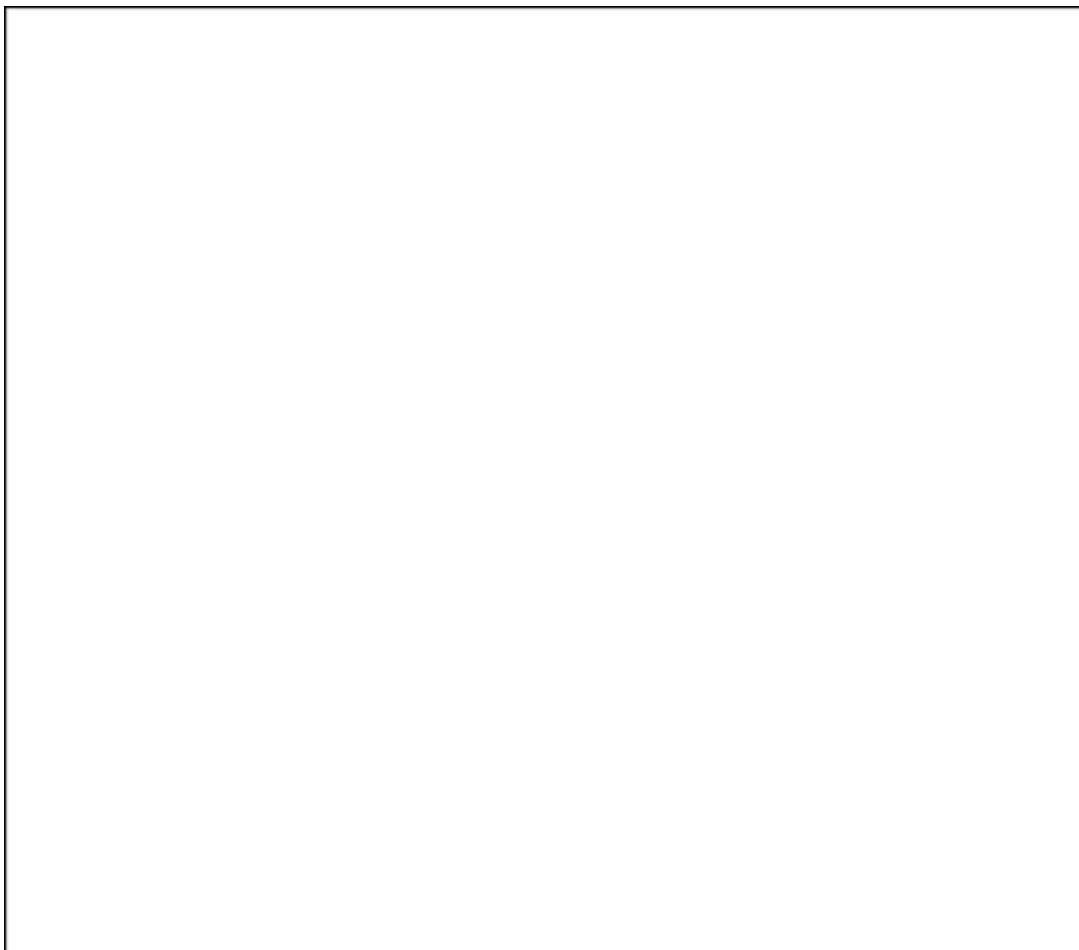
Bibliografía

1. “*Determination of pH*”, R. G. Bates. Wiley, New York (1973).
2. “Measurement of pH. Definition, Standards, And Procedures”, Recomendaciones de IUPAC – 2002; R. P. BUCK et al.
3. “pH: Theory and Practice”, Publicación de Radiometer Analytical..
4. “Electroquímica Analítica”, B.H. Vassos y G.W. Ewing, 1era Edición, Editorial Limusa (1987)
5. “The Principles of Electrochemistry”, D. Mac Innes, Cap. 19, 20 y 21, Reinhold Pub. Co., New York, USA, (1939)
6. “Manual para la Medida Practica del pH, W. Kordatzki, Ed. Marin, Barcelona (1948)
7. “The principles of Electrochemistry”, Duncan A. MacInnes, Reinhold Publishing Corporation, New York USA, 1939.
8. “Modern Electrochemistry”, vol 1, J. O’M. Bockris & A. K. N. Reddy, Plenum Publishing Corporation, New York, USA, 1977.
9. “Fisicoquímica con Aplicaciones a Sistemas Biológicos”, R. Chang, CECSSA, México, 1987.
10. “Electroquímica Fundamental”, F. Zinola. Edición DIRAC, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, 1999.
11. E. Cohen y K. Piepenbroek, Z. Physik. Chem. 170A, (1934) 145
12. G. N. Lewis y M. Randall, J. Am. Chem. Soc., 36 (1914), 1969

Práctica 1: Medición de pH y cálculo de las propiedades termodinámicas de una reacción a partir de medidas de potencial eléctrico.

Parte A - Patronización de un electrodo de referencia secundario

Esquema del dispositivo experimental (Patronización de un electrodo de referencia secundario)



Resultados:

Patronización de un electrodo de referencia secundario

¿Cómo determina el potencial del electrodo de referencia secundario?

$E_{\text{Ag/AgCl}} =$

Parte B) Determinación del pH de una solución problema a partir de medidas de potencial

Calibración con una disolución buffer

| pH | E/mV | Temp. |
|----|------|-------|
| | | |

¿Cuál es el valor de la constante? _____

Calibración con dos disoluciones buffer

| pH | E/mV | Temp. |
|----|------|-------|
| | | |
| | | |

¿Cuál es el valor de la constante? _____

Realizar y anexar el gráfico E(V) vs. pH. ¿Qué dato/s puede obtener del mismo y que significado/s posee/n?

Medida de pH de una muestra problema utilizando un electrodo de vidrio

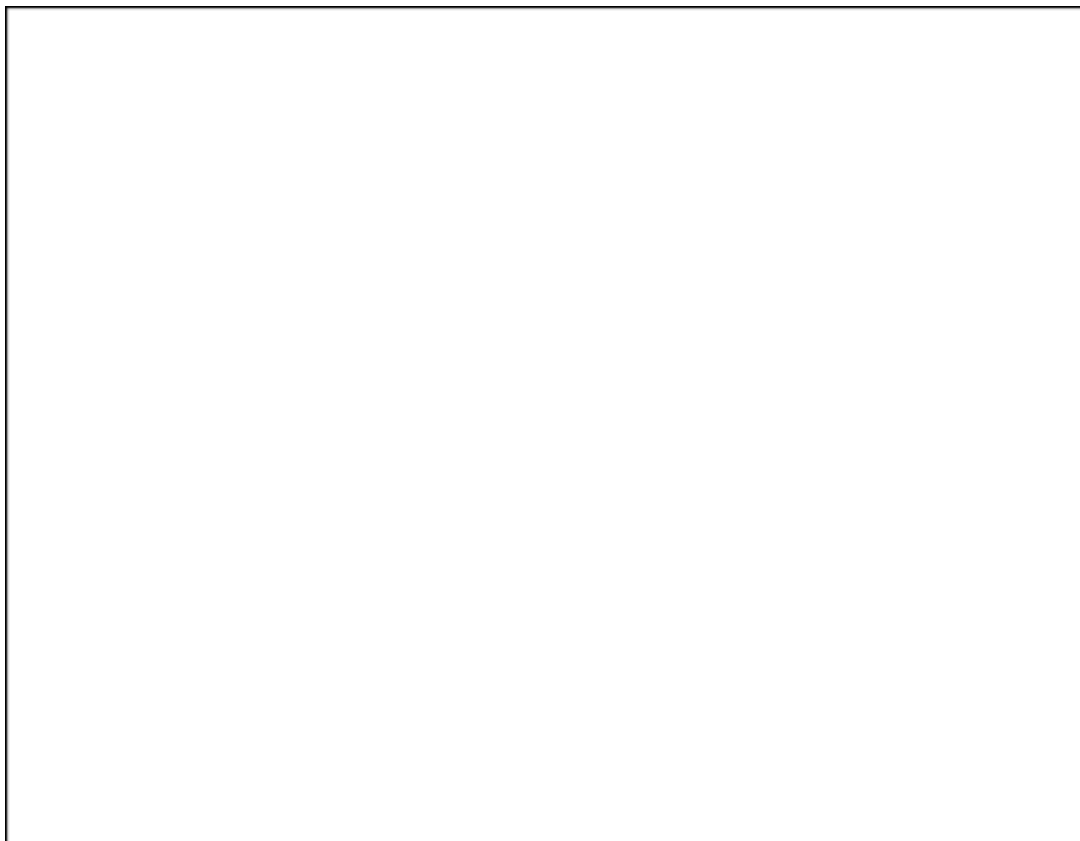
¿Cómo determina el pH de una muestra con un electrodo de vidrio?

pH de solución problema =

Parte C) Cálculo de las propiedades termodinámicas de una reacción a partir de medidas de potencial eléctrico.

Objetivos: _____

Esquema del dispositivo experimental



Resultados:

Tabla 1:

| T (°C) | T (K) | E _{med} (V) | E (V) | ΔG (J/mol) | ΔH(J/mol) | ΔS(J/mol k) |
|--------|-------|----------------------|-------|------------|-----------|-------------|
| 70 | | | | | | |
| 68 | | | | | | |
| 66 | | | | | | |
| 64 | | | | | | |
| 62 | | | | | | |
| 60 | | | | | | |
| 58 | | | | | | |
| 56 | | | | | | |
| 54 | | | | | | |
| 52 | | | | | | |
| 50 | | | | | | |
| 48 | | | | | | |
| 46 | | | | | | |
| 44 | | | | | | |
| 42 | | | | | | |
| 40 | | | | | | |
| 38 | | | | | | |
| 36 | | | | | | |
| 34 | | | | | | |
| 32 | | | | | | |
| 30 | | | | | | |

Cálculo de propiedades termodinámicas

Completar la tabla 1.

Graficar y anexar a la ficha:

- E (V) vs. T (K)

