



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

“ELECTRODOS DE MEMBRANA
IONICO-SELECTIVA”
(MONOGRAFIA)

428

TESIS PROFESIONAL
Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :
ABEL SERGIO SOSA RAMIREZ

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ADQ. Tesis
FECHA 1976
PROC. HT

~~404~~ 404



QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ELECTRODOS DE MEMBRANA IONICO-SELECTIVA"

(Monografía)

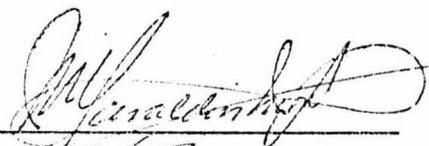
TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE *QUIMICO* PRESENTA

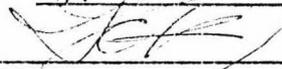
Abel Sergio Sosa Ramirez

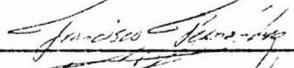
— 1976 —

Jurado designado originalmente

según el tema.

PRESIDENTE, Prof. Manuel Gavaldón Mont 

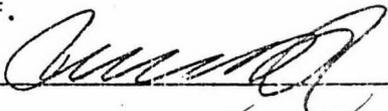
VOCAL, Prof. Javier Rodríguez Higuera 

SECRETARIO, Prof. Francisco Fernández Noriega 

1er. SUPLENTE, Prof. Julio García Stahl 

2do. SUPLENTE, Prof. Carlos Romo Medrano 

Sitio donde se desarrolló el tema: México, D.F.

Sustentante: Abel Sergio Sosa Ramírez 

Asesor del tema: I.Q. Francisco Fernández Noriega 

"ES MUY FACIL ECHARLE LA CULPA AL IMPERIALISMO
EXTRANJERO CUANDO UNO SE OLVIDA DE HACER LO
PROPIO"

Jean-Jacques Servan-Schreiber.

"ORA ET LABORA"

Tomás de Aquino.

DEDICATORIA.

Aislamiento y Compañía coinciden tanto en ser -- opuestos como irreales --no se puede dejar de ser parte o por completo separado. Soy un miembro de una generación mutilada. Soy parte de un pueblo vejado, humillado y ofendido --de dentro como de fuera, al que se le niegan posibilidades y se le buscan razgos comunes con el fracaso aún ahí donde triunfa; pero un pueblo que también prefiere la burla a la lucha, la mentada de madre al rechazo consecuente, y el mutis de desprecio a la oposición organizada... que culmina con incendios muchas llamaradas de petate, pero cuyo calor por defecto o por exceso es incapaz de dar calor o luz a los que las generan. Soy, pues, una sílaba del discurso no pronunciado --parte de una irrealdad... del México que nunca podrá ser: acaso --(¿Y por qué no?...al futuro se le concede todo)-- sano, honrado, realista y productivo.-- en hechos, no palabras pasto de las depresiones atmosféricas. Un México que pudiera levantar la frente orgulloso, soberbio y magnífico... un México al que no se obligara a autohumillarse con los que puede, ni a echar bravatas con los que no puede... un México al que las ambiciones, hipocresías, usufructos y felonías de algunos de sus indignos hijos, no fueran capaces de arrastrarlo en remolinos de odios, evasión de responsabilidades y contaminación verbalista.

Soy Universitario --orgulloso de serlo hasta el momento en que tal palabra tiene aún sentido... hijo de la Madre de mi Alma, miembro de la Raza de mi Espíritu, Nacionalista, Autónomo y Mexicano... eso aprendí a amar, a respetar, y a creer en ello --si bien no aprendí a defender cabalmente, lo confieso. 'Mea culpa' insignificante que, como siempre, nada resuelve... y que será siempre incompensable.

Es explicable pensar en un pasado cierto cuando el futuro se presenta oscuro... también lo es soñar, imaginar e inventar porvenires luminosos, buscar en las raíces más profundas las fuerzas que proyecten hacia el cielo como ramas poderosas, aquellos brotes incipientes que buscan débilmente el Sol. La licitud de tales reacciones depende del triunfo. Soy, como todo Mexicano, un hijo de ese Sol meridional señor de la Vida y de la Muerte... heredero de razas de guerreros y conquistadores imperiales, de animales de presa, crueles y magníficos, del Aztlán tenochca y la España del Siglo de Oro. Soy del México de Tolsá, Terrazas, Díaz, Villa, Carrillo, Calles, Chávez, Rosenblueth, y aún Vasconcelos... de todos aquellos que miraban a lo alto con sus hermanos y no se elevaban sobre sus cabezas sobajándolos. No soy Tercermundista. No acepto ser condenado a lóbregos sótanos cuando aún quedan tantas torres que construir. No soy Subdesarrollado ni dependiente porque no soy conformista, fatalista... ni fariseo. No busco excusa ni respaldo para disculpar mis propias fallas, y soy menos capaz de lanzar a otros a recibir el lodo, que de eludir responsabilidades calificando las denuncias de calumnias. Creo en la Voluntad, en el Amor consciente, en el Trabajo creador y creativo, en la Fuerza y la disciplina, en las obras de las manos, las mentes y los corazones de los hombres... creo en los ideales consecuentes, en los sueños realizables. Creo en la eficiencia y la capacidad. Creo en el Mérito. No puedo, no debo, y no quiero ser Tercermundista, ni acepto que se me califique como tal. Soy pobre pero honrado. No niego lo que me hayan hecho, pero no puedo dejar de aceptar lo que he dejado de hacer. Yo también soy culpable. Y me siento culpable... lo que nada resuelve.

Así pues, consciente de que toda contrición es forzosamente extemporánea -por demasiado tardía, ofrezco mi modesta 'opera prima' como presente de desagravio por mi responsabilidad en este abandono, a mi Tierra Patria y a mi Alma Mater, sea este fruto sincero de uno de sus hijos algo siquiera amable ante tantos otros frutos, más numerosos y mucho más importantes, que otros hijos menos amorosos han producido. México y Universidad son una parte muy importante de mí mismo, y una parte muy amada, y que la intensidad de ese amor compense en parte las deficiencias de este regalo.

El hombre es, si no un fruto de sus afectos, al menos madurado, nutrido y cuidado por ellos, y sus afectos valen tanto como sean capaces de transformarse en amores -en Amor. Amor como Fé en el Futuro, como Energía en el Presente, y como Gratitud en el Pasado. Amor a la Vida, a la Lucha continua, al cambio generador, a los Retos, a la Verdad, al Pleno Desarrollo y Dominio de las Facultades, al Triunfo y a la Honestidad. Amor como Conjunción de Intereses, Amor como coincidencia de Pasiones, Amor como Gratitud por ambas cosas; Amor como Deseo de una Realización Superior, Amor como Integración y Creación. Dedico inevitablemente mi Amor con Amor a mi Amor; al Amor Intenso y Cercano de mi Madre, sincero y por ende, poco complaciente, pero siempre grato...tierno y vigilante, atento y respetuoso, estricto y estimulante, amigable e imaginativo...como ella misma; lo dedico a ese Amor Extraño y a veces tan Lejano de mi Padre y mi Hermano, tan distintos y tan parecidos...Amor indudable y profundo, siempre agradecido pero casi siempre incomprensible -e impredecible, fuerte y con frecuencia ciego y arrebatado...como ellos mismos; y lo dedico a ese Amor Grato y Especial de la persona sin la cual ninguna niñez es completa: el recuerdo del Abuelo; y a esos Amores plenos de Particularidades que aderezan

con gustos tan especiales el ingrediente principal de la familia: Abuelas, Tíos Tías, Padrinos, Primos, Primas, Sobrinos, Compadres, Ahijados...queridos, variados, sencillos, complejos, lejanos, cercanos -como ellos mismos.

Hay Amores Separados...Especiales, de esas personas, de esos seres especiales que poseen la facultad de integrarse a la propia esencia de uno mismo; casi siempre son amigos, pero frecuentemente son influencias decisivas, guías no siempre obedecidas, conflictos trascendentes, enemigos gratuitos o ganados, compañeros casuales que se convierten en otros bienvenidos, y también con el agritudulce de la pasión y el narcótico de la necesidad insatisfactible, son mujeres amadas, amantes, amigas...sueños y realidades. Dedico especialmente mi trabajo a todos aquellos y aquellas que lo estimularon en variadas formas, ayuda, consejo, crítica, felicitación, corrección, impulso, apremio, colaboración, trabajo...y amistad. Preferiendo siempre el pecado de la no especificación al de la omisión involuntaria, dedico sin nombrar a todos mis amigos, maestros y compañeros de mi vida como estudiante y como trabajador.

Ciudad de México, Verano-Otoño de 1976.

ELECTRODOS DE MEMBRANA IONICO-SELECTIVA. (Monografía).

<u>INTRODUCCION.</u>	(1)
1. PRINCIPIOS TEORICOS.	(7)
1.1 <u>Electrofísica.</u>	(7)
1.1.1 Campo Eléctrico.	(7)
1.1.2 Potencial Electrostático.	(10)
1.1.3 Corriente y Resistencia.	(15)
1.1.4 Capacitancia.	(21)
1.1.5 Circuitos Eléctricos y F.E.M.	(23)
1.1.6. Bibliografía.	(26)
1.2. <u>Termodinámica Electroquímica.</u>	(27)
1.2.1. Potencial Electroquímico.	(27)
1.2.2. Coeficientes de Actividad.	(32)
1.2.3. Potencial Eléctrico.	(42)
1.2.4. Potenciales de Celdas con Uniones.	(43)
1.2.5. Bibliografía.	(55)
1.3. <u>Electródica.</u>	(58)
1.3.1. Estructura de la Intercara Electrizada.	(58)
1.3.2. Cinética de los Procesos de Electrodo.	(65)
1.3.3. El concepto de <i>Sobrepotencial</i> .	(72)
1.3.4. Bibliografía.	(74)

1.4. <u>Iónica.</u>	(76)
1.4.1. Procesos de Transporte en Soluciones Electrolíticas.	(76)
1.4.2. Ecuación de Laplace.	(79)
1.4.3. Ecuaciones de Transporte .	(80)
1.4.4. Propiedades de Transporte.	(84)
1.4.5. Bibliografía.	(87)
1.5. <u>Potenciometría.</u>	(89)
1.5.1. Ecuación de Nernst.	(89)
1.5.2. Potenciales de Electrodo.	(90)
1.5.3. Electrodo de Referencia.	(93)
1.5.4. Potencial de Difusión.	(100)
1.5.5. Bibliografía.	(103)
1.6. <u>Membranas.</u>	(104)
1.6.1. Membranas Porosas.	(104)
1.6.2. Origen del Potencial de Membrana.	(108)
1.6.3. Potencial de Membrana en ausencia de Difusión Interna.	(110)
1.6.4. Potenciales de Donnan y Henderson.	(116)
1.6.5. Potencial de Membrana con Difusión Interna.	(119)
1.6.6. Membranas Permeosselectivas.	(121)
1.6.7. Bibliografía.	(125)

2.- TECNOLOGIA BASICA.	(162)
2.1. <u>Materiales Iónico-selectivos.</u>	(126)
2.1.1. Vidrios.	(126)
2.1.2. Monocristales.	(127)
2.1.3. Pastas Homogéneas.	(128)
2.1.4. Polímeros.	(129)
2.1.5. Cerámicas.	(129)
2.1.6. Materiales Compuestos.	(130)
2.1.7. Soportes Líquidos.	(131)
2.1.8. Intercambiadores Electroactivos.	(132)
2.1.9. Portadores Neutrales.	(133)
2.1.10. Bibliografía.	(135)
2.2. <u>Selectividad.</u>	(137)
2.2.1. Coeficientes de Selectividad.	(137)
2.2.2. Determinación de los Coeficientes de Selectividad.	(138)
2.2.3. Reducción de Interferencias.	(141)
2.2.4. Mecanismos de Respuesta Dinámica.	(142)
2.2.5. Bibliografía.	(144)
2.3. <u>Potenciales de Electrodo.</u>	(145)
2.3.1. Arreglo Experimental de un EMIS.	(145)
2.3.2. Intercambiadores Iónicos.	(149)

2.3.3. Casos Limitantes	(148)
2.3.4. La Escala Convencional de Actividades Iónicas.	(151)
2.3.5. Ecuaciones del Potencial de Membrana a Corriente Nula.	(154)
2.3.6. Bibliografía.	(156)
<u>2.4. Clasificación y Construcción de los EMIS.</u>	(157)
2.4.1. Electrodo de Membrana Sólida Homogénea.	(157)
2.4.1.1. Electrodo de Vidrio.	(157)
2.4.1.2. Electrodo de Monocristal.	(162)
2.4.1.3. Electrodo de Haluros de Plata.	(167)
2.4.1.4. Electrodo de Sulfuro de Plata.	(168)
2.4.1.5. Construcción.	(173)
2.4.2. Electrodo de Membrana Sólida Heterogénea.	(178)
2.4.2.1. Electrodo de Matriz Polimérica.	(180)
2.4.2.2. Electrodo de Grafito.	(182)
2.4.2.3. Construcción.	(184)
2.4.3. Electrodo de Membrana Líquida.	(187)
2.4.3.1. Electrodo con Intercambiadores Ionizados.	(189)
2.4.3.2. Electrodo con Portadores Electroneutrales.	(191)
2.4.3.3. Construcción.	(194)
2.4.4. Electrodo Especiales.	(196)
2.4.4.1. Electrodo de Alambre Recubierto.	(197)
2.4.4.2. Electrodo de Estado Sólido Total.	(198)

2.4.4.3. Electrodo con Enzimas.	(199)
2.4.4.4. Electrodo con Catalizadores.	(200)
2.4.4.5. Electrodo Sensible a Gases.	(200)
2.4.4.6. Construcción.	(202)
2.4.5. Bibliografía.	(205)
3. TECNOLOGÍA ESPECÍFICA.	(207)
3.1. <u>Determinaciones Específicas.</u>	(207)
3.1.1. Potenciometría Directa.	(207)
3.1.2. Uso de Amortiguadores de Fuerza Iónica.	(208)
3.1.3. Celdas de Concentración.	(210)
3.1.4. Métodos de Adición y Sustracción.	(216)
3.1.5. Curvas de Calibración.	(219)
3.1.6. Comparación con otras Técnicas Analíticas.	(220)
3.1.7. Instrumentación.	(221)
3.1.8. Bibliografía.	(223)
3.2. <u>Titulaciones Potenciométricas.</u>	(224)
3.2.1. Curvas de Titulación.	(224)
3.2.2. Método de Gran.	(226)
3.2.3. Reacciones de Precipitación.	(229)
3.2.4. Complejometrías.	(233)
3.2.5. Instrumentación.	(234)

3.2.6. Bibliografía.	(236)
3.3. <u>Algunas Aplicaciones Analíticas.</u>	(237)
3.3.1. Fluoruros.	(237)
3.3.2. Otros Halogenuros.	(239)
3.3.3. Boro.	(239)
3.3.4. Calcio y Magnesio.	(240)
3.3.5. Tiocianato.	(240)
3.3.6. Hierro, Cobre y Vanadio.	(241)
3.3.7. Sodio y Potasio.	(241)
3.3.8. Nitratos.	(242)
3.3.9. Bibliografía.	(243)
3.4. <u>Técnicas Especiales en Pruebas de Campo.</u>	(244)
3.4.1. Determinación de Contaminantes Atmosféricos.	(244)
3.4.2. Análisis de Aguas Residuales.	(245)
3.4.3. Pruebas Oceanológicas y Limnológicas.	(246)
3.4.4. Bibliografía.	(250)
3.5. <u>Pruebas en Sistemas Bilógicos.</u>	(251)
3.5.1. Determinaciones en Fluidos Extracelulares.	(251)
3.5.2. Determinación de Actividades Iónicas Intracelulares.	(254)
3.5.3. Bibliografía.	(260)

3.6. <u>Determinaciones en Procesos Contínuos.</u>	(261)
3.6.1. Determinaciones Contínuas Múltiples.	(261.)
3.6.2. Mediciones sin Electrodo de Referencia.	(264)
3.6.3. Bibliografía.	(266)
<u>CONCLUSION.</u>	(267)
<u>APENDICES.</u>	(271)
A1. Nomenclatura, Simbología y Unidades de la IUPAC.	(271)
A2. Cronología de los EMIS.	(275)
A3. Modelos Existentes.	(276)
REFERENCIAS.	(277)

INTRODUCCION.

Los Electrodo de Membrana Iónico-Selectiva (EMIS) son sensores electroquímicos, específicamente medias celdas, que tienen una respuesta reversible al cambio de la actividad iónica de una especie particular en la interfase Electrodo/Electrolito, la que se manifiesta en el Potencial de Electrodo. Algunos de estos sensores presentan una marcada selectividad con respecto a una sola especie iónica y no se ven afectados grandemente por la presencia de otros iones. Esto ha provocado que algunos autores hayan dado en nombrarlos Electrodo Específicos, que no es de manera alguna exacto, puesto que existe gran diferencia entre una selectividad más o menos marcada y una especificidad. Incluso aquellos electrodo altamente selectivos resienten la interferencia de otras especies iónicas presentes en la muestra, entre los cuales se encuentra desde luego el H^+ . Por otra parte, estos electrodo pertenecen a una clase particular, i. e., los electrodo de membrana, y es precisamente la particular naturaleza de la membrana lo que determina la selectividad del sensor completo razón por la cual el término adecuado para nombrar estos sensores es el de Electrodo de Membrana Iónico-selectiva.

La introducción del concepto de pH por Sørensen (1) y el desarrollo del conocido Electrodo de Vidrio por Cremer (2) y Haber y Clemensiewicz (3), fueron casi simultáneos y curiosamente, ambos eventos son el antecedente histórico directo de los EMIS. En efecto, el pH es una medida directa de la actividad de los iones Hidrógeno, en tanto que el Electrodo de Vidrio representa el primer electrodo cuya membrana tiene una respuesta casi específica a tal actividad; los modernos EMIS (algunos de membrana vítrea) son altamente selectivos a la actividad de algún ión particular (1) la cual es medida en términos de un pI, como una generalización del concepto de pH.

El llamado "error alcalino" del Electrodo de Vidrio que se presenta a valores altos de pH es doblemente interesante ya que, por una parte es la comprobación de la no-especificidad de este electrodo, dado que es debido a la interferencia de los iones --sódicos; mientras que por la otra marca la posibilidad de desarrollar membranas --(vítreas o no) que sean sensibles de manera selectiva a la actividad de éstos últimos-iones. Tal posibilidad es actualmente una realidad, existen Electrodos de Vidrio selectivos al Hidrógeno y otros cationes, lo cual ha sido el tema de una monografía excelente publicada por Eisenman (4) en fecha reciente.

Durante medio siglo los intentos por desarrollar otros sensores selectivos se vieron constrictos por una parte, debido al hecho de que la investigación sobre membranas se --orientó principalmente hacia los aspectos biológicos del problema, y por la otra a que la tecnología del intercambio iónico se desarrollo centrada hacia la fabricación de --las resinas sólidas.

Algunos intentos infructuosos tuvieron como consecuencia el reconocer que las --membranas de intercambio iónico eran posibles por dos caminos al menos: por el --desarrollo de intercambiadores iónicos de estado líquido, y por medio de matrices --impregnadas con precipitados; no obstante lo cual, el primer Electrodo de Membrana iónico-selectiva anunciado por Frant y Ross en 1966(5,6) e introducido en el mercado poco más tarde, perteneció a un nuevo tipo, i.e., el de monocristal --una membrana sólida homogénea constituida por LaF_3 marcadamente selectiva al ión --Fluoruro.

A partir de esa fecha, la investigación y el desarrollo en este campo han experimentado un crecimiento verdaderamente explosivo; todavía no se cumple la primera década de esta segunda era de los EMIS, y éstos ya suman un medio centenar perfectamente confiables -tanto que la NBS (ingl. National Bureau of Standards) del Departamento de Comercio de los E.E.U.U. publicó un informe especial de un Simposio por ella convocado bajo este título, y que la ultraestricta ASTM (idem. American Society for Testing and Materials) ha hecho un Método "Standard" para la determinación de Fluoruros en agua, el empleo del Electrodo para Flúor; método que, por otra parte, había sido publicado como tentativo en la Edición 1971 del conocido manual de métodos de análisis de agua publicado conjuntamente por la AWWA (American Waterworks Association), la WPCF (Water Pollution Control Federation), y la APHA (American Public Health Assoc.). Con estos electrodos es posible hoy determinar las actividades iónicas de más de media tabla periódica, y una veintena de compuestos bioquímicos como aminoácidos, vitaminas y enzimas en forma directa, número que por lo menos se duplica con el empleo de métodos indirectos.

Como era de esperarse, en el transcurso de los diez años precedentes a la aparición del Electrodo para Fluoruros y los transcurridos desde entonces a la fecha, el material teórico práctico directamente relacionado que ha sido publicado, es a falta de otra expresión, al menos bastante numeroso. Estas publicaciones incluyen los modernos y bastante menos esotéricos desarrollos en la Teoría Electroquímica, y en las tecnologías Electrónicas y de Miniaturización asociadas.

Por lo anterior, se ha creído conveniente tanto para facilitar el desarrollo de este trabajo, como para la diferenciación estructural del tema, el dividirlo en tres partes -- principales. La primera parte se relaciona con los principios teóricos inherentes a los EMIS, y que se inicia con una revisión de los conceptos fundamentales de la Electrofísica, i.e., los conceptos derivados del estudio de los fenómenos eléctricos que no -- incluyen la presencia de campos magnéticos asociados --Electrostática y circuitos de -- CD; para después discutir brevemente las tres partes principales de la Electroquímica Moderna; Termodinámica Electroquímica, Electródica e Iónica; finalmente se hace una revisión de la medida del Potencial Eléctrico de las Celdas Electroquímicas o -- Potenciometría, y de la Teoría de los Potenciales de Membrana, discutiendo principal -- mente un tipo de membrana estrechamente relacionado: las permosselectivas o de Inter -- cambio Iónico, que constituyen el fundamento para la construcción de los EMIS.

La segunda parte aborda la Tecnología Básica de los EMIS, entendiéndose por ésta la -- necesaria para comprender su funcionamiento y el mínimo de factores de producción -- requeridos para su construcción. Esto obliga a que el ordenamiento de esta parte sea -- fundamentalmente descriptivo, cada concepto es clasificado casi exhaustivamente y -- de cada categoría así resultante se hace una descripción más o menos detallada inten -- tando conjugar completitud y brevedad. De esta manera se discuten primeramente -- los Materiales Iónico-Selectivos empleados para la construcción de las membranas; -- después se analiza un tanto más abstractamente la Selectividad y los Potenciales de -- los EMIS; el último concepto discutido en esta parte constituye de hecho el cuerpo --

del presente trabajo; trata de los EMIS como tales, desde el doble punto de vista de su clasificación y su construcción.

La tercera y última parte trata de la Tecnología Específica de los EMIS, que es la relacionada con sus aplicaciones tanto generales como particulares. Aún cuando esta Tecnología no les es propia --o al menos no completamente-- acaso sea la que reviste el mayor interés práctico, ya que trata de su uso en la investigación básica, el control de procesos industriales, el análisis de rutina, el estudio de medios biológicos y fisiológicos y el control de la contaminación ambiental; por mencionar sólo algunos ejemplos. Esta parte no puede ser descriptiva, ya que resulta prácticamente imposible discutir cada uno de los casos en que encuentran aplicación estos ingenios. La organización de esta parte no trata, por tanto, de clasificar y describir particularmente, --sino que desde un punto de vista genérico, se trata primero de las determinaciones de lectura directa --específicas-- para después analizar las técnicas de determinación --indirecta, fundamentalmente las titulaciones potenciométricas. Como ejemplo de lo anterior se discuten algunas aplicaciones analíticas que incluyen algunos comentarios hechos por el autor sobre su propia experiencia. Los tres últimos puntos tratan sobre aplicaciones especiales y realmente interesantes de los EMIS; pruebas de campo, en sistemas biológicos --que incluye el uso de microelectrodos, y en el control de procesos continuos en la industria.

Este trabajo resultaría incompleto si no se incluyeran la terminología, la Notación y las Unidades empleadas en el mismo, tópicos que en el campo de la Electroquímica ha

sido tradicionalmente controvertido. Por tal razón el primer apéndice es un extracto del manual que sobre tales puntos ha publicado la IUPAC, organismo al cual, a pesar de estar afiliado nuestro país, es reiteradamente relegado del uso común, aún - - lamentablemente- académico. Los tres apéndices restantes presentan en forma tabular el desarrollo cronológico de los EMIS, sus principales características y los modelos existentes en el mercado.

1.- PRINCIPIOS TEORICOS.

1.1. Electrofísica.

1.1.1. Campo Eléctrico.

Entre dos cargas en reposo existe una fuerza directamente proporcional al producto de éstas, e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que las separa -
- Ley de Coulomb. Esta fuerza es paralela a la recta que las une (Fig. 1.1).

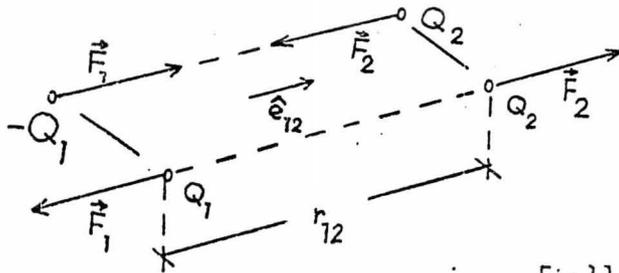


Fig.1.1.

Si (r_{12}) es la distancia entre las cargas (Q_1) y (Q_2), y se representa con \hat{e}_{12} a un vector unitario en la dirección de (Q_1) a (Q_2), entonces la fuerza (\vec{F}_1) sobre la carga (Q_1) es igual y opuesta a la fuerza (\vec{F}_2) sobre (Q_2), y su valor está dado por

$$\vec{F}_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}^2} \hat{e}_{12} = - \vec{F}_2 \quad (1.1)$$

Se dice que el CAMPO ELECTRICO $\vec{E}(1)$ es la fuerza por unidad de carga sobre (Q_1) debida a cualesquiera otras cargas. Si se divide (1.1) entre (Q_1) se tiene, para cualquier otra carga que no sea (Q_1),

$$\vec{E}(1) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r_{12}^2} \hat{e}_{12} \quad (1.2)$$

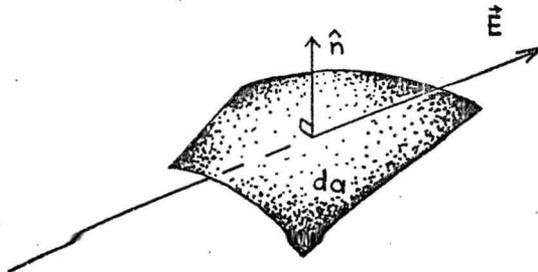
$\vec{E}(1)$ describe cierta particularidad del punto (1) aún en el caso que (Q_1) no se encuentre ahí, asumiendo que el resto de las cargas mantiene la misma posición. Por lo anterior, se dice que $\vec{E}(1)$ es el valor de un Campo Eléctrico (\vec{E}) en el punto (1). Un campo eléctrico total provocado por la presencia de varias cargas está dado por la suma de las contribuciones de cada carga en particular.

Si (Q_j) es la magnitud de la carga j -ésima y (r_{1j}) el desplazamiento de (Q_j) al punto (1), entonces se tiene

$$\vec{E}(1) = \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_j}{r_{1j}^2} \hat{e}_{1j} \quad (1.3)$$

El FLUJO de un campo eléctrico a través de una superficie (S), se define como la integral de superficie de la componente normal de (\vec{E}). (Fig. 1.2)

Fig.1.2.



Tal componente normal se puede calcular si se considera un vector unitario (\hat{n}) normal al elemento de superficie (da), así el valor de E_n estará dado por:

$$E_n = \vec{E} \cdot \hat{n} d\alpha,$$

(1.4)

y el flujo (Φ_e) del campo eléctrico a través de (S) por

$$\Phi_e = \iint_S \vec{E} \cdot \hat{n} d\alpha,$$

(1.5)

La Ley de Gauss dá el valor de este flujo para una superficie cerrada como la carga total (Q_{int}) esta carga total es la suma de las cargas individuales, por lo que

$$\oiint_S \vec{E} \cdot \hat{n} d\alpha = \frac{1}{\epsilon_0} Q_{int} = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_I Q_I$$

(1.6)

Por otra parte, esta carga total es también igual a la densidad de carga (ρ) multiplicada por un elemento de volumen (dV), e integrado en todo el volumen contenido en (S), o sea,

$$\oiint_S \vec{E} \cdot \hat{n} d\alpha = \frac{1}{\epsilon_0} \iiint_V \rho dV ;$$

(1.7)

si este volumen es un cubo infinitesimal, el valor del flujo esta dado por:

$$\Phi_e = \vec{\nabla} \cdot \vec{E} dV$$

(1.8)

Comparando esta ecuación con la (1.7), se ve que para un cubo infinitesimal (dV), la divergencia de (\vec{E}) es igual al cociente ($\frac{\rho}{\epsilon_0}$) multiplicado por un elemento --

infinitesimal de volumen. Prescindiendo de este último se tiene,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.9)$$

1.1.2. Potencial Electrostático.

El trabajo realizado contra las fuerzas eléctricas para desplazar una carga pequeña a lo largo de cierta trayectoria (Γ), es el negativo de la componente de la fuerza eléctrica en la dirección del movimiento, integrada a lo largo de la trayectoria (Γ) (Fig. 1.3.).

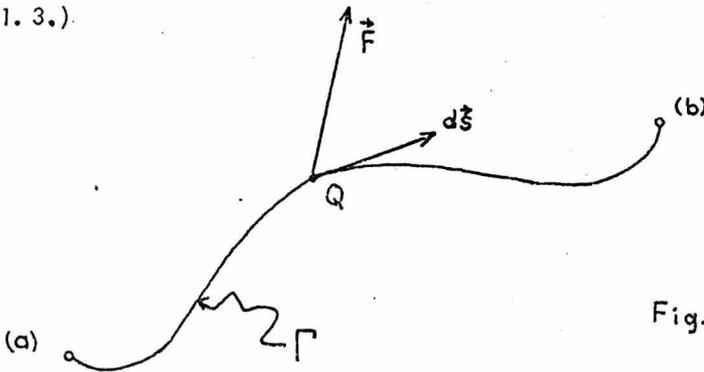


Fig.1.3.

Si se desplaza una carga (Q) a lo largo de (Γ) desde un punto (a) hasta uno (b), se tiene

$$W = - \int_a^b \vec{F} \cdot d\vec{\xi}, \quad (1.10)$$

donde (\vec{F}) es la fuerza eléctrica sobre (Q) en cada punto de (Γ), y ($d\vec{\xi}$) el vector desplazamiento diferencial a lo largo de la trayectoria.

Es interesante considerar el trabajo realizado al desplazar una unidad de carga. En estas condiciones particulares, la fuerza eléctrica sobre la carga es numericamente igual al valor del campo eléctrico en ese punto. Si se llama unitario a ese trabajo,-- se tiene,

$$W_{\text{unit.}} = - \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{s}, \quad (1.11)$$

Este trabajo es independiente de la trayectoria escogida para unir los puntos (a), (b).

Dado que el trabajo unitario sólo depende de los puntos inicial y final, se puede representar como la diferencia de dos números. En efecto, considérese un punto de referencia (P_0), y acuérdesse en evaluar la integral (1.11) a lo largo de una trayectoria que parta siempre de (P_0). Designando $\varphi(a)$ al trabajo realizado contra el campo eléctrico para el desplazamiento de (P_0) a (a), y $\varphi(b)$ al requerido para ir desde (P_0) hasta (b). El trabajo necesario para ir a (P_0) desde (a), es el negativo de $\varphi(a)$. (Fig. 1.4).

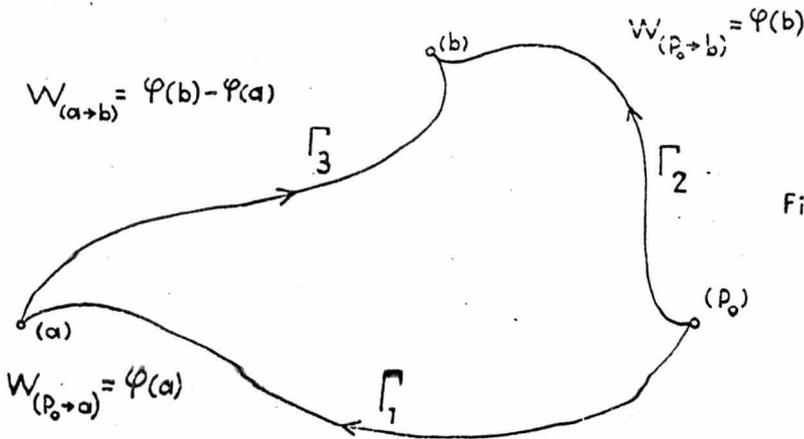


Fig.1.4.

El trabajo necesario para ir desde (a) hasta (b) esta dado por,

$$W_{(a \rightarrow b)} = \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{s} = \varphi(b) - \varphi(a) \quad (1.12)$$

Como únicamente se considera la diferencia en la función (φ), no se requiere -
precisar la localización de (P_0); una vez escogido un punto de referencia, queda
determinado un número (φ) para cualquier punto en el espacio. (φ) es, por-
tanto, un campo escalar función de (x, y, z). Esta función escalar se denomina -
POTENCIAL ELECTROSTATICO,

$$\varphi(P) = - \int_{P_0}^P \vec{E} \cdot d\vec{s}. \quad (1.13)$$

Resulta conveniente escoger este punto de referencia en el infinito, por tanto, para
una carga situada en el origen del sistema coordenado, el potencial (φ) para --
cualquier punto (x, y, z), esta dado por,

$$\varphi(x, y, z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r} \quad (1.14)$$

El potencial total debido a un sistema de cargas es la suma de los potenciales debidos
a cada carga en particular, de esta manera,

$$\varphi(1) = \sum_i \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_i}{r_{1i}} \quad (1.15)$$

Considérense ahora dos puntos, (x, y, z) y ($x + dx, y, z$). El trabajo requerido -

para desplazar una carga cualquiera de un punto a otro, es la diferencia de los potenciales en cada punto,

$$\Delta W = \varphi(x + dx, y, z) - \varphi(x, y, z) = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx,$$

pero el trabajo realizado contra el campo eléctrico a lo largo de la trayectoria (Γ) entre los dos puntos, está dado por,

$$\Delta W = - \int_{\Gamma} \vec{E} \cdot d\vec{s} = - E_x dx$$

de donde:

$$E_x = - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (1.16a)$$

análogamente,

$$E_y = - \frac{\partial \varphi}{\partial y} \quad E_z = - \frac{\partial \varphi}{\partial z} \quad (1.16b,c)$$

El campo eléctrico está dado por:

$$\vec{E} = E_x \hat{i} + E_y \hat{j} + E_z \hat{k} \quad (1.17)$$

Substituyendo en (1.17) los valores (1.16)

$$\vec{E} = - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \hat{i} - \frac{\partial \varphi}{\partial y} \hat{j} - \frac{\partial \varphi}{\partial z} \hat{k} \quad (1.18a)$$

que es el negativo del gradiente del potencial, o en notación operacional:

$$\vec{E} = - \vec{\nabla} \varphi \quad (1.18b)$$

Como el campo eléctrico es el gradiente de un campo escalar, su rotacional es nula,

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{0}, \quad (1.19a)$$

un campo escalar irrotacional se dice que es conservativo, esto surge porque el trabajo realizado en una trayectoria cerrada es nulo, o sea,

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{s} = 0 \quad (1.19b)$$

Las ecuaciones (1.19a) y (1.9) son las formas diferenciales de las Leyes de Gauss y de Coulomb. Dan el valor de la rotacional y la divergencia de un campo eléctrico en reposo, y se conocen como las Ecuaciones de Maxwell para la Electrostática.

Substituyendo el valor de (E) de (1.18b) en (1.9), se tiene,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \varphi = - \rho / \epsilon_0 \quad (1.20)$$

pero

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \nabla^2$$

de esta manera, en coordenadas cartesianas

$$\nabla^2 \varphi = - \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.21)$$

relación que se conoce como ecuación de Poisson. Dondequiera que ($\rho = 0$), i.e.

en todas partes del espacio donde no haya cargas eléctricas, el campo escalar

(φ) debe satisfacer la condición que,

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad (1.22)$$

que es la ecuación de Laplace. En general, cualquier función (ψ) cuyo Laplaciano sea nulo, se denomina función armónica.

1.1.3. Corriente y Resistencia.

Las corrientes eléctricas son electrones u otros portadores de carga en movimiento, que tienen un desplazamiento neto o flujo. Este flujo se puede representar por medio de un vector que de la cantidad de carga que pasa por unidad de área y por unidad de tiempo a través de un elemento de superficie normal al flujo. Esta magnitud se llama DENSIDAD DE CORRIENTE y se representa por el vector (\vec{j}), que está dirigido en forma paralela al movimiento de las cargas. Si se toma una pequeña área (ΔS) en un lugar dado del material, entonces, la cantidad de carga que pasa a través de esa área por unidad de tiempo es,

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \vec{j} \cdot \hat{n} \Delta S \quad (1.23)$$

en donde (\hat{n}) representa un vector unitario normal al elemento de superficie (ΔS).

La densidad de corriente se relaciona con la velocidad de flujo de las cargas. Supóngase que se tiene una distribución de cargas cuyo movimiento neto es un desplazamiento a velocidad (\vec{v}).

Cuando esta distribución pasa por un elemento de superficie (ΔS), la carga

(ΔQ) que atraviesa el elemento de superficie en un tiempo (Δt) es igual -- a la carga contenida en el paralelepípedo de base (ΔS) y altura ($\vec{v} \Delta t$).(Fig.1.5.)

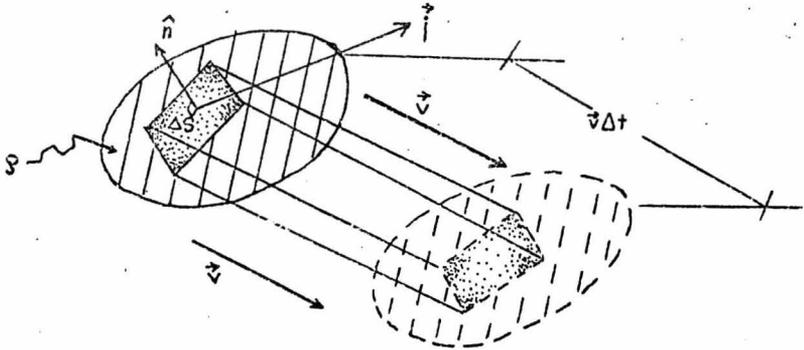


Fig.1.5.

El volumen del paralelepípedo es la proyección de (ΔS) normal a (\vec{v}) multiplicado por ($\vec{v} \Delta t$), el cual, multiplicado por la densidad de carga (ρ), da (ΔQ) o sea,

$$\Delta Q = \rho \vec{v} \cdot \hat{n} \Delta S \Delta t \quad (1.24)$$

la carga por unidad de tiempo es por tanto, igual a ($\rho \vec{v} \cdot \hat{n} \Delta S$), de donde se tiene,

$$\vec{j} = \rho \vec{v} \quad (1.25)$$

Si la distribución de cargas consiste de cargas individuales con valor (Q) que se -- mueven con velocidad media (\vec{v}), entonces la densidad de corriente es,

$$\vec{j} = N Q \vec{v} \quad (1.26)$$

donde (N) es el número de cargas por unidad de volumen.

La carga total que pasa por unidad de tiempo a través de cualquier superficie (S), se denomina INTENSIDAD DE CORRIENTE y se representa por el escalar (I), que es igual a la integral de la componente normal del flujo a través de todos los elementos de la superficie. (Fig.1.6.)

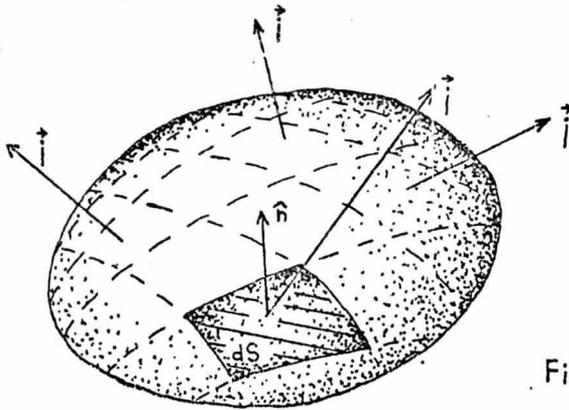
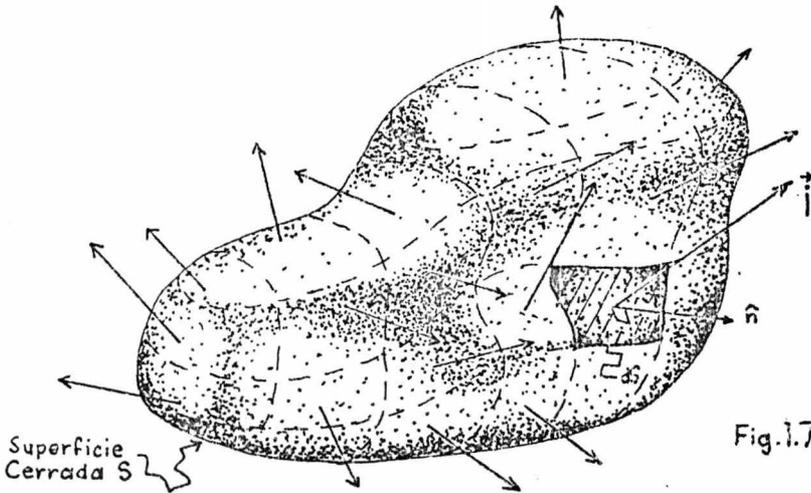


Fig.1.6.

o sea,

$$I = \iint_S \vec{j} \cdot \hat{n} \, dS \quad (1. 27)$$

La intensidad de corriente (I) que sale de una superficie cerrada (S), representa la tasa con la que la carga abandona el volumen encerrado por (S). La carga -- eléctrica se conserva, por lo que, si existe una corriente neta hacia afuera de la superficie cerrada, la cantidad de carga dentro debe disminuir por el correspondiente incremento. (Fig.1.7.)



Por tanto, la Ley de Conservación de la Carga se puede escribir como,

$$\oiint_S \vec{j} \cdot \hat{n} \, dS = - \frac{d}{dt} Q_S \quad (1.28)$$

la carga interior (Q_S) se puede escribir como la integral de volumen de la densidad de carga (ρ),

$$Q_S = \iiint_{V \text{ en } S} \rho \, dV \quad (1.29)$$

o sea que,

$$\oiint_S \vec{j} \cdot \hat{n} \, dS = - \frac{d}{dt} \iiint_V \rho \, dV \quad (1.30)$$

aplicando la Ley de Gauss

$$\oiint_S \vec{j} \cdot \hat{n} \, dS = \iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \, dV \quad (1.31)$$

de donde

$$- \frac{d}{dt} \iiint_V \rho dV = \iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{i} dV,$$

integrando

$$- \frac{d}{dt} (\rho \Delta V) = \vec{\nabla} \cdot \vec{i} \Delta V.$$

Y la Ley de Conservación de la carga puede escribirse como

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i} = - \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (1.32)$$

La densidad de corriente (i) es directamente proporcional al campo eléctrico (E) - asociado con el movimiento de las cargas; dependiendo del material considerado, -- existe una constante de proporcionalidad (K) que se denomina conductividad, -- esto quiere decir que;

$$\vec{i} = K \vec{E}. \quad (1.33)$$

Si (K) es pequeña el material no es buen conductor, o bien, ofrece una cierta resistencia al movimiento de las cargas. Esta RESISTENCIA es directamente proporcional a la distribución paralela al flujo de carga (l), e inversamente proporcional -- al área normal (A), o sea,

$$R = \rho \ l/A, \quad (1.34)$$

donde (ρ) es la resistividad propia del material, la cual se relaciona recíprocamente con la conductividad (K)

$$K = 1/\rho \quad (1.35)$$

Considérese un fragmento de conductor cuya conductividad es (κ), de longitud (l) y área normal (A), con un campo eléctrico aplicado o generado (\vec{E}) paralelo a (l). La densidad de corriente (\vec{j}) así provocada es siempre normal a (A), y la intensidad de corriente (I) es simplemente el producto de los escalares (j) y (A). (Fig. -- 1.8).

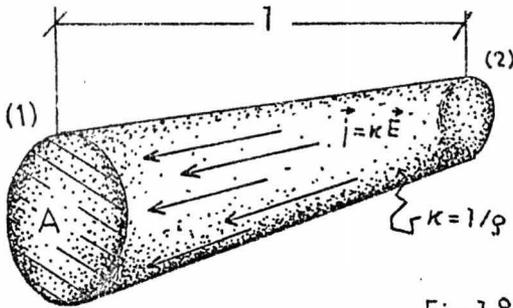


Fig.1.8.

En este caso (j) y (E) son paralelos, razón por la cual la ecuación vectorial -- (1.33) se puede substituir por su equivalente escalar, así:

$$I = jA = \kappa AE, \quad (1.36)$$

la diferencia de potencial entre los puntos (1) y (2) constituye una tensión eléctrica, que se representa por (U), y cuya magnitud esta dada por el producto escalar de (\vec{E}) y (\vec{S}); como ($S = 1$), y en este caso son paralelos, se puede escribir,

$$\Delta\varphi_{(2-1)} = U = El \quad (1.37)$$

dividiendo (U) entre (I), se tiene

$$\frac{U}{I} = \frac{El}{\kappa AE} = \frac{l}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{A} \quad (1.38)$$

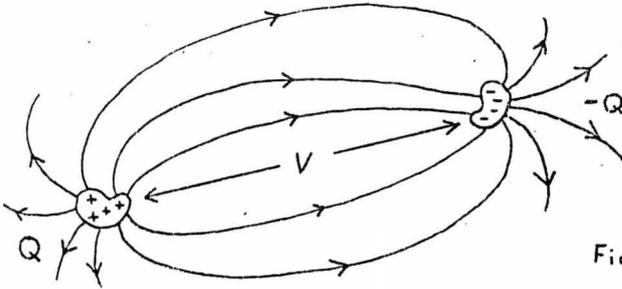
substituyendo el valor de (R) de (1.34) en (1.38) se tiene

$$\frac{U}{I} = R \quad U = R I \quad (1.39)$$

que es la Ley de Ohm.

1.1.4. Capacitancia.

El proceso de carga de un conductor implica un cierto trabajo desde el momento en que, al colocar un electrón en un conductor, su carga repele de acuerdo a la Ley de Coulomb a cualquier otro que sea acercado al conductor. De esta manera, el material conductor no será solamente el recipiente que contenga esta carga, sino que se habrá establecido un campo eléctrico a su alrededor, i.e., tiene un potencial eléctrico que representa el almacenamiento de energía potencial eléctrica. Al colocar una carga negativa en un conductor, algún otro objeto debe adquirir una carga positiva de igual magnitud; por tanto, siempre se hablará de un par de conductores que poseen cargas opuestas e iguales (Q), con una diferencia de potencial entre ellos (Fig. 1.9.)



Como todos los puntos en la superficie y en el interior de un conductor -cargado o no- se encuentran al mismo potencial, entonces (V) representa la diferencia del potencial entre dos puntos cualesquiera, uno en un conductor y otro en el otro. Un par de conductores cargados constituye un capacitor, y la propiedad eléctrica asociada a un capacitor se conoce como CAPACITANCIA, que se define como,

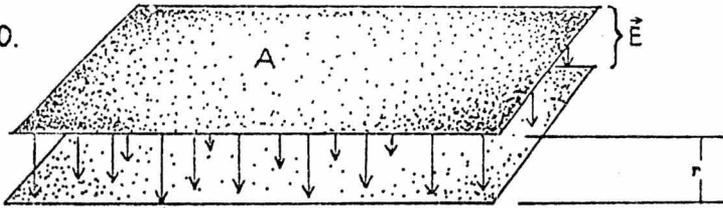
$$C = \frac{Q}{V} \tag{ 1.40 }$$

donde la capacitancia (C) representa la magnitud de la carga en cualquiera de los conductores opuestamente cargados, por unidad de la diferencia de potencial entre los mismos. La Capacitancia de un capacitor formado por dos láminas paralelas en el vacío es,

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{r} \tag{ 1.41 }$$

donde (A) es al área de cada lámina y (r) la distancia que separa a éstas (Fig.1.10)

Fig.1.10.



1.1.5. Circuitos Eléctricos y FEM.

Para que exista una corriente eléctrica debe haber un desplazamiento neto de cargas, esto no es posible si el campo eléctrico asociado es puramente electrostático o debido a fuerzas coulómicas. Es pues necesaria la presencia de fuerzas eléctricas externas que generen un campo eléctrico externo (\vec{E}_{ext}). Este campo puede producirse por medio de una fuente de Fuerza Electromotriz (E_{MF}), que es una Tensión Eléctrica provocada por las fuerzas externas.

Para cualquier punto del interior de un conductor por el cual influye una corriente se tiene,

$$\vec{E} = \vec{E}_{coul} + \vec{E}_{ext} \quad (1.42)$$

donde (\vec{E}) es la intensidad del campo eléctrico en el punto dado, y (\vec{E}_{coul}) y (\vec{E}_{ext}) las intensidades de los campos coulómico y externo respectivamente. Entrados puntos (1) y (2) de un conductor de área normal (A), se tiene,

$$\int_1^2 \rho \frac{dl}{S} = \int_1^2 \vec{E}_{coul} \cdot d\vec{l} + \int_1^2 \vec{E}_{ext} \cdot d\vec{l} \quad (1.46)$$

donde i es la intensidad de corriente del conductor, y $(d\vec{l})$ la componente del elemento de longitud del conductor sobre la densidad de corriente (\vec{j}) ;

$$\int_1^2 \vec{E}_{\text{coul}} \cdot d\vec{l} = \varphi(1) - \varphi(2) \quad (1.47)$$

siendo $\varphi(1)$ y $\varphi(2)$ los valores del potencial electrostático en los puntos (1) y (2).

La integral de línea a lo largo del conductor del campo eléctrico externo entre dos puntos del mismo, se denomina la Fuerza Electromotriz, $E_{MF}(2-1)$ que actúa en esa parte del circuito.

$$E_{MF}(2-1) = \int_1^2 \vec{E}_{\text{ext}} \cdot d\vec{l} \quad (1.48)$$

y es igual al trabajo realizado por las fuerzas externas para transportar una unidad de carga positiva a lo largo del conductor desde el punto (1) hasta el punto (2).- Recuérdese que el sentido de la corriente eléctrica en un circuito es opuesta al movimiento de los electrones en el conductor.

Se denomina Tensión Eléctrica (U_{21}) entre dos puntos (1) y (2) de un circuito, a la magnitud del trabajo realizado por los campos coulombiano y externo para desplazar una unidad de carga positiva del punto (1) al punto (2),

$$U_{21} = \int_1^2 (\vec{E}_{\text{coul}} + \vec{E}_{\text{ext}}) \cdot d\vec{l} = \int_1^2 \vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (1.49)$$

De esta manera se tiene que,

$$U_{21} = \Delta \varphi + E_{MF} (2-1) \quad (1.50)$$

El cálculo de circuitos eléctricos complejos se reduce a la determinación de las intensidades de corriente en cada fracción del circuito conociendo las resistencias de esas fracciones y las FEM aplicadas. Para la resolución de este problema se aplican las Leyes de Kirchhoff. Un nudo es un punto del circuito en el cual son posibles más de dos direcciones en el sentido de la corriente.

Ley de Kirchhoff de los Nudos. La suma algebraica de las corrientes que convergen en un nudo es cero.

$$\sum_k I_k = 0 \quad (1.51)$$

Ley de Kirchhoff de los contornos. En cualquier contorno de un circuito eléctrico, la suma algebraica de los productos de las intensidades de corriente por las resistencias de las fracciones del contorno, es igual a la suma algebraica de las FEM aplicadas en el mismo.

$$\sum_k I_k R_k = \sum_k E_{MF} (k) \quad (1.52)$$

Esta última ecuación es una extensión lineal de la Ley de Ohm.

1.1.6.- Bibliografía.

Feynman, R.P.; Leighton, R.B., Sands, M.

" THE FEYNMAN LECTURES ON PHYSICS", Vol. II.

Reading. (1964), Addison- Wesley.

McQuinstan, R.B.

" CAMPOS ESCALARES Y VECTORIALES"

México, (1969), Ed. Limusc-Wiley.

Purcell, E.M.

"ELECTRICITY AND MAGNETISM", Berkeley Physics Course-Vol.2

New York, (1965), McGraw-Hill.

Sears, F.W.

"ELECTRICITY AND MAGNETISM", Principles of Physics II.

Reading, (1950), Addison-Wesley.

Weidner, R.T.; Sells, R.L.

"ELEMENTARY CLASSICAL PHYSICS", Vol. 2

Boston, (1965), Allyn & Bacon.

Yavorski, B.M.; Detlaf, A.A.

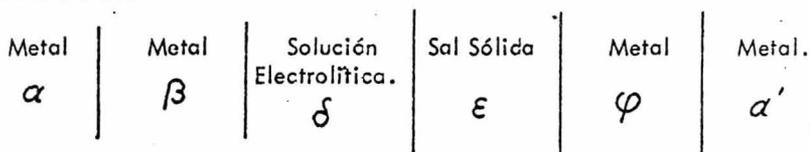
"MANUAL DE FISICA "

Moscú, (1972), Editorial MIR.

1.2. Termodinámica Electroquímica.

1.2.1. Potencial Electroquímico.

Una Celda Electroquímica consiste necesariamente de varias fases, e.g., dos electrodos metálicos inmersos en una solución electrolítica con un puente salino, con desprendimiento de gases, y la acción de membranas inertes o electroactivas. En una celda del tipo usado para mediciones termodinámicas, éstas fases deberán encontrarse en equilibrio. El siguiente sistema ilustra una celda del tipo llamado Sin Transferencia.



(1.53)

las líneas denotan la separación entre fases. Los varios Equilibrios que deben ser alcanzados son:

- Fase α en Equilibrio con fase β ,
- Fase β en Equilibrio con fase δ ,
- Fase δ en Equilibrio con fase ϵ ,
- Fase ϵ en Equilibrio con fase φ ,
- Fase φ en Equilibrio con fase α' ;

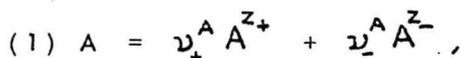
las fases (α) y (α') están compuestas por el mismo metal, pero no necesariamente se encuentran en equilibrio ya que pueden no estar al mismo Potencial Eléctrico. Cuando dos fases se encuentran en Equilibrio y una especie neutral (A) esta presente en ambas, el Potencial Químico de ésta en ambas fases es el mismo, o sea,

$$\mu_A^\delta = \mu_A^\epsilon ;$$

(1.54)

donde el subíndice indica la especie y el superíndice la fase. Un Equilibrio entre fases se considera Estado Termodinámico sólo cuando la condición (1.54) se cumple para todas las especies presentes en ambas fases.

En los Sistemas Electroquímicos existen también Equilibrios que comprenden especies iónicas o cargadas. Si un mole de especie neutra (A) se disocia en,



(1.55)

el Potencial Químico de (A) se puede expresar como,

$$\mu_A^\alpha = \nu_+^A \tilde{\mu}_+^\alpha + \nu_-^A \tilde{\mu}_-^\alpha,$$

(1.56)

donde ($\tilde{\mu}_+$) y ($\tilde{\mu}_-$) son los Potenciales Electroquímicos de las especies cargadas las cuales dependen de la Temperatura, la Presión, la Composición Química y el Estado Eléctrico de la fase.

La naturaleza electroneutral de cualquier solución electrolítica requiere que los Coeficientes Estequiométricos (ν_i^A) cumplan la condición de

$$\sum_i z_i \nu_i^A = 0 \quad (1.57)$$

donde (z_i) es el Número de Carga de la especie (i) y el superíndice (A) se refiere

re a la especie neutra considerada.

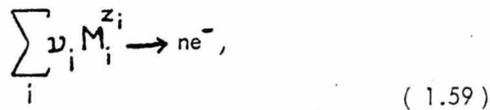
La ecuación (1.54) expresa la condición para el Equilibrio de fases entre especies neutras; para especies cargadas (i), la correspondiente condición de Equilibrio - entre dos fases (α) y (β) está dada por:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \quad (1.58)$$

Si existen varias especies iónicas presentes en cada fase, ésta ecuación deberá cumplirse para todas ellas antes de que se pueda decir que se ha alcanzado el Equilibrio entre fases.

Cada fase considerada por separado debe ser neutra, aún cuando las especies iónicas no estén presentes en cada fase; por tanto, la Composición de una fase cualquiera -- queda determinada cuando se especifica la Concentración de una sola de las especies, cargadas, dado que las Concentraciones de las restantes especies, están dadas - por esta condición de Electroneutralidad.

Es conveniente expresar la condición de Equilibrio para una Reacción de Electrodo en una sola ecuación; para la Reacción General de Electrodo.



la condición es,

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = n \tilde{\mu}_{e^-} \quad (1.60)$$

donde (ν_i) es el Coeficiente Estequimétrico de la especie (i) en la reacción de electrodo, y (M_i) es la Fórmula Química de la especie (i). Deberán ser agregados los superíndices apropiados para las fases en las cuales existan estas especies.

El Potencial Químico de una especie neutra es función de la Temperatura, la Presión y la Composición Química de la fase en la cual esta especie existe; este Potencial-Químico lo define Gibbs (7) como:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_A} \right)_{T,V,n_B} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_A} \right)_{S,V,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{S,p,n_B} \quad (1.61)$$

donde (G) es la Energía de Gibbs, (A) la Energía de Helmholtz, (U) la Energía Interna, (H) la Entalpía, (S) la Entropía, (V) el Volumen, (T) la Temperatura, y (p) la Presión.

Al realizar una medición, siempre se determina la diferencia relativa del Potencial-Químico entre Estados Termodinámicos diferentes, pero nunca el valor absoluto en un estado particular. No obstante, al tabular valores es conveniente asignar un valor a cada Estado Termodinámico, para lo cual se escoge un Estado de Referencia en el que se asigna arbitrariamente al Potencial Químico el valor Cero.

El Potencial Químico de un ión fué introducido por Guggenheim (8), definiendo la diferencia de sus valores entre dos fases, como el Trabajo requerido para transferir reversiblemente, con Presión y Volumen constantes, un ión-gramo de una fase a otra,

El Trabajo de Transferencia de Cargas Eléctricas viene dado por el producto de la -

magnitud de éstas, multiplicado por el valor de la diferencia de Potencial Eléctrico - entre los puntos límites del desplazamiento, o sea,

$$W_{el} = Q \Delta^{(1)(2)} \varphi , \quad (1.62)$$

la magnitud de la Carga de un lón-gramo, esta dado por el producto de su Número - de Carga (z_i), multiplicado por el valor de la Constante de Faraday (F), o sea -

$$Q = z_i F, \quad (1.63)$$

el Trabajo de Transferencia Eléctrica (W_{el}) es, por tanto,

$$W_{el} = z_i F \Delta^{(1)(2)} \varphi ; \quad (1.64)$$

tomando un punto de referencia en el cual el valor del Potencial Eléctrico se anule, - se tiene finalmente,

$$W_{el} = z_i F \varphi . \quad (1.65)$$

Por otra parte, el Trabajo requerido para transferir un mole de especies neutras, - esta dado por el valor de la diferencia de sus Potenciales Químicos entre dos fases,

$$W_{quim} = \Delta^{\alpha\beta} \mu_A \quad (1.66)$$

considerando un Estado de Referencia,

$$W_{\text{quim}} = \mu_{\lambda} \quad (1.67)$$

Como la especie es iónica, el Trabajo de Transferencia Total (W_{tot}) viene dado por el efecto combinado de las dos fuerzas Impulsoras, i.e, el gradiente del Potencial Eléctrico representado por (W_{el}) y el gradiente del Potencial Químico, cuyo efecto es manifiesto en (W_{quim}), por tanto, (W_{tot}) es,

$$W_{\text{tot}} = W_{\text{quim}} + W_{\text{el}} = \mu_i + z_i F \varphi \quad (1.68)$$

y como este trabajo es, por definición, el Potencial Electroquímico de la especie iónica (i), se tiene,

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (1.69)$$

Es importante hacer notar que la separación de las partes Eléctrica y Química del Potencial Electroquímico es imposible de ser realizada experimentalmente. Esto se debe a que, en cualquier caso que se trate con especies iónicas o cargadas, es imposible aislar el solo efecto del Potencial Químico, por el sencillo motivo de que las Interacciones del ión con los alrededores-compuestos por Partículas Elementales Cargadas- suscitan la presencia de Campos Eléctricos inevitablemente. Esta separación es, pues, un experimento mental que sirve para entender mejor la naturaleza del Trabajo de Transferencia.

1.2.2. Coeficiente de Actividad.

El Potencial Químico (μ_B) de una especie (B) en un sistema que comprenda la -- presencia de más de un a fase, esta definido por la ecuación (1.61), o sea:

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_{A \neq B}}$$

tal cantidad se relaciona con la ACTIVIDAD ABSOLUTA (λ_B) por

$$\mu_B = RT \ln \lambda_B \quad (1.70)$$

que para ser evaluada lo es siempre con respecto a un cierto estado de referencia ($^\ominus$). En estas condiciones,

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{\lambda_B}{\lambda_B^\ominus} = \\ &= \mu_B^\ominus + RT \ln a_B \end{aligned} \quad (1.71)$$

donde la cantidad

$$a_B = \frac{\lambda_B}{\lambda_B^\ominus} \quad (1.72)$$

recibe el nombre de ACTIVIDAD RELATIVA de la especie (B), que en un sistema - multicompuesto se relaciona con la Proporción (r_B) de la especie (B) en una fase - del sistema por

$$a_B = K_B r_B \quad (1.73)$$

Siendo (K_B) un COEFICIENTE DE ACTIVIDAD, que debe expresarse de acuerdo a los términos en que la proporción (r_B) este definida.

Existen cuatro maneras químicas para expresar la Proporción de una especie (B) en un sistema multicompuesto. La primera es la más general y la de uso más extendido en las discusiones teóricas relativas a cualquier sistema multicompuesto, esta se conoce como la FRACCION MOLAR del componente. Las otras tres se refieren a la composición de Soluciones, i. e., sistemas multicompuestos en los que la proporción de un componente es mucho mayor que las de los restantes; en estas condiciones, el componente mayoritario recibe el nombre de Disolvente, en tanto que los componentes menores se reconoce como Solutos; por tal razón se acostumbra especificar la proporción de los Solutos referida a una cierta cantidad fija de Disolvente. Las dos primeras se conocen como MOLALIDAD Y CONCENTRACION y son de un empleo generalizado tanto en las discusiones teóricas como en el trabajo práctico; la otra se denomina CONCENTRACION EN MASA y, aún cuando tiene un uso muy limitado en la investigación teórica, es la más empleada para expresar resultados analíticos. En rigor, la CONCENTRACION EN MASA es una forma física de expresar la concentración, análoga al PORCENTAJE DE MASA y a la RELACION DE MASA, en las que intervienen sólo magnitudes físicas elementales (Masa y Volumen), en tanto que las formas químicas de expresar concentraciones involucran el empleo de magnitudes químicas como la Masa Molecular Relativa, la Masa Molar y la Masa Equivalente; a estas últimas debe añadirse la NORMALIDAD que, en el presente será emplea

da muy limitadamente y en su momento, definida.

La Fracción Molar (x_B) es el cociente de la Cantidad de Substancia (n_B) de la Especie Componente (B), dividida entre la suma de las Cantidades (n_i) de todas las Especies Componentes (i) presentes dentro de una misma fase en el sistema, es decir,

$$x_B = \frac{n_B}{n_i} \quad (1.74)$$

La Molalidad (m_B) de una especie soluto (B), se define como la cantidad de Soluto (n_B) dividida entre 1.000 kg, de disolvente, sus unidades son pues, (mol kg^{-1}), y se relaciona con la Fracción Molar por:

$$x_B = \frac{m_B M_0}{1000 + m_B M_0} \quad (1.75 a)$$

y

$$m_B = \frac{1000 X_B}{M_0 (1 - X_B)} \quad (1.75 b)$$

donde (M_0) es la Masa Molar del Disolvente.

La Concentración (c_B) se define como la cantidad de soluto (n_B) presente en 1.000 dm^3 de solución; sus unidades son (mol dm^{-3}), y se relaciona con la

Fracción Molar por:

$$x_B = \frac{c_B M_0}{1000 \rho + c_B (M_0 - M_B)} \quad (1.76 a)$$

$$c_B = \frac{1000 \rho x_B}{M_0 - x_B (M_0 - M_B)} \quad (1.76 b)$$

y con la Molalidad por:

$$c_B = \frac{1000 \rho m_B}{m_B M_B + 1000} \quad (1.77 a)$$

$$m_B = \frac{1000 c_B}{1000 \rho - c_B M_B} \quad (1.77 b)$$

donde (M_B) es la Masa molar del Soluta y (ρ) la Densidad de la Solución en $(g \text{ dm}^{-3})$.

La Concentración Masiva (ρ_B) es la masa de soluto (m_B - no confundir con la molaridad), presente en 1.000 dm^3 de solución, sus unidades son $(g \text{ dm}^{-3})$; se relaciona con la concentración por:

$$\rho_B = M_B c_B \quad (1.78)$$

y con la molalidad por:

$$\rho_B = \frac{1000 \rho M_B m_B}{M_B m_B + 1000} \quad (1.79)$$

estando todos los símbolos definidos.

Con base en lo anterior, se tienen tres Coeficientes de Actividad, de acuerdo con la definición general (1.73), los cuales son:

El Coeficiente de Actividad basado en la Fracción Molar (x_B) de una especie componente (B) en una solución, definida por:

$$f_B = \frac{a_B}{x_B} \quad (1.80)$$

que en ocasiones se denomina Coeficiente Racional de Actividad, y que al igual -

que la Fracción Molar y la Actividad es un número, i. e., es adimensional; el Coeficiente de Actividad basado en la Molalidad (m_B) es una especie soluto (B) en solución, definido por,

$$\gamma_B = \frac{a_B}{m_B}, \quad (1.81)$$

que recibe también el nombre de Coeficiente Práctico de Actividad, o Coeficiente de Actividad Molal, y cuyas unidades son las inversas de la Molalidad, i. e., (kg. mol^{-1}). Finalmente, el Coeficiente de Actividad basado en la concentración (c_B) de una especie soluto (B) en una solución, que esta dado por:

$$y_B = \frac{a_B}{c_B}, \quad (1.82)$$

el cual se designa también como Coeficiente de Actividad Molar; siendo la Actividad un número, sus unidades son las recíprocas de las de la Concentración, o sea ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Estos coeficientes se relacionan entre sí por medio de:

$$f_B = \gamma_B (1 + 0.001 m_B M_o), \quad (1.83)$$

$$f_B = y_B \frac{\rho + 0.001 c_B (M_o - M_B)}{\rho_o} \quad (1.84)$$

$$\gamma_B = y_B \frac{\rho - 0.001 c_B M_B}{\rho_o}, \quad (1.85)$$

donde (ρ_o) es la Densidad del Disolvente puro.

Otra relación importante es:

$$\gamma_B c_B = \rho_o \gamma_B m_B \quad (1.86)$$

estando todos los símbolos aclarados.

Todo lo anterior es válido para las soluciones que comprendan tanto solutos neutros - como ionizados, entendido el término especie como el soluto en la forma tal y como se encontraba antes de ser disuelto. En el caso de las soluciones iónicas el problema - se complica si se quiere determinar la Actividad de una especie iónica aislada. Esto - es imposible ya que el proceso de disolución para obtener soluciones iónicas es de --- hecho una Reacción Química, y no se pueden separar los efectos producidos por al --- menos dos especies iónicas de un mismo signo que intervienen en la Reacción Global.

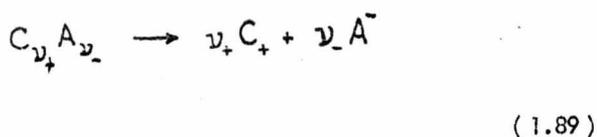
La Actividad Media de un Electrolito en Solución se define como la media geométrica de las Actividades Iónicas Individuales de las especies ionizadas que forma al --- disociarse,

$$a_{\pm} = (a_{+}^{\nu_{+}} + a_{-}^{\nu_{-}}) ; \quad (1.87)$$

donde:

$$\nu = \nu_{+} + \nu_{-} , \quad (1.88)$$

son los Coeficientes Estequimétricos de la Reacción de Disociación,



Si la Concentración esta expresada en términos de Molalidad, se tiene:

$$m_+ = \nu_+ m$$

$$m_- = \nu_- m;$$

(1.90a, b)

siendo (m) la Molalidad del electrolito, y (m₊) y la (m₋) las Molalidades de -- los Cationes y Aniones formados, respectivamente.

Si se definen ahora los Coeficientes Iónicos Individuales como:

$$a_+ = \nu_+ m_+ ;$$

$$a_- = \nu_- m_- ;$$

(1.91a, b)

entonces el Coeficiente de Actividad Media - determinado experimentalmente - se iguala a la media geométrica de los Coeficientes Iónicos Individuales.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) ,$$

(1.92)

o sea,

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})} ,$$

(1.93)

y

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/2}}$$

(1.94)

recordando ahora la relación entre el Potencial Químico y la Actividad Relativa,

$$\mu_B - \mu_B^\ominus = RT \ln a_B, \quad (1.71)$$

se tiene que

$$\mu_B - \mu_B^\ominus = RT \ln \gamma_B + RT \ln m_B. \quad (1.95)$$

Para una solución muy diluída que obedezca la Ley de Henry.

$$p_B = k \times_B, \quad (1.96)$$

donde (p_B) es la Presión de Vapor de (B) y (k) una constante de proporcionalidad, entonces se puede considerar su comportamiento como Ideal ($^\ominus$), y el Coeficiente de Actividad se acerca a la unidad. En estas condiciones

$$\mu_B^\ominus = RT \ln m_B; \quad (1.97)$$

sustituyendo ahora (1.97) en (1.95), se llega a

$$\mu_B = RT \ln \gamma_B \quad (1.98)$$

Lo anterior significa que el Coeficiente de Actividad es una medida de la desviación del Comportamiento Ideal en una solución, y que, en el caso de los Electrolitos, -- se debe a la Interacción Iónica, que como tal, depende de las características particulares de la especie ionizada, además de los parámetros generales como (p), (T), y (n_B).

En 1923, Debye y Hückel (9) propusieron el Modelo de la Nube Iónica para explicar la Interacción Iónica, cuya expresión final se conoce como la Ley Límite, en un contexto análogo a las de Henry y Raoult, y que se puede expresar como:

$$\ln \gamma_B = - A z_B^2 I^{1/2}, \quad (1.99)$$

donde (A) es una constante, (z_B) el Número de Carga de la especie iónica (B), e (I) es la Fuerza Iónica de la solución, introducida por Lewis y Randall (10) -- y que se define como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2 \quad (1.100)$$

La Ley Límite sólo es válida para soluciones muy diluidas, en el caso de soluciones más concentradas, se aplica la ecuación:

$$\ln \gamma_B = - \frac{A z_B^2 I^{1/2}}{1 + a_B I^{1/2}}, \quad (1.101)$$

donde (a) y (B) son constantes.

La constante (a) de la ecuación (1.101) esta relacionada con el tamaño efectivo del ión, en la solución, y se puede estimar de varias maneras: Se puede calcular -- por medio de las ecuaciones de Bonino (11), Guggenheim (12) o Brüll (13); o -- a partir de los valores de Grimm y Wolff (14), o los de Born y Heisenberg (15). -- De esta manera es posible estimar los Coeficientes de Actividad Iónica Individuales. El grado de exactitud de la estimación se puede probar calculando el Coeficiente -

Medio de Actividad a partir de los valores estimados, y luego comparar este valor con el determinado experimentalmente.

Una discusión muy completa sobre estos conceptos la hace Kielland (16), en donde incluye una lista de Coeficientes de Actividad Iónica de 130 Iones orgánicos e inorgánicos, exactos para Concentraciones con valor de (1) hasta (0.2); para valores superiores, una buena aproximación es la de Robinson y Stokes (17, 18).

$$\ln \gamma_B = \ln (\gamma_B)_{D-H} - \frac{h_B}{\nu_B} \ln a_w - \ln [1 + 0.018 (\nu_B - h_B) m_B] ; \quad (1.102)$$

donde $(\gamma_B)_{D-H}$ es el Término de Debye y Hückel dado por (1.101), (h_B) es el Número de Hidratación del Ión, (ν_B) su Coeficiente Estequiométrico en la Reacción de Disociación, (a_w) la Actividad del Disolvente en la solución, y (m_B) la Molaridad del Ión (B) en la misma.

1.2.3. Potencial Eléctrico.

Con una gran probabilidad, el término más empleado en este trabajo después de Electrodo, Ión y Concentración, sea el de Potencial. Si bien poca o ninguna confusión puede surgir con respecto a las tres primeras, éste último es un tema de gran controversia, surgida más bien del Término aplicado a diferentes Conceptos que de Interpretaciones distintas de un mismo concepto ilustrado por el Término. Esto es cierto sobre todo cuando se habla de Potenciales de Celda y Electrodo y de la parte " Eléctrica " del Poten

cial, Electroquímico como Potenciales Eléctricos, al tiempo que se define el Potencial Eléctrico como el Trabajo realizado sobre una Carga de Prueba en contra de un Campo Eléctrico, en ausencia de otras Fuerzas que no sean puramente Electroestáticas.

Un experimento físico tal es prácticamente imposible cuando se trata de reacciones químicas en las que intervienen factores tales como Enlaces de Hidrógeno, Fuerzas de Van der Waals, e interacciones Dipolo - Dipolo, que son de naturaleza eléctrica.

El propósito de este párrafo es el de aclarar algunos de estos conceptos por medio de un ejemplo que ha de ser ampliado en párrafos posteriores, cuando se discutan los fenómenos Electródicos.

Considérese una Masa de forma esférica, compuesta de una Substancia Material Homogénea (fase α) colocada en el vacío, que porta una carga neta (Q), de manera tal que el Potencial Electroestático (φ) en cualquier punto colocado fuera de la esfera a una distancia (r) de su centro, esté dado por:

$$\varphi (x, y, z) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} ;$$

(1.14)

Se traslada ahora una Carga de Prueba desde ($r = \infty$), i.e., donde ($\varphi = 0$) hasta $ca. 10^{-8}m$ de la superficie de la esfera. (Fig. 1.11)

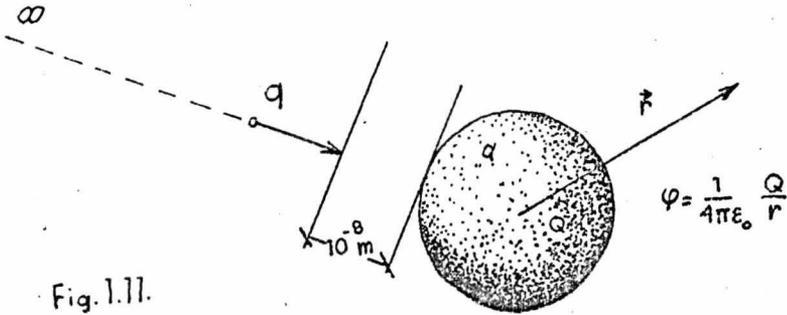


Fig. 1.11.

Durante este acercamiento, la influencia imaginaria de factores químicos en φ (α) es despreciable, y (φ) varía exclusivamente con el recíproco de la distancia. A este Potencial que es sólo provocado por (Q) se le llama Potencial Externo o Potencial de Volta (ψ). Al acercarse más a la superficie de la esfera se requiere un trabajo extra debido a las Interacciones de Corto Alcance y (φ) permanece casi constante; al llegar a las inmediaciones interfaciales, se encuentra la región en la que se localizan las llamadas Dobles Capas Eléctricas y (φ) alcanza un mínimo, no mensurable y que está asociado al Potencial Electroquímico ($\tilde{\mu}$). Ya dentro de (α) el Potencial Eléctrico aumenta hasta hacerse casi constante; a este potencial se le llama Potencial Interno o de Galvani (ϕ), en tanto que a la diferencia entre (ϕ) y (ψ) se le conoce como Potencial de Superficie (χ), y que es el requerido para vencer las Dobles Capas,

$$\phi = \psi + \chi,$$

(1.103)

estando (ϕ) asociado al Potencial Electroquímico de una especie iónica (B), que ahora se puede identificar con la Carga de Prueba, por la ecuación (1.68), o sea:

$$\tilde{\mu}_B = \mu_B + |z_B| F \phi$$

(1.68)

donde (ϕ) es el Potencial Interno; así

$$\tilde{\mu}_B = \mu_B + |z_B| F \phi .$$

(1.104)

Se debe recordar que las contribuciones Químicas y Eléctricas al Potencial Electroquímico no son separables.

Tanto (ϕ) como (χ) son Potenciales Eléctricos formales, que siendo imposible separarlos de Influencias Químicas, no son mensurables; sin embargo, tanto ψ como ($\tilde{\mu}$) lo son y, este último comprende al Potencial de Galvani (ϕ). Se puede definir otro Potencial mensurable, el Potencial Real o Función Trabajo (γ), que está dado por:

$$\gamma_B = \tilde{\mu}_B + |z_B| F \psi ,$$

(1.105)

y representa el Trabajo requerido para mover una especie cargada (B) desde

el interior de (α) hasta la zona en que la influencia de (ψ) es pre dominante, i.e., hasta aproximadamente ($10^{-8}m$) de la superficie de (α). Todo lo anterior se entiende mejor si se observa la forma en que varía (ϕ) con respecto a (\vec{r}). (Fig. 1.12)

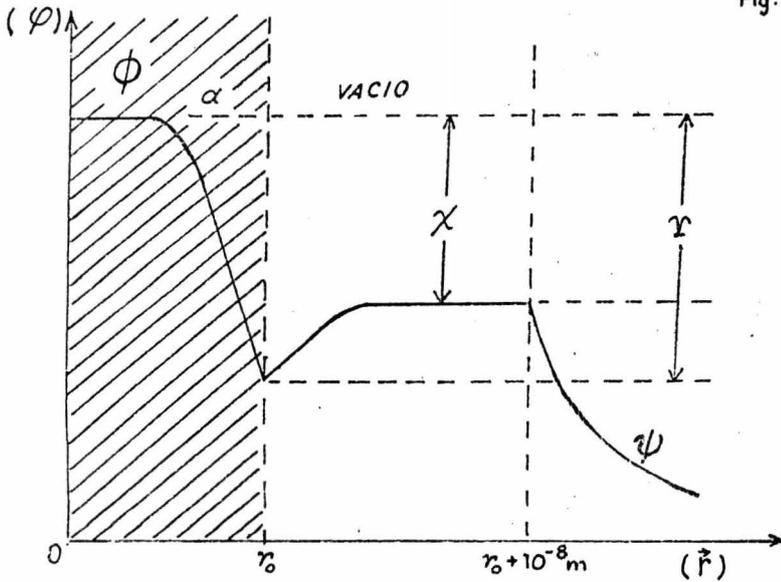


Fig.1.12.

El Potencial de Galvani (ϕ) de Celda no se puede determinar experimentalmente, pero su diferencia entre dos fases terminales si lo es por medio de la Fuerza Electromotriz de la celda que se define como:

$$E_{MF} = \sum_{i \neq j} a_i \Delta a_j \phi_{ij} (1 \rightarrow 0)$$

(1.106)

siendo (E_{MF}) esta tensión ($\Delta \phi_{i \neq i}^{\alpha_i}$) es la diferencia de potencial de Galvani entre las fases terminales ($\alpha_i, \alpha_{j \neq i}$) que pueden ser o no del mismo material, e (I) es la Intensidad de Corriente Eléctrica que pasa por la Celda.

Cuando se trata de condiciones de Reversibilidad, la Fuerza Electromotriz se relaciona con el cambio de la Energía de Gibbs en el sistema, por:

$$\Delta G = - |z| F E_{MF} . \quad (1.107)$$

Para una Reacción de Celda generalizada como,

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 , \quad (1.108)$$

el cambio de (G) en Equilibrio es

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} ; \quad (1.109)$$

y

$$E_{MF} = E_{MF}^\theta - \frac{RT}{|z|F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} , \quad (1.110)$$

definiendo el valor de referencia (E_{MF}^θ) para la Fuerza Electromotriz como - aquél en el que las Actividades son Unitarias, se tiene,

$$E_{MF}^\theta = \frac{RT}{|z|F} \ln K , \quad (1.111)$$

que es la Ecuación de Nernst (19), donde (K) es la Constante de Equili-

brio de la Reacción de Celda.

Esta ecuación relaciona el cambio en la Energía de Gibbs con la Fuerza Electromotriz de la celda, que es igual a la diferencia en los Potenciales de Electrodo, esto es decir aquellos que se refieren a una Media Reacción. Los Potenciales de Electrodo se definen en base a un Estado de Referencia, i.e., una Reacción de Electrodo del tipo,

$$\sum_i \nu_i A_i^{z_i} = n e^-, \quad (1.112)$$

a la que se atribuye arbitrariamente el valor Cero a su cambio en la Energía de Gibbs y, por tanto, a su Fuerza Electromotriz.

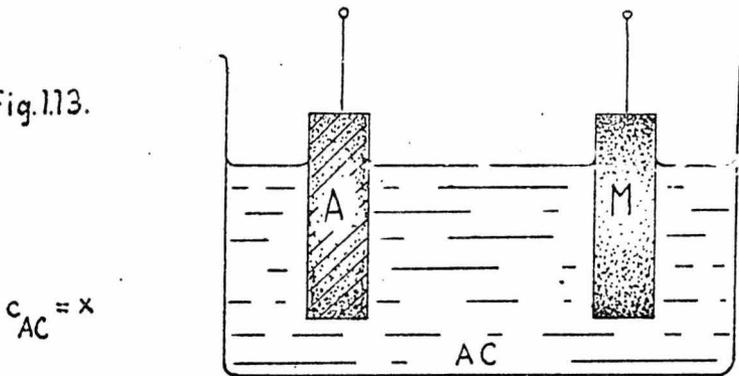
El valor de un Potencial de Electrodo no se debe confundir de manera alguna con el de la Diferencia de Potencial entre dos puntos en la Interfase Electrónica de una Celda, pues éste equivale al Potencial de Galvani, del cual ya se ha dicho que no es susceptible de ser determinado experimentalmente.

1.2.4. Potenciales de Celdas con Uniones.

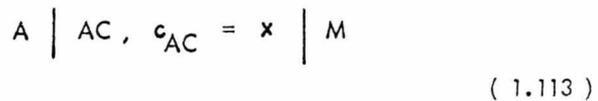
Una Celda Electroquímica es un sistema constituido por varias fases, en el cual se verifica la Reacción Electroquímica, i.e., un proceso en el cual existe una Transferencia Neta de Carga Eléctrica, combinada con la Transformación de algunos de sus componentes. El ejemplo más sencillo lo constituye el de una Celda formada por dos Electrodoes metálicos inmersos en una Solución Iónica. Si en el ejemplo anterior un Electrodo esta formado por (A), otro por (M), y -

la solución de un electrolito (AC) cuya concentración es (x), se tiene el sistema ilustrado por la (Fig. 1.13)

Fig.1.13.



Esta celda se escribe de la siguiente manera:



donde las barras indican una separación de fases.

El Potencial de la Celda está dado por el cambio en la Energía de Gibbs de la Reacción de Celda, dividido entre el producto del número de especies que intervienen en ésta dado por ($|z|$), y la Constante de Faraday (F), o sea,

$$E = \frac{1}{|z|F} \Delta G_c \quad (1.114)$$

y como

$$\frac{\Delta G_c}{|z|} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i \quad ; \quad (1.115)$$

entonces

$$FE_{MF} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i^{\alpha_i} \quad ; \quad (1.116)$$

donde (ν_i) es el Coeficiente Estequiométrico de la especie (i) que interviene en la Reacción, ($\tilde{\mu}_i$) su Potencial Electroquímico, (F) la Constante de Faraday, y (E_{MF}) el Potencial de la Celda; todo referido a la fase (α_i) donde (i) actúa; como,

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i^{\alpha_i} = \sum_i \nu_i \mu_i^{\alpha_i} + RT \sum_i \ln \prod_i \alpha_i^{\alpha_i} + F \sum_i \alpha_i \Delta^{\alpha_i \neq i} \phi_{ij} \quad ; \quad (1.117)$$

entonces,

$$FE_{MF} = \sum_i \nu_i \mu_i^{\alpha_i} + RT \sum_i \ln \prod_i \alpha_i^{\alpha_i} + F \sum_i \alpha_i \Delta^{\alpha_i \neq i} \phi_{ij} \quad ; \quad (1.118)$$

donde (μ_i) representa el potencial químico, y (α_i) la actividad relativa de la especie (i) en la fase (α_i); y (ϕ_{ij}) la diferencia de potencial - galvánico entre dos fases (α_i, α_j), donde (i) existe activamente. Sustituyendo en (1.118) la relación de actividad a concentración, se tiene,

$$FE_{MF} = FE_{MF}^{\ominus} + RT \sum_i \ln \prod_i c_i^{\alpha_i} + RT \sum_i \ln \prod_i f_i^{\alpha_i} + F \sum_i \alpha_i \Delta^{\alpha_i \neq i} \phi_{ij} \quad ; \quad (1.119)$$

como la cantidad de sustancia de (i) esta dada por (z_i), entonces al dividir (1.119) entre (F) se tiene,

$$E_{MF} = E_{MF}^{\ominus} + \frac{RT}{|z_i|F} \ln K + \Delta\varphi_U \quad (1.120)$$

donde,

$$\Delta\varphi_U = \frac{RT}{|z_i|F} \ln \prod_i f_i^{\alpha_i} + \sum_i \alpha_i \Delta^{\alpha_i} \phi_{ij} \quad (1.121)$$

es debido a factores Cuasi - Electrostáticos en puntos diferentes del sistema. - Cuando las condiciones del sistema son tales que estos factores son negligibles, entonces (1.121) se reduce a la Ecuación de Nernst.

La cantidad ($\Delta\varphi_U$) se conoce como Potencial de Unión y constituye un efecto sobre el potencial de celda. Los factores Cuasi-Electrostáticos que lo provocan, se identifican con las diferencias en las Movilidades Iónicas de las especies - (i) en las diferentes fases del sistema; ésto relaciona inmediatamente a ($\Delta\varphi_U$) con fenómenos difusionales, por lo que también se denomina Potencial de Difusión ($\Delta\varphi_D$).

Se trata ahora de discutir acerca de esos efectos, cuando se deben a Uniones - Líquidas o Membranas, medidos como Potenciales, y que se discutirán con mayor detalle en párrafos posteriores.

La Unión de dos soluciones iónicas diferentes constituye un ejemplo de Unión - Líquida, cuyo potencial es debido al hecho de que, existiendo una diferencia - en las Movilidades Iónicas (u_i) de las diferentes especies (i) entre dos fases

(α_i , α_j), cada una se difundirá con mayor rapidez en aquella fase en la cual su Concentración (c_i) sea menor y por tanto, esa fase tendrá un exceso de carga (ν_i , z_i) de la especie (i).

El Transporte de Carga en soluciones de electrolitos se encuentra relacionada con el gradiente del Potencial Electroquímico de las especies portadoras (i), por medio de,

$$\frac{F}{\kappa} \vec{j} = \sum_i \frac{t_i^0}{z_i} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \quad (1.122)$$

donde (κ) es la Conductividad Eléctrica de la solución, (t_i^0) el Número de Transferencia de la especie (i), (\vec{j}) la Densidad de Corriente que atraviesa la solución, y ($\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i$) es el gradiente del Potencial Electroquímico de (i). Para expresar correctamente al Potencial Electroquímico, se debe recordar que en las soluciones electrolíticas multicompuestas, se define el potencial electroquímico de (n) como,

$$\tilde{\mu}_n = RT \ln a_n + z_n F \phi \quad (1.123)$$

y entonces, el Potencial Electroquímico de cualquier otra especie (i) esta dado por,

$$\tilde{\mu}_i = RT \ln c_i + z_i F \phi + RT \ln \left(f_i - \frac{z_i}{z_n} f_n \right) \quad (1.124)$$

y su gradiente por,

$$\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = RT \vec{\nabla} \ln c_i + z_i F \vec{\nabla} \phi + RT \vec{\nabla} \ln \left(f_i - \frac{z_i}{z_n} f_n \right) \quad (1.125)$$

Sustituyendo ahora (1.125) en (1.122), se tiene,

$$F \vec{\nabla} \phi = -\frac{F}{K} \vec{i} - RT \sum_i \frac{t_i^0}{z_i} \vec{\nabla} \ln c_i - RT \sum_i \frac{t_i^0}{z_i} \vec{\nabla} \ln \left(f_i - \frac{z_i}{z_n} f_n \right); \quad (1.126)$$

la integración de esta ecuación en la Región de Unión, constituye la base para el cálculo de los Potenciales de Unión.

Para soluciones muy diluidas se tiene,

$$F \vec{\nabla} \phi = -\frac{F}{K} \vec{i} - RT \frac{\sum z_i u_i \vec{\nabla} c_i}{\sum z_h^2 u_h c_h}; \quad (1.127)$$

donde (u_m) es la Movilidad Iónica de la especie de la especie (m).

En una Región de Unión de mezcla continua, donde las concentraciones están dadas por,

$$c_i = c_i^{II} + \xi (c_i^I - c_i^{II}), \quad (1.128)$$

en que (ξ) es un número que varía de (0) en la solución (II) hasta (1) en la solución (I); la ecuación (1.127) en ausencia de Corriente se convierte en,

$$F \vec{\nabla} \phi = RT \frac{A \vec{\nabla} \xi}{B^I + (B^I - B^{II}) \xi}, \quad (1.129)$$

donde:

$$A = \sum_i z_i u_i (c_i^I - c_i^{II}); \quad B^I = \sum_i z_i^2 u_i c_i^I; \quad B^{II} = \sum_i z_i^2 u_i c_i^{II}, \quad (1.130 a, b, c)$$

cuya integración dá como resultado,

$$\phi^I - \phi^{II} = - \frac{RT}{F} A \frac{\ln B^I - \ln B^{II}}{B^I - B^{II}} ; \quad (1.131)$$

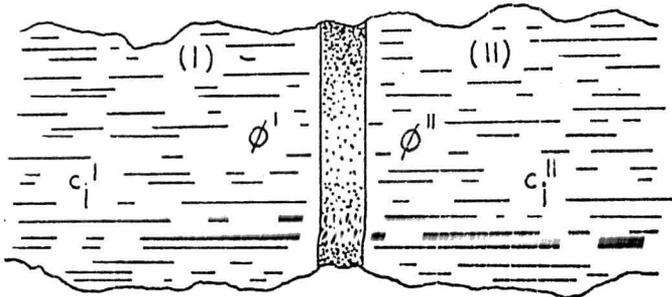
que es la ecuación de Henderson (20, 21). Otras ecuaciones como la de Planck (22, 23) o la de Goldman (24), se discutirán más adelante.

Una manera de eliminar estos Potenciales es mediante el uso de una fase conectora en la cual todas las Movilidades iónicas sean aproximadamente iguales; una fase de este tipo se conoce como Puente Salino.

Otro tipo de Unión lo constituyen las Membranas.

Desde el punto de vista químico, se entiende por Membrana un Cuerpo Elástico sumamente delgado que separa dos fases líquidas, y al cual por lo menos un componente de alguna de las fases es capaz de atravesar . Si se asume que las fases son dos soluciones electrolíticas (I, II), la especie (j) es la única que puede atravesar la Membrana, y que ésta no es permeable al solvente (Fig. 1.14)., entonces el Potencial de Unión se relaciona con el problema del Equilibrio No - osmótico - de Membrana, estudiando primeramente por Nernst (25, 26).

Fig.1.14.



La condición de Equilibrio es,

$$\bar{\mu}_i^I = \bar{\mu}_i^{II} \quad (1.132)$$

o sea,

$$\mu_i^I + z_i F \phi^I = \mu_i^{II} + z_i F \phi^{II} \quad (1.133)$$

como,

$$\mu_i^I = \mu_i^\theta \quad (1.134)$$

entonces,

$$\Delta^{II} \phi = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}} \quad (1.135)$$

y para soluciones diluidas,

$$\Delta^{II} \phi = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{c_i^I}{c_i^{II}} \quad (1.136)$$

La Ecuación (1.136) constituye la expresión más sencilla para calcular Potenciales de Membrana. Como se vé, éste problema equivale al cálculo de la condición de Equilibrio del sistema expresada en términos del Potencial de Galvani.

1.2.5. Bibliografía.

Barrow, G.M.

" Physical Chemistry ", 3rd Ed.

New York, (1973), McGraw-Hill.

Bates, R.G.

" Determination of pH " 2nd Ed.

New York, (1974), Wiley-Interscience.

Bauer, H.H.

" Electrodicts "

Stuttgart, (1972), Georg Thieme Verlag.

Bockris, J. O' M.; Reddy, A.K.N.

" Modern Electrochemistry ", Vol . 1.

New York , (1970), Plenum.

Daniels, F.M.; Alberty, R.A.

" Physical Chemistry " 4th Ed

New York, (1975), John Wiley.

Eggers, D.F.; Gregory, N.W.; Halsey, G.D.; Rabinovitch, B.S.

" Physical Chemistry "

New York, (1964), John Wiley.

Glasstone, S.

" Thermodynamics for Chemists "

Princeton, (1947), D. Van Nostrand.

Lewis, G.N.; Randall, M.

" Thermodynamics and the Free Energy of Substances "

New York, (1923), Mc Graw-Hill.

MacInnes, D.A.

"The Principles of Electrochemistry "

New York. (1939), Reinhold.

Milazzo, G.

" Electrochemistry "

Amsterdam, (1963), Elsevier.

Moore, W.J.

" Physical Chemistry", 4th Ed.

Englewood Cliffs, (1973), Prentice-Hall.

Newman, J.S.

" Electrochemical Systems "

Englewood Cliffs, (1973), Prentice-Hall.

1.3. Electrónica.

1.3.1. Estructura de la Intercara Electrizada.

Considérese un ejemplo sencillo de experimento electroquímico; se trata de un sistema que incluya una parte Eléctrica y una Química de la siguiente manera: La parte Química consiste de dos Electrodos metálicos inmersos en una solución iónica; la parte Eléctrica consta de un circuito que comprende una Fuente Ajustable de Voltaje y un dispositivo Medidor de Corriente. A la parte Química se le conoce como Celda Electroquímica, y a la parte Eléctrica como Circuito Exterior. (Fig. 1.15)

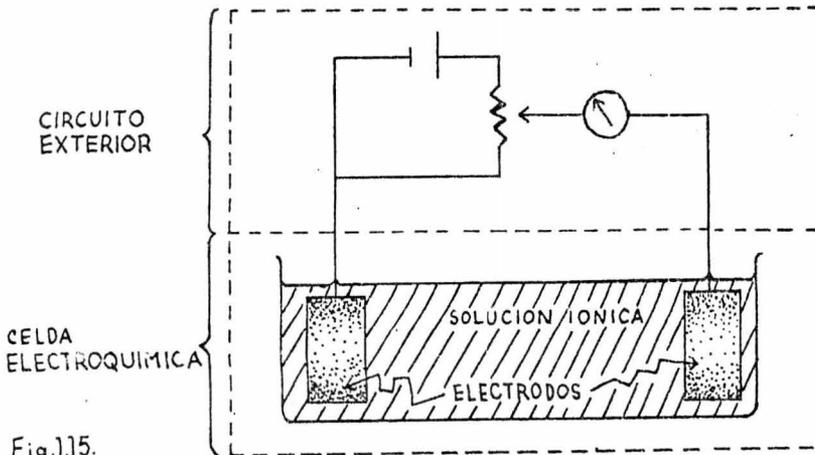


Fig.1.15.

El establecimiento de una Corriente Eléctrica en el sistema involucra tres fenómenos diferentes. En el Circuito Exterior, las cargas se transportan por el Flujo de electrones en el metal de los conductores y se habla de Conducción Electrónica. En la Celda se distinguen dos formas de Conducción: en la solución el Transporte se realiza por el movimiento de las especies ionizadas y se llama Conducción Iónica, entre la solución

y los Electrodo se realiza por medio de un fenómeno más complejo que se conoce como Reacción de Electrodo. Esto es así porque tanto en el Circuito Exterior como en la solución la Conducción se realiza dentro de una sola fase, y en los Electrodo se realiza a través de una Interfase; éste fenómeno involucra la Transferencia de Cargas de Iones a electrones y viceversa. (Fig. 1.16)

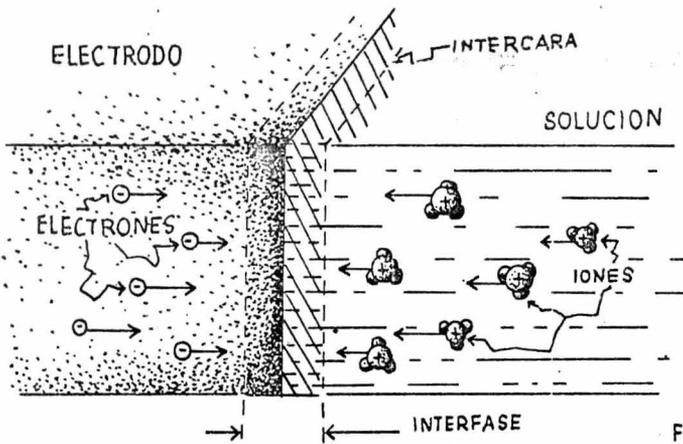


Fig.1.16.

Esta Interfase debe entenderse como una Región Espacial que comprende la Intercara, i.e., la superficie del límite físico de las fases, y aquellas Regiones localizadas en ambos lados de ésta que se diferencian del interior de las fases por su Composición o Estructura.

En la Interfase se establece por lo general una Diferencia de Potencial debida a que en el borde de cada fase conductora, se encuentran capas de Dipolos Eléctricos que originan una Diferencia de Potencial superficial y que, al entrar en contacto con la otra fase, originan una Transferencia Directa de Portadores de Carga. Hay así un

exceso de Carga de un signo en una de las fases que se corresponde con un exceso - -
igual, de signo contrario, en la otra. Se establecen de esta manera, en el caso más -
simple, una Doble Capa Eléctrica. La situación real no es tan sencilla, ya que pueden
existir más de dos Capas, por lo cual es preferible considerar a la interfase como una
Intercara Electrizada, fenómeno que no es privativo de los Procesos Electroquímicos,
sino que se presenta en cualquier proceso que incluya superficies con Carga Eléctri-
ca forn. 1.

Considerando dos fases en contacto (I) y (II), se puede describir su Interfase como -
la Región que comprende una parte de (I), designada por (I*) que difiere del Inte-
rior de (I), y su análoga (II*) en la fase (II); la Intercara se encuentra represen-
tada por el Límite Interfásico. (Fig. 1.17)

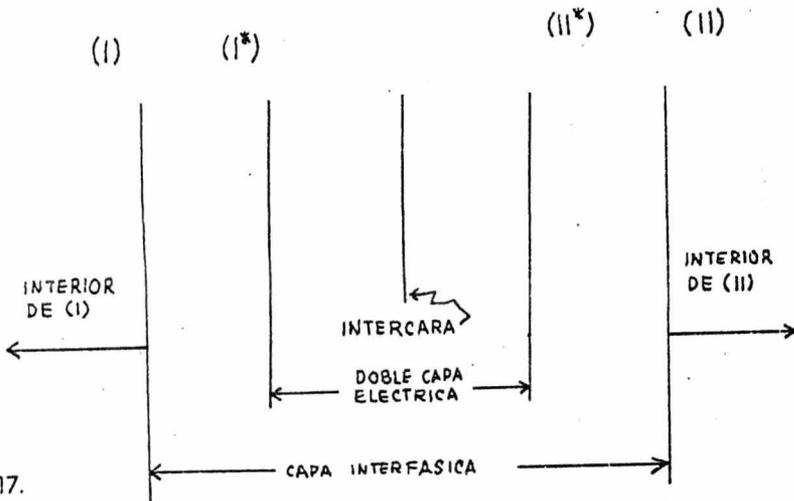


Fig.1.17.

El Potencial Galvánico en la Interfase es la Diferencia de los Potenciales Eléctricos

en los bordes de las fases,

$${}^I\Delta^{II}\phi = \varphi^I - \varphi^{II}, \quad (1.137)$$

el cual se puede considerar formado por la suma de los Potenciales debidos a los Dipolos (φ_{DIP}), y a los Excesos de Carga (φ_{EXC}),
o sea,

$${}^I\Delta^{II}\phi = \varphi_{DIP} + \varphi_{EXC} \quad (1.138)$$

Cuando no circula Corriente, la Interfase se extiende sobre la Región de la Doble Capa ($I^* - II^* = I - II$), y el Potencial de Galvani es el que existe en ésta. Cuando circula la Corriente, el Fenómeno Químico ocasiona una Diferencia de Concentraciones entre el Interior de las fases y fuera de la Doble Capa, y la Interfase se extiende más allá de la Región de la Doble Capa; en éste caso el Potencial de Galvani esta dado por:

$${}^I\Delta^{II}\phi = {}^I\Delta^{I^*}\phi + {}^{I^*}\Delta^{II^*}\phi + {}^{II^*}\Delta^{II}\phi \quad (1.139)$$

Si la fase (I) representa un metal y la (II) una solución electrolítica, la Doble Capa consiste en un exceso de Iones o Electrones en el borde del metal, y otro análogo de Iones en la solución. De esta situación básica se han desarrollado varios Modelos Estructurales, como el de Helmholtz-Perrin (27, 28), el de Gouy-Chapmann (29, 30, 31), los de Stern (32) y Grahame (33), y el de Bockris, Devanathan y Muller (34, 35). Del trabajo fundamental de los dos primeros, los otros incorporan elementos básicos - e.g., la Capa Compacta del primero, y la Capa Difusa del segundo.

Una descripción adecuada de la Estructura de la Intercara Electrizada incluye las aportaciones del Disolvente y de los componentes activos, i.e., metal e Iones. Estando presentes Moléculas de Disolvente, Iones adsorbidos en la superficie del metal, y Iones Solvatados, la Estructura de la Interfase incluye todos estos factores - desde el punto de vista de su Distribución Relativa a la Intercara . (Fig. 1.18).

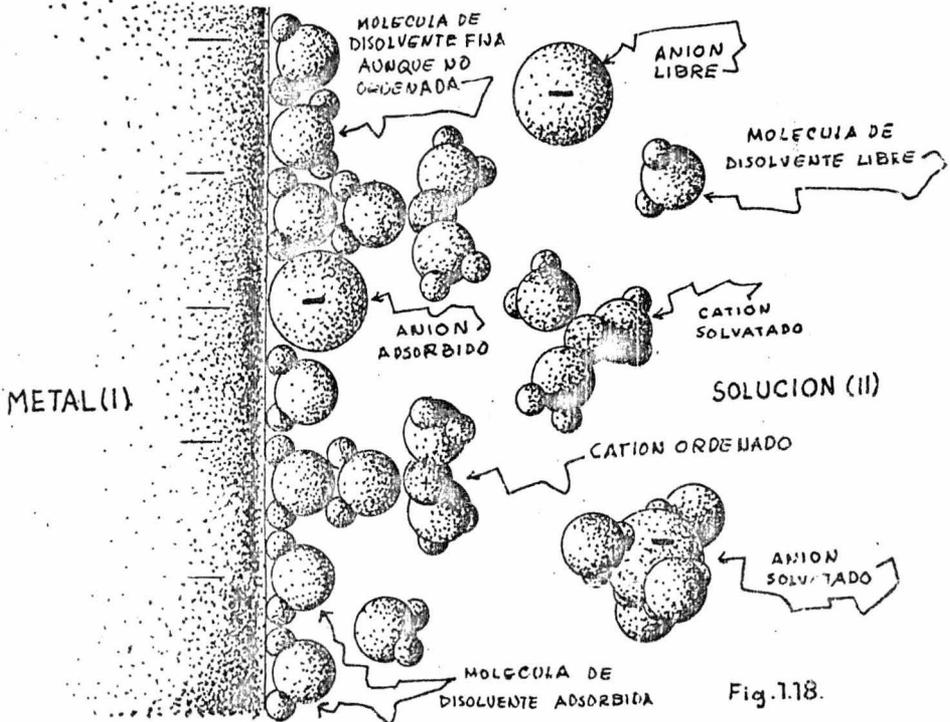


Fig. 1.18.

Se distinguen así varios planos sobrepuestos a la Intercara con características especiales. En primer lugar, se tiene un plano que es el lugar geométrico de un valor dado de Excesos de Cargas sobre el borde del metal (l^*); después el que pasa por los centros de los Aniones adsorbidos; luego el que pasa por los centros de los Cationes Solvatados más cercanos a la superficie de (I), y otro como un límite de la zona en el

que el Exceso de Cationes, i.e. Cargas, se hace nulo (II^*). Hay que hacer notar que entre la Intercara y el plano que pasa por el centro de los Cationes, existe una doble capa de moléculas de Disolvente.

La Región comprendida entre (I^*) y en el plano que pasa por los centros de los Cationes solvatados - al que se designa como Plano Externo de Helmholtz (PEH) - se conoce como Capa compacta o Capa de Helmholtz-Perrin (HP). La región que vá de (PEH) hasta el plano límite (II^*), recibe el nombre de Capa Difusa o Capa de Gouy Chapmann (GCh). El plano que pasa por los centros de los Aniones adsorbidos recibe el nombre de Plano Interno de Helmholtz (PIH). (Fig. 1.19).

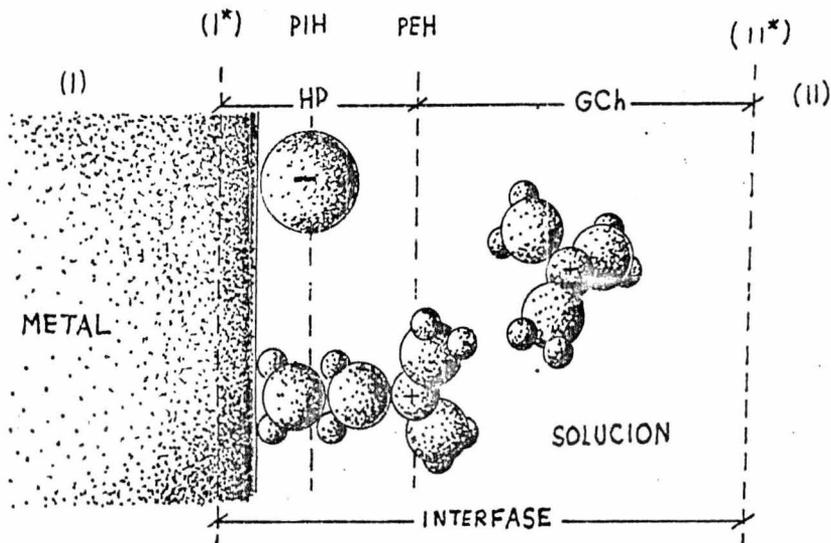


Fig.1.19.

La Diferencia de Potencial Galvánico en la Interfase está dado por la suma de las contribuciones de la Capa Compacta y de la Difusa, o sea,

$$I^* \Delta \phi^{II^*} = \Delta \phi^{HP} + \Delta \phi^{Gch}, \quad (1.140)$$

pero como,

$$\Delta \phi^{HP} = \phi^{I^*} - \phi^{PEH}; \quad \Delta \phi^{Gch} = \phi^{Gch} - \phi^{II^*}. \quad (1.141 \text{ a, b.})$$

entonces,

$$I^* \Delta \phi^{II^*} = \phi^* = (\phi^{I^*} - \phi^{PEH}) + (\phi^{PEH} - \phi^{II^*}), \quad (1.142)$$

en presencia de iones adsorbidos.

$$\Delta \phi^{HP} = (\phi^{I^*} - \phi^{PIH}) + (\phi^{PIH} - \phi^{PEH}), \quad (1.143)$$

finalmente,

$$\phi^* = (\phi^{I^*} - \phi^{PIH}) + (\phi^{PIH} - \phi^{PEH}) + (\phi^{PEH} - \phi^{II^*}); \quad (1.144)$$

así el Potencial Galvánico está compuesto por tres Potenciales Individuales, pero es también igual a la suma del Potencial Superficial (χ) y el de Volta (ψ), de acuerdo con (1.103). No es difícil ver que,

$$\chi^* = \phi^{I^*} - \phi^{PIH}, \quad (1.145)$$

lo que significa que,

$$\psi^* = (\phi^{PIH} - \phi^{PEH}) + (\phi^{PEH} - \phi^{II^*}); \quad (1.146)$$

ésto se ilustra mejor al observar la forma en que varía el Potencial en función de la distancia (Fig. 1.20).

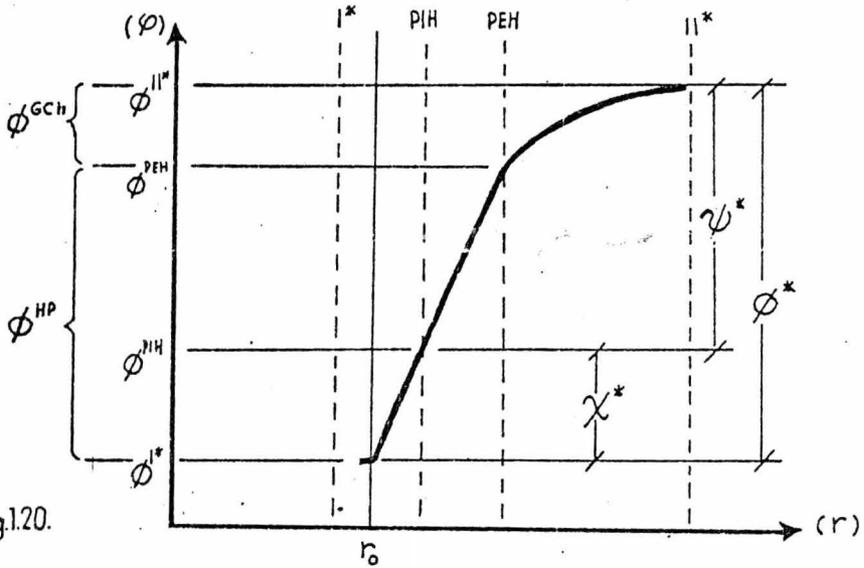


Fig.1.20.

Al discutir el Potencial Eléctrico se vió que para dos fases idénticas, el Potencial de Galvani se constituía en un valor de Referencia, en tanto que para dos fases distintas en el Equilibrio, se encontraba representado por la Ecuación de Nernst.

1.3.2. Cinética de los Procesos de Electrodo.

Para una Reacción General,

$$\sum_B \nu_B B = 0 \quad (1.147)$$

el Grado de Avance de la Reacción (ξ), se define como,

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B ; \quad (1.148)$$

donde (n_B) es la Cantidad de Substancia y (ν_B) el Número Estequiométrico de la especie (B).

La Tasa de Reacción se define como la Tasa de Incremento de (ξ), o sea,

$$\xi = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} ; \quad (1.148)$$

dividiendo la ecuación anterior entre un volúmen especificado, se tiene,

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} , \quad (1.149)$$

donde (c_B), es la Concentración de (B).

La cantidad,

$$\frac{dn_B}{dt} = \nu_B \frac{d\xi}{dt} , \quad (1.150)$$

es la Tasa de Formación de (B), y

$$\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} , \quad (1.151)$$

es la Tasa de Reacción Volumétrica; en tanto que,

$$v_B = \frac{dc_B}{dt} , \quad (1.152)$$

es la Tasa de Aumento de la Concentración de (B). No tratándose alguna de éstas cantidades de la variación de una Distancia con respecto al Tiempo, carece de sentido el referirse a ellas como Velocidades.

La cantidad,

$$A_r = - \sum_B \nu_B \mu_B = - \Delta G_r , \quad (1.153)$$

introducida en 1922 por deDonder (36), se conoce como Afinidad de la Reacción, y es igual al negativo del cambio de la Energía de Gibbs de la Reacción.

Para una Reacción de Electrodo, se debe incluir en (1.147) el índice de fase, esto es decir,

$$\sum_{\alpha, B} \nu_B^\alpha B(\alpha) = 0 \quad (1.154)$$

y la Afinidad de la Reacción, por la Afinidad Electroquímica de la misma, y que se define como,

$$\tilde{A}_r = -\sum_B \nu_B^\alpha \mu_B^\alpha = A_r - \sum_B z_B \nu_B^\alpha F \phi^\alpha \quad (1.155)$$

La Reacción Electroquímica global incluye tanto un Transporte de Masa, como una transferencia de Cargas. Esto es evidente porque la existencia de un Exceso de Carga en (II *) implica un exceso en la Concentración de Iones que deben migrar a la capa interfásica desde el interior de (II). La diferencia en las Afinidades Química y Electroquímica, se puede interpretar como el Trabajo de Transferencia de Carga de los Iones Solvatados cercanos a la Intercara, hasta la superficie de (I *)..(Fig. 1.21)

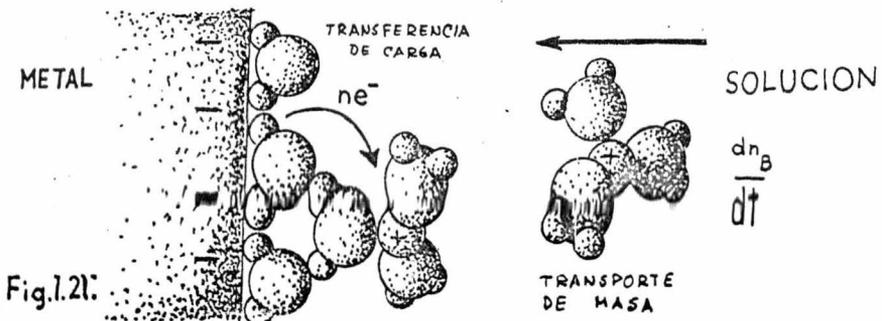


Fig.1.21:

La Carga Transferida (Q_r) es proporcional al Grado de Avance de la Reacción, de acuerdo a la Ley de Faraday, o sea,

$$\Delta Q_r = z_r F \Delta \xi \quad (1.156)$$

donde ($z_r F$) es la Carga correspondiente a ($\xi = 1$) que se designa como Carga de Reacción y está dada por,

$$z_r = - \sum_B \nu_B^I z_B = \sum_B \nu_B^{II} z_B \quad (1.157)$$

La Corriente de Reacción (Intensidad), está dada por:

$$I_r = \dot{Q}_r = z_r F \dot{\xi} \quad (1.158)$$

es decir, el producto de la Carga de la Reacción por la Tasa de la misma.

Tomando los sentidos de la Reacción, i.e.e., las llamadas Reacciones Directa e Inversa, se tiene que la Corriente de Reacción es la suma de las dos Corrientes parciales, o sea,

$$I_r = \underset{\rightarrow}{I_r} + \underset{\leftarrow}{I_r} = z_r F \underset{\rightarrow}{\dot{\xi}} - z_r F \underset{\leftarrow}{\dot{\xi}} \quad (1.159)$$

en el Equilibrio ($I_r = 0$), y entonces se tiene,

$$I_0 = |z_r| F \underset{\rightarrow}{\dot{\xi}} \Big|_{I_r=0} = |z_r| F \underset{\leftarrow}{\dot{\xi}} \Big|_{I_r=0} \quad (1.160)$$

donde (I_0) se conoce como Corriente de Intercambio.

En estas condiciones el Potencial de Galvani está dado por:

$$\Delta \phi_{\text{eq}}^{\parallel} = \phi(0) = -\frac{A_r}{z_r F} \quad (1.161)$$

o sea,

$$\phi(0) = \frac{RT}{z_r F} \sum_{\alpha, B} \nu_B^{\alpha} \ln a_B^{\alpha} \quad (1.162)$$

Cuando existe una Corriente de Reacción neta,

$$\Delta \phi_{i_r}^{\parallel} = \phi_{i_r} \neq \phi(0) \quad (1.163)$$

y la diferencia de estos valores se conoce como Sobrepotencial de Reacción -algunas veces llamado Polarización de Electrodo- que para un Electrodo sencillo, e.g., - aquél en el que sólo se efectúa una Reacción Electroquímica, es igual a:

$$\eta_r = \phi(i_r) - \phi(0) = \frac{\bar{A}_r}{z_r F} \quad (1.164)$$

Una sencilla relación empírica entre la Corriente de Reacción y el Sobrepotencial fué propuesta por Tafel en 1905 (37), esta se conoce como Ecuación de Tafel y es,

$$\eta_r = a \pm b \log i_r \quad (1.165)$$

donde ($i_r = I_r A^{-1}$) es la Densidad de Corriente de Reacción, y (b) es un parámetro conocido como Pendiente de Tafel y es,

$$b = \pm \left(\frac{\partial n}{\partial \log i_r} \right)_{T,p,\mu} \quad (1.166)$$

el parámetro (a) está dado por:

$$a = b \log j_0 \quad (1.167)$$

en la que (j_0) es la Densidad de Corriente de Intercambio.

La ecuación de Tafel en forma exponencial es,

$$i_r = j_0 e^{\pm \eta/b} \quad (1.168)$$

y se aplica cuando una de las etapas en una secuencia de Reacciones se convierte en la etapa determinante de la Tasa, y el Sobrepotencial adquiere valores altos, i.e., - ($|\eta/b| \geq 1$).

De acuerdo con la Teoría de las Tasas Absolutas propuestas por Eyring (38,39,40), la Tasa de una Reacción es aproximadamente dada por:

$$\xi = \frac{T}{h} \prod_B c_B e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (1.169)$$

en donde (h) es el cociente de las Constantes de Planck (h) y Boltzmann (k) y (ΔG^\ddagger) es la Energía de Gibbs Normal de Activación, que para una Reacción de -- Electrodo debe sustituirse por su análoga Electroquímica dada por:

$$\Delta \tilde{G}^\ddagger = \Delta G^\ddagger - \beta F \Delta \phi \quad (1.170)$$

en donde (β) es un parámetro conocido como Factor de Simetría, representado en ocasiones por (α), lo cuál no es recomendable porque así se representa el Coeficiente de Transferencia en estos fenómenos.

Haciendo uso de (1.158) se tiene,

$$j_r = z_r F k_a^0 \exp(\beta z_r F \Delta \phi / RT), \quad (1.171)$$

donde,

$$k_a^0 = \frac{T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}, \quad (1.172)$$

es la Constante Cinética Específica para la Reacción Anódica en condiciones de Campo Nulo, análogamente a (1.159) se tiene

$$j_r = \underset{\rightarrow}{j_r} = \underset{\leftarrow}{j_r} \quad (1.173)$$

y,

$$j_r = z_r F k_a^0 \prod_m c_m e^{\beta z_r F \Delta \phi / RT} - z_r F k_c^0 \prod_n c_n e^{\beta z_r F \Delta \phi / RT} \quad (1.174)$$

pero,

$$\Delta \phi = \phi(0) + \eta \quad (1.175)$$

entonces,

$$j_r = j_0 \left(e^{\beta z_r F \eta / RT} - e^{-(1-\beta) z_r F \eta / RT} \right); \quad (1.175)$$

de (1.159), se tiene que,

$$j_o = z_r F k_a \prod_m c_m \exp\left[\frac{z_r \beta F \phi(0)}{RT}\right] = z_r F k_c \prod_n c_n \exp\left[\frac{-z_r (1-\beta) F \phi(0)}{RT}\right] \quad (1.176 a, b)$$

es la densidad de corriente de intercambio.

La ecuación (1.175) se conoce como ecuación de Butler-Volmer (41,42,43.) y es la ecuación fundamental de la Cinética Electroquímica, en varios casos límite se reduce a la Ecuación de Tafel o a la de Nernst.

1.3.3. El Concepto de Sobrepotencial.

De manera similar al Potencial de Galvani (ϕ) como formado por las contribuciones de varios Potenciales parciales. e.g., (χ) y (ψ); (ϕ^{HP}) y (ϕ^{GCh}); etc., también el Sobrepotencial definido en (1.163) y representado en (1.175) se encuentra compuesto de varios Sobrepotenciales parciales.

En rigor, la aproximación:

$$\Delta \phi = \phi(0) + \eta,$$

se refiere al Sobrepotencial de Activación (η_a), y es válida en tanto que en la Reacción Global, la Etapa de Transferencia de Carga sea determinante en la Tasa Global. En ocasiones, el Sobrepotencial de Reacción es incrementado por la Tasa Finita de Transporte de Reaccionantes o Productos a, o desde, la Interfase. Este Sobrepotencial se denomina de Difusión y está dado por:

$$\eta_d = \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{c_o}{c_o^0} = \frac{RT}{|z|F} \ln \left(1 - \frac{j}{i_L}\right), \quad (1.177.)$$

donde (c_o) es la Concentración Superficial y (c_o^\ominus) la Concentración Interior; (i_L) es la Densidad de Corriente límite, determinada por la Tasa Maxima de Transporte de Masa a la superficie del Electrodo en las condiciones dadas. El Sobrepotencial de Reacción es, pues, de la forma.

$$\eta_r = \sum_k \eta_k \quad (1.178)$$

y dependiendo de las condiciones, se pueden separar sus efectos o bien hacer todos despreciables respecto del Sobrepotencial de Activación.

$$\sum_k \eta_{k \neq a} \ll \eta_a \quad (1.179)$$

De las Ecuaciones de Tafel y Butler-Volmer, no es difícil ver que para que exista una Reacción Electroquímica, se requiere que ($i_r \neq 0$), lo que implica, obviamente, el surgimiento de un Sobrepotencial.

1.3.4. Bibliografía.

Barrow, G.M.

" Physical Chemistry " 3rd Ed.

New York, (1973), McGraw-Hill.

Bauer, H.H.

" Electrodeics "

Stuttgart, (1972), Georg Thieme Verlag.

Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N.

" Transport Phenomena "

New York, (1960), John Wiley.

Bockris, J.O.M.; Reddy, A.K.N.

" Modern Electrochemistry "

New York, (1970), Plenum.

Frost, A.A.; Pearson, R.G.

" Kinetics and Mechanism " 2nd Ed. "

New York, (1961), John Wiley.

Forker, W.

" Cinética Electroquímica "

Buenos Aires, (1971), E.U.D.E.B.A.

Gileadi, E.; Kirowa-Eisner, E., Penciner, J.

" Interfacial Electrochemistry "

Reading, (1975), Addison-Wesley.

Glasstone, S.; Laidler, K.J.; Eyring. H.

" The Theory of Rate Processes "

New York, (1941), McGraw-Hill.

Hougen, O.A.; Watson, K.M.

" Chemical Process Principles " III.

New York, (1947), John Wiley.

Laidler, K.J.

" Reaction Kinetics " II

Oxford, (1963), Pergamon.

MacInnes, D.A.

" The Principles of Electrochemistry "

New York, (1939), Reinhold.

Moore, W.J.

" Physical Chemistry " 4th Ed.

Englewood Cliffs, (1973), Prentice-Hall.

Newman, J.S.

" Electrochemical Systems "

Englewood Cliffs, (1973), Prentice - Hall.

Slater, J.C.

" Introduction to Chemical Physics "

New York, (1939), John Wiley.

1.4. Iónica.

1.4.1. Procesos de Transporte en Soluciones Electrolíticas.

El Transporte de especies iónicas en una solución electrolítica comprende dos fenómenos combinados. En tanto que partícula individual, el Ión posee Masa y Cantidad de Movimiento, por lo que su Desplazamiento incluye términos de Difusión y Convección; por otra parte, el Ión es un Portador de Carga y su movimiento implica el establecimiento de Corrientes Eléctricas y Diferencias de Potencial. Efectuando la aproximación de que el disolvente no está ionizado y que la solución es diluida, la Densidad de Flujo de una especie iónica (i), se puede expresar como,

$$\vec{J}_i = -z_i u_i F c_i \vec{\nabla} \phi - D_i \vec{\nabla} c_i + c_i \vec{v} \quad (1.180)$$

donde (\vec{J}_i) es la Densidad de Flujo de (i); el término ($-z_i u_i F c_i \vec{\nabla} \phi$) se refiere a la migración de especies iónicas bajo la influencia de un Campo Eléctrico aplicado o producido; ($-D_i \vec{\nabla} c_i$) se refiere a la Difusión de (i) en un gradiente de Concentraciones, siendo (D_i) el Coeficiente de Difusión; por último, ($c_i \vec{v}$) representa el Transporte convectivo. La Densidad de Corriente se relaciona con la Densidad de Flujo por,

$$\vec{j} = F \sum_i z_i \vec{J}_i \quad ; \quad (1.181)$$

entonces, la ecuación (1.180) se puede expresar como,

$$\vec{j} = -F \vec{\nabla} \phi \sum_i z_i^2 u_i c_i - F \sum_i z_i D_i \vec{\nabla} c_i + F \vec{v} \sum_i z_i c_i \quad ; \quad (1.182)$$

donde, al ser electroneutral la solución, el último término se anula. Cuando no existen variaciones en la Concentración, (\vec{j}) se puede expresar como:

$$\vec{j} = -\kappa \vec{\nabla} \phi, \quad (1.183)$$

donde,

$$\kappa = F^2 \sum_i z_i^2 u_i c_i \quad (1.184)$$

es la Conductividad de la solución. La ecuación (1.183) es una forma de la Ley de Ohm, válida para soluciones electrolíticas en ausencia de gradientes de Concentración.

Aún en ausencia de estas variaciones, la corriente (\vec{j}_i) transportada por una especie (i) es

$$t_i \vec{j}_i = -F^2 z_i^2 u_i c_i \vec{\nabla} \phi = \frac{z_i^2 u_i c_i}{\sum_i z_i^2 u_i c_i} \vec{j} \quad ; \quad (1.185)$$

donde el escalar,

$$t_i = \frac{z_i^2 u_i c_i}{\sum_i z_i^2 u_i c_i} \quad (1.186)$$

es la fracción de Corriente transportada por la especie (i) y se conoce como su Número de Transferencia. En las mismas condiciones se puede expresar el Flujo de Migración de especies iónicas como,

$$\vec{J}_i^{MIGA} = -z_i u_i F c_i \vec{\nabla} \phi = \frac{t_i}{z_i F} \vec{j} \quad (1.187)$$

que en presencia de variaciones en la Concentración queda como,

$$\vec{\nabla}\phi = -\kappa^{-1}(\vec{j} + F\sum_i z_i D_i \vec{\nabla}c_i) ; \quad (1.188)$$

se introduce ahora la relación de Nernst-Einstein para Dilución Extrema, que es,

$$D_i = RT u_i ; \quad (1.189)$$

de esta manera se llega a,

$$F\vec{\nabla}\phi = -F\kappa^{-1}\vec{j} - RT\sum_i \frac{z_i}{z_i} \vec{\nabla}\ln c_i . \quad (1.190)$$

La Conductancia Iónica Equivalente (λ_i) de la especie (i) se define como,

$$\lambda_i = |z_i| F^2 u_i , \quad (1.191)$$

de donde se pueden calcular los Coeficientes Difusionales Iónicos como,

$$D_i = \frac{RT \lambda_i}{|z_i| F^2} . \quad (1.192)$$

La Densidad de Flujo Total de las especies iónicas definida por (1.180) se puede expresar en términos del Potencial Electroquímico como,

$$\vec{j}_i = -u_i c_i \vec{\nabla}\tilde{\mu}_i + c_i \vec{v} , \quad (1.193)$$

o sea,

$$\vec{J}_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i + c_i \vec{v} \quad ; \quad (1.194)$$

sustituyendo ahora la expresión para el gradiente del Potencial Electroquímico dada por (1.125) y aplicando la relación de Nernst Einstein se tiene finalmente,

$$\vec{J}_i = -\frac{z_i D_i c_i F}{RT} \vec{\nabla} \phi - D_i \vec{\nabla} c_i - D_i c_i \vec{\nabla} \ln f_i + c_i \vec{v} \quad . \quad (1.195)$$

1.4.2. Ecuación de Laplace.

La eliminación del último término de la ecuación (1.182) se hizo considerando la - electroneutralidad de la solución o sea,

$$\sum_i c_i z_i = 0 \quad ,$$

lo cual se relaciona con la Ecuación de Laplace (1.122);

$$\nabla^2 \phi = 0$$

que es válida cuando la densidad de carga (ρ), es nula en la Ecuación de Poisson (1.21),

$$\nabla^2 \phi = -\rho/\epsilon_0$$

Para el caso de soluciones electrolíticas, la ecuación de Poisson toma la forma,

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i c_i \quad , \quad (1.196)$$

que en rigor, es la que debe aplicarse cuando se trata con sistemas Electroquímicos.

Las ecuaciones desarrolladas en el párrafo anterior son válidas con la aproximación de que la solución es electroneutral, lo que aparentemente resulta incongruente con



la Ecuación de Poisson; y así es un efecto, sólo que el valor (F/ϵ) es tan grande que se requiere de Fuerzas Eléctricas comparativamente enormes para producir una separación de cargas apreciables.

1.4.3. Ecuaciones de Transporte.

En los Fenómenos Electroquímicos, tanto Iónicos como Electrónicos, se incluye un número grande de Procesos de Transporte y, por tanto, de Fuerzas Impulsoras, Resistencias, Flujos Netos y Coeficientes de Transporte. El propósito de este párrafo es resumir las principales Ecuaciones de Transporte e indicar algunas de las analogías, más que diferencias, que poseen.

La Densidad de Flujo de una cantidad (q) se puede expresar como el cociente de una Fuerza Impulsora y una Resistencia en condiciones de No Equilibrio, lo que quiere decir que se trata de un Flujo Neto, o sea,

$$\vec{J}_q = \vec{F}_d R^{-1} ;$$

en general, la Fuerza Impulsora depende más de condiciones externas al sistema, en tanto que la Resistencia es una forma de respuesta del sistema a la acción externa - de acuerdo con el Principio de LeChatelier y Braun.

La Fuerza Impulsora de la Reacción se expresa normalmente como el gradiente de un Campo Escalar, frecuentemente conservativo, o sea,

$$\vec{F}_d = \vec{\nabla} \Sigma ,$$

y por tanto el Flujo se puede escribir como,

$$\vec{j}_q = K_q \vec{\nabla} \Sigma ,$$

donde,

$$K_q = R^{-1} ,$$

es un Coeficiente de Transporte, característico tanto del Proceso como del material.

Para el Transporte de Momentum, la ecuación fundamental es la Ley de Newton para el flujo viscoso de Líquidos Newtonianos, como lo son casi todas las soluciones iónicas. En esta ecuación, el flujo está dado como el Tensor de Esfuerzo que, en simplificación vectorial, está expresado como,

$$\vec{\tau} = -\eta \vec{\nabla} v , \quad (1.197)$$

donde (η) es la Viscosidad Absoluta del Fluído, y (v) la Rapidez de Desplazamiento del mismo.

En Interfases de Fluídos es preferible hacer uso del Concepto de Fuerza Normal Unitaria, y la Ley de Newton se expresa como,

$$\Delta \vec{f}_s = -\vec{\nabla}_s \gamma , \quad (1.198)$$

donde (γ) es la Tensión Interfacial, y las Fuerzas Normales Unitarias están definidas por:

$$\vec{f}^{(\alpha)} = \vec{n} \times \vec{\tau} + \vec{n} p^{(\alpha)} , \quad (1.199)$$

siendo (\vec{n}) un Vector Unitario Normal a la superficie, y (p) la Presión Estática en la misma. (Fig. 1.22)

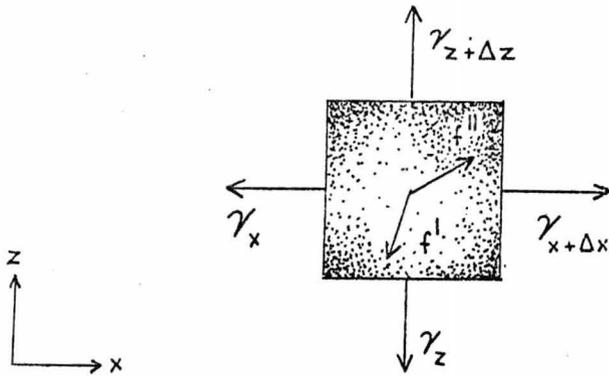


Fig.1.22.

La relación fundamental para el Transporte de Masa es la Ley de Fick, que se expresa como,

$$\vec{J}_B = -D_B \vec{\nabla} c_B, \quad (1.200)$$

donde (D_B) es el Coeficiente de Difusión de (B). La variación con el tiempo de la Concentración en dos planos paralelos y normales al Flujo, iguala la diferencia de Flujos en éstos, o sea,

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (-D_B \vec{\nabla} c_B), \quad (1.201)$$

que es la Segunda Ley de Fick. Para el caso de electrolitos, (D_i) es casi constante y se puede expresar por medio de la relación de Nernst-Einstein de la siguiente manera,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D_i \nabla^2 c_i = -\frac{RT\lambda_i}{|z|F^2} \nabla^2 c_i. \quad (1.202)$$

El Transporte de Energía está descrito por la Ley de Fourier como,

$$\vec{J}_Q = \lambda \vec{\nabla} T, \quad (1.203)$$

donde (λ) es la Conductividad Térmica, y (T) la Temperatura Absoluta.

El Transporte de Carga Eléctrica está dado por la Ley de Ohm, o sea,

$$\vec{j} = \kappa \vec{\nabla} \varphi, \quad (1.204)$$

donde (κ) es la Conductividad Eléctrica del material.

La Difusión de especies Químicas se puede expresar como,

$$\vec{J}_B = -\frac{D_B c_B}{RT} \vec{\nabla} \mu_B, \quad (1.205)$$

en tanto que la Difusión Electroquímica incluye el factor de Migración Iónica, y es,

$$\vec{j} = -\frac{\kappa D_i c_i}{FRT} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i; \quad (1.206)$$

todo lo anterior se ilustra en la (Fig. 1.23).

Fig.1.23.

FLUJO	GRADIENTE	ECUACION DE TRANSPORTE
Masa	Concentracion.	$\vec{J}_B = -D_B \vec{\nabla} c_B$
Momentum	Rapidez media	$\vec{\tau} = -\eta \vec{\nabla} v$
Energía	Temperatura	$\vec{J}_Q = \lambda \vec{\nabla} T$
Carga Eléctrica.	Potencial Eléctrico.	$\vec{j} = \kappa \vec{\nabla} \varphi$
Especie Química	Potencial Químico.	$\vec{J}_B = -(D_B c_B / RT) \vec{\nabla} \mu_B$
Especie iónica.	Potencial Electroquímico.	$\vec{j} = -(\kappa D_i c_i / FRT) \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i$

1.4.4. Propiedades de Transporte.

Los Coeficientes de Transporte de las ecuaciones enlistadas en la (Fig. 1.23), son todos determinables experimentalmente; no obstante, en ocasiones es necesario -- calcularlo con cierta aproximación. Estando casi todos relacionados con fases homogéneas esto no representa un problema mayor, pero en el caso de soluciones multicompuestas o que están fuera de las condiciones para las cuales las ecuaciones mencionadas son válidas, su cálculo se complica. Tal es el caso de los Coeficientes de Difusión Iónica y, por ello, en este párrafo se discutirán con mayor detalle.

El gradiente del Potencial Electroquímico de una especie (i), se puede escribir -- para una solución multicompuesta y concentrada como,

$$c_i \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = \sum_j K_{ij} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) = RT \sum_j \frac{c_j}{c_T D_{ij}^{\circ}} (\vec{v}_j - \vec{v}_i), \quad (1.207)$$

donde (K_{ij}) son los Coeficientes de Interacción, (\vec{v}_i) representa la Velocidad Media de la especie iónica (i), y (D_{ij}°) son los Coeficientes de Transporte Equivalentes, determinables en términos de tres propiedades mensurables: la Conductividad (κ), el Coeficiente de Difusión Medio (D), y los Números de Transporte (t_i°), por medio de las siguientes relaciones:

$$D_{o-}^{\circ} = \frac{z_+}{z_+ - z_-} \frac{D^{\circ}}{t_+^{\circ}}, \quad (1.208)$$

$$D_{o+}^{\circ} = - \frac{z_-}{z_+ - z_-} \frac{D^{\circ}}{1 - t_+^{\circ}} \quad (1.209)$$

y,

$$1/D_{+-}^{\circ} = - \frac{z_+ z_- c_T F^2}{RT \kappa} - \frac{z_+ - z_-}{z_+ z_+} \frac{c_o t_+^{\circ} t_-^{\circ}}{c D^{\circ}} ; \quad (1.210)$$

donde,

$$D^{\circ} = D \left\{ \frac{c_T}{c_o} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{+-}}{d \ln m} \right) \right\}^{-1} \quad (1.210)$$

es el Coeficiente de Difusión Termodinámico.

Los valores así calculados concuerdan aceptablemente con los determinados experimentalmente por medio de relaciones sencillas. Así, las Interacciones entre el Ión y el disolvente representadas por (D_{o-}°) y (D_{o+}°) son casi constantes, en tanto que las Interacciones entre Ión y Ión dadas por (D_{+-}°) varían con la raíz cuadrada de la concentración. (Fig. 1.24).

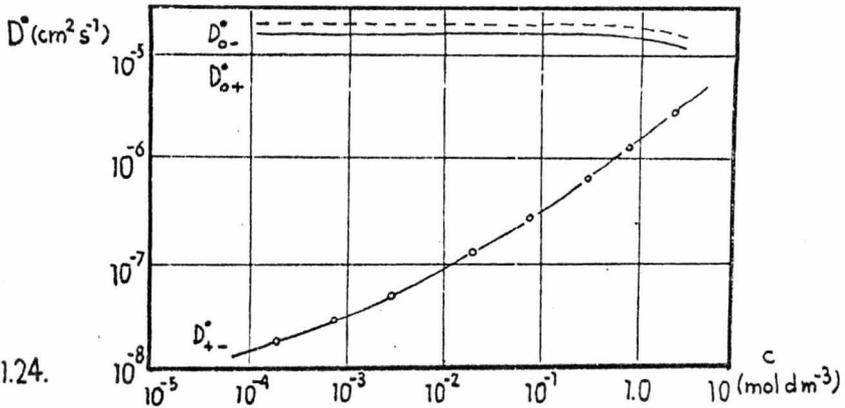


Fig.1.24.

Con esta base se puede definir una función (G) de la siguiente manera:

$$G = \frac{z_+ D_{o+}^{\circ} - z_- D_{o-}^{\circ}}{D_{+-}^{\circ}} \frac{c^{1/2}}{c_o} \frac{1 + q^{1/2}}{z_+^2 z_-^2 q} \left(\frac{z_+ \nu_+}{z_+ - z_-} \right)^{1/2} T^{1/2} \quad (1.211)$$

donde,

$$q = \frac{-z_+ z_-}{z_+ - z_-} \frac{\lambda_+^{\circ} - \lambda_-^{\circ}}{z_+ \lambda_+^{\circ} - z_- \lambda_-^{\circ}} \quad (1.212)$$

y (λ_i°) es la Conductancia Iónica Equivalente en Dilución Infinita.

La función (G) con valores para soluciones multicompuestas y concentradas, concuerda muy bien con los datos experimentales. En algunas soluciones especiales, es necesario incluir términos para la Viscosidad Absoluta de la solución.

1.4.5. Bibliografia.

Bell, R.P.

Acids and Bases : Their Quantitative Behaviour " 2ndEd.
London, (1971), Methuen.

Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N.

Transport Phenomena "

New York. (1960). John Wiley.

Bockris, J.O. M.; Reddy, A.K.N.

" Modern Electrochemistry " Vols.1 & 2.

New York, (1970), Plenum.

Hunt, J.P.

" Metal Ions in Aqueous Solutions "

New York, (1963), W.A. Benjamin.

MacInnes, D.A.

" The Principles of Electrochemistry "

New York, (1939), Reinhold.

Milazzo, G.

" Electrochemistry "

Amsterdam, (1963), Elsevier.

Newman, J.S.

Electrochemical Systems "

Englewood Cliffs, (1973), Prentice-Hall.

Robinson, R. A. Stokes, R.H.

" Electrolyte Solutions "

London, (1965) Butterwoths.

1.5. Potenciometría.

1.5.1. Ecuación de Nernst.

La ecuación de Nernst (1.110) ha sido discutida en párrafos anteriores como un caso especial de la ecuación de Butler Volmer (1.74), cuando la Corriente de Reacción es nula, i.e., en condiciones de Equilibrio. Lo anterior quiere decir que, para el Equilibrio,

$$\sum_k \nu_k X_k = \sum_h \nu_h X_h \quad (1.213)$$

la ecuación de Nernst se puede escribir como

$$E_{MF} = E_{MF}^{\theta} + \frac{RT}{|z|F} \ln K_e \quad (1.214)$$

donde,

$$K_e = \left(\prod_h a_h^{\nu_h} \right) \left(\prod_k a_k^{\nu_k} \right) = \prod_f a_f^{\nu_f} \quad (1.215)$$

es la Constante de Equilibrio de la reacción (1.213), introducida en la Ley de Acción de las Masas, por Guldberg y Waage (44).

Al discutir el Potencial Eléctrico (1.2.3.), se estableció la imposibilidad de determinar una diferencia de Potencial en una Interfase, y se introdujeron los Potenciales de Galvani; después se vió que las (E_{MF}) o Potenciales de Celda en la ecuación de Nernst correspondían a diferencias en los Potenciales Galvánicos de cada Electrodo, siendo mensurable, esta diferencia en la Celda, no siendo así para los Potenciales de Media Celda, i.e., de Electrodo. También se habló de valores relativos a una

Reacción de Electrodo a la cual se asignaba arbitrariamente el valor cero a su cambio en la Energía de Gibbs, valor en base al cual se definirán los Potenciales de Electrodo, o sea, E_{MF} de la forma,

$$nFE_{MF} = nFE_{MF}^{\theta} = RT \ln \prod_k a_k^{j_k} . \quad (1.216)$$

Una forma equivalente de la expresión anterior para el caso de una sola especie iónica monovalente de interés es,

$$FE_{MF} = FE_{MF}^{\theta} + RT \ln a_i ; \quad (1.217)$$

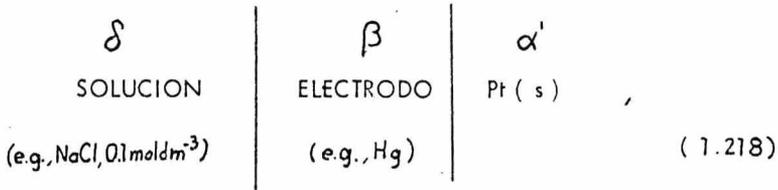
de la que se hará uso en párrafos posteriores cuando se trate de las determinaciones por medio de los EMIS.

Es necesario recordar que la ecuación de Nernst sólo es válida para situaciones de Equilibrio, que las mediciones basadas en ésta se realizan con relación a un Electrodo de Referencia, y que se deben incluir factores como Uniones Líquidas, Membranas o Fenómenos Difusionales en general.

1.5.2.- Potenciales de Electrodo.

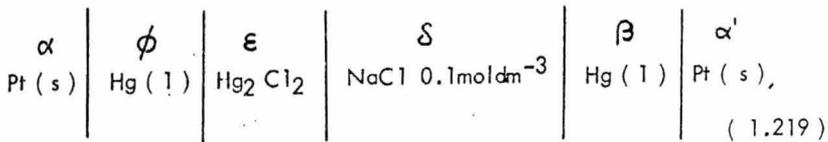
Para ilustrar lo dicho en el párrafo anterior, se discutirá un ejemplo sencillo. Con frecuencia se encuentra en la literatura tablas de Potenciales de Electrodo referidos a un Electrodo Normal de Referencia dado, y corregidos para Potenciales de Unión Líquida. Es necesario dejar claro que cantidad representan esos calores; si se toma como Electrodo de Referencia un Electrodo Normal de Calomel en KCl, y

la Media Celda de interés es



entonces interesa saber si el valor en tablas (E') representa una Cantidad Termodinámica de Interés, en cuyo caso debe establecer el Estado Eléctrico del Electrodo (β), con respecto a la solución (δ), dado que son las únicas fases de relevancia.

Se quiere que en efecto, (E') sea una Cantidad Termodinámica, ya que el Potencial Relativo a un Electrodo bien definido y apropiado al sistema (E), ya que se ha determinado, e.g.,



y entonces, la introducción de cualquier Potencial de Unión Líquida en la conversión de (E'), haría obvia ésta útil medición. La nota de Corrección para Unión Líquida es otra indicación de que sí se trata de una Cantidad Termodinámica.

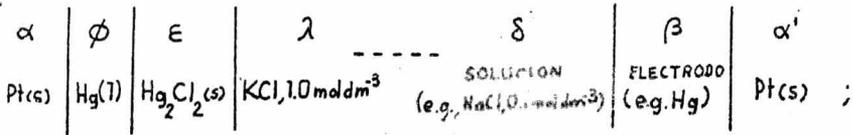
Con los argumentos anteriores, se llega a la conclusión de que (E') está dado por,

$$FE' = -\mu_e^\beta - F\varphi^\delta + \text{const.} \quad (1.220)$$

donde (φ) es el Potencial Quasi-Electrostático relativo a alguna especie iónica (n). Parece válido suponer que ese ión (n) puede ser tanto Cl^- como K^+ , puesto

que están implícitos en el Electrodo de este ejemplo, siendo el (Cl^-) el más indicado, ya que el Electrodo de Calomel responde a éste.

Para buscar el valor de la Constante en la ecuación (1.220), se concluye que (E') es el Potencial del sistema



(1.221)

la línea punteada no denota una Unión Líquida, sino que indica la condición de que los Estados Eléctricos de las soluciones (λ) y (δ) estén relacionadas por,

$$\varphi^\lambda = \varphi^\delta \quad (1.222)$$

El Potencial de este sistema está dado entonces por,

$$FE' = -F\Delta^{\alpha\alpha'}\varphi = -\mu_e^\beta - F\varphi^\delta + \mu_{\text{Hg}}^\phi - \frac{1}{2}\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\epsilon + RT \ln c_{\text{Cl}^-}^\lambda ; \quad (1.223)$$

como las fases (ϕ) y (ϵ) son puras, entonces la Constante de la ecuación (1.220) queda determinada por,

$$\text{const.} = \mu_{\text{Hg}}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ + RT \ln c_{\text{Cl}^-}^\lambda , \quad (1.224)$$

donde $c_{\text{Cl}^-}^\lambda = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$

Nótese que el Electrodo (β) puede ser de cualquier tipo sin que por ello se vea afectado alguno de los argumentos anteriores. De la misma manera, la solución (δ) puede ser la que se quiera.

Considerando ahora el sistema (1.219) cuyo Potencial (E) está dado por,

$$FE = -\mu_{\sigma}^{\beta} + \mu_{Cl^{-}}^{\delta} + \mu_{Hg}^{\circ} - \frac{1}{2} \mu_{Hg_2Cl_2}^{\circ} \quad (1.225)$$

entonces, la diferencia es,

$$FE - FE' = RT (\ln c_{Cl^{-}}^{\delta} - \ln c_{Cl^{-}}^{\lambda}) \quad (1.226)$$

y la conversión del valor medido (E) al buscado (E') es muy sencilla.

1.5.3. Electrodo de Referencia.

El arreglo experimental de una Celda Electroquímica a pesar de estar siempre constituido por dos Medias Celdas Terminales, puede llegar a ser tan complicada o especializada como se requiera, sin embargo siempre es necesario que una de las Medias Celdas Terminales incluya el carácter de Electrodo Normal de Referencia; de otra forma el Circuito Eléctrico Externo no podrá indicar Diferencia de Potencial con algún sentido.

Para aclarar a qué tipo de sistema se aplica tal término, se trata ahora de presentar gráficamente el arreglo experimental mencionado anteriormente, indicando cuál es Electrodo de Referencia dentro de los elementos que lo forman, para después discutir brevemente qué características deben reunir, cuántos tipos hay y qué aplicaciones tie

nen, haciendo uso de la presentación de algunos de los más importantes.

Una Celda de Medición consta generalmente de un Potenciómetro como Circuito Exterior, y dos Electrodos inmersos en una solución electrolítica; de estos Electrodos, uno siempre hace las veces de Electrodo de Referencia y se le conoce como tal; el otro es un Electrodo de Trabajo, de Medición, o bien, Indicador, en un sentido más amplio.

(Fig. 1.25).

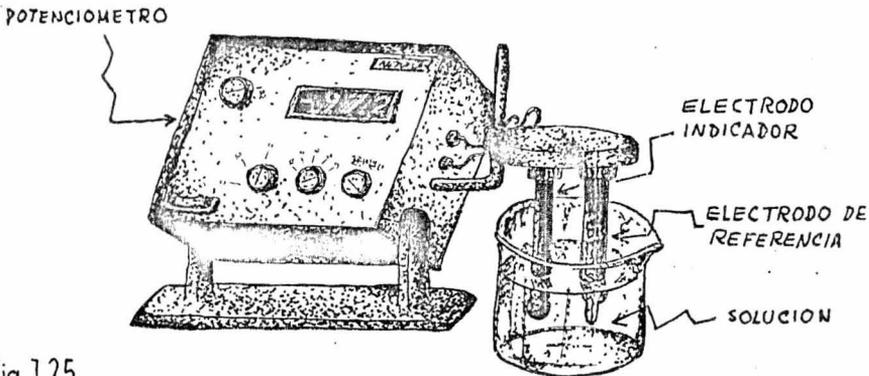


Fig.1.25.

El Electrodo de Referencia ilustrado en (Fig. 1.25), puede ser alguno de los mencionados en el párrafo anterior, en el que se enfatizó que el Potencial medido era independiente del mismo, ya que este valor es una diferencia de Potenciales de Galvani, no un Potencial Absoluto.

Un electrodo de Referencia Ideal debe tener las siguientes propiedades: Reversibilidad y Respuesta Nernstiana a alguna especie iónica en el electrolito; Potencial estable y que no presente Fenómenos de Histéresis. Los Electrodos de Referencia principales constan de una fase metálica o soluble, en Equilibrio con su Ión, o con una --

Sal poco soluble de su Ión; en un caso se denomina de Primera Clase y en el otro, de Segunda Clase. Electrodo misceláneos, como los de Tercera Clase y Especiales, pueden ser usados en ocasiones como Electrodo de Referencia.

Existen varios Electrodo de Referencia para ser usados en soluciones acuosas, destacan do el Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), y otros de gran aplicación práctica como el de Calomel.

El ENH es la Referencia Primaria que se usa para definir una Escala Internacionalmen te Aceptada de Potenciales Normales en solución acuosa. Por convención, el Potencial de cualquier Media Reacción Electródica con respecto al ENH, se define como el -- Potencial de dicha Media Reacción. No es por tanto difícil identificar al ENH, como el Electrodo a cuyo Potencial de Media Reacción se asignó arbitrariamente el valor - Cero, que equivale , de acuerdo a la Ecuación de Nernst, a su (ΔG).

En ENH consiste en una lámina delgada de Pt inmersa en una solución, cuya superfi cie debe ser capaz de catalizar la Media Reacción.



(1.227)

para lo cual se recubre con Negro de Platino, o bien, se hace uso de este último -- disperso en la solución según Hills e Ives (45).

Un arreglo típico de este Electrodo consta de la lámina conectada a una terminal -- alámbrica de Pt, colocada dentro de un tubo de vidrio sellado de manera tal, que el

clambre no esté en contacto con la solución -Bates(46); éste conjunto se sumerge entonces en la solución, contenida en un recipiente que incluye una llave conectada a un tubo -preferentemente flexible, e.g., PVC - que comunique al Electrodo con alguna otra media Celda; un Dispensador que alimente la solución con H_2 (g) previamente saturado en agua, y una salida de seguridad del gas excedente, e.g.- un capilar en "U". (Fig. 1.26)

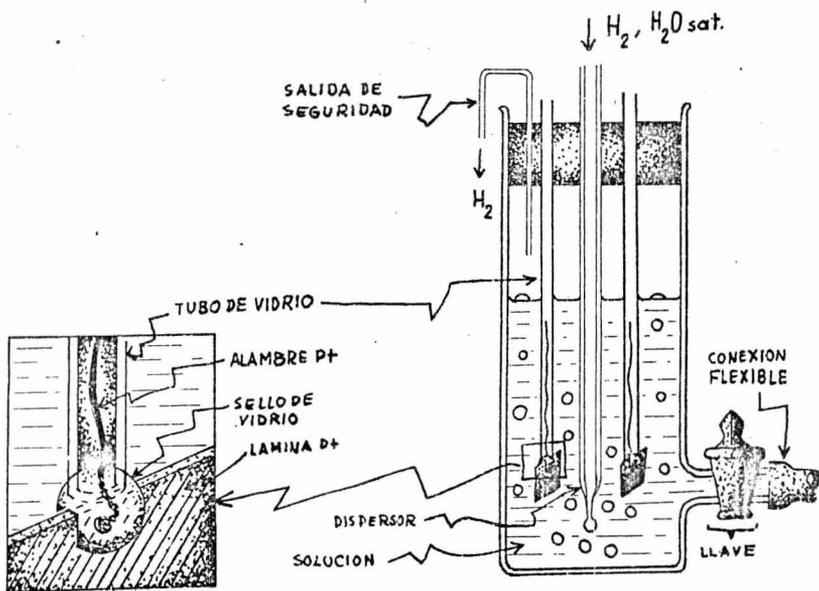


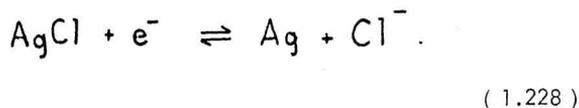
Fig.1.26.

La medición del Potencial de la otra Media Celda se efectúa haciendo las conexiones externas, por medio de las terminales de Pt al potenciómetro; e interna, por medio de la abertura de la llave a la solución de referencia del otro electrodo, que se tratará siempre de que sea la misma, para evitar Uniones Líquidas. Es obvio que ambas-

Medias Celdas deberán estar a la misma Temperatura, y que se deberán hacer las correcciones necesarias sobre Coeficientes de Actividad, Presión Atmosférica y Presión Estática de la solución.

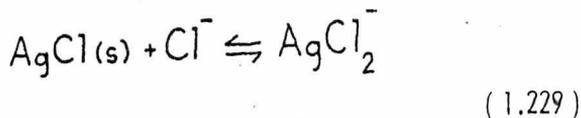
En casos especiales se utiliza Pd en lugar de Pt a pesar de que tiene una actividad catalítica mucho menor, esto se hace porque el Pd es capaz de adsorber hasta 30 vols. de H_2 , y puede reducirse hasta presentar una superficie expuesta de hasta $10^{-6} m^2$, posibi litando la manufactura de Microelectrodos de Referencia.

El Electrodo de Ag/AgCl es probablemente el Electrodo de Referencia más reproducible y confiable, y desde luego, uno de los más convenientes de ser construídos y empleados. La Reacción de Electrodo es:



La solubilidad del AgCl en $H_2 O$ es muy baja, pero aumenta unas 600 veces en KCl, sat., por lo que este electrolito debe ser saturado previamente con AgCl para evitar que el alambre de Ag pierda su recubrimiento.

El aumento de solubilidad se debe a la formación de complejos del tipo,



esto hace que, desde el punto de vista de lograr un electrodo de Segunda Clase satisfactorio, se deba asegurar que la Constante de Equilibrio de (1.229), sea menor

de 0.01, ya que es este el paso decisivo de la Reacción Electrónica.

El arreglo típico de este Electrodo incluye un alambre de Ag recubierto de AgCl, - por alguno de varios métodos confiables, e.g., electrodeposición, inmerso en un electrolito de KCl saturado con AgCl, que entra en contacto con la muestra o con la otra Media Celda vía una Unión Líquida apropiada, como la de Manga. (Fig.1.27)

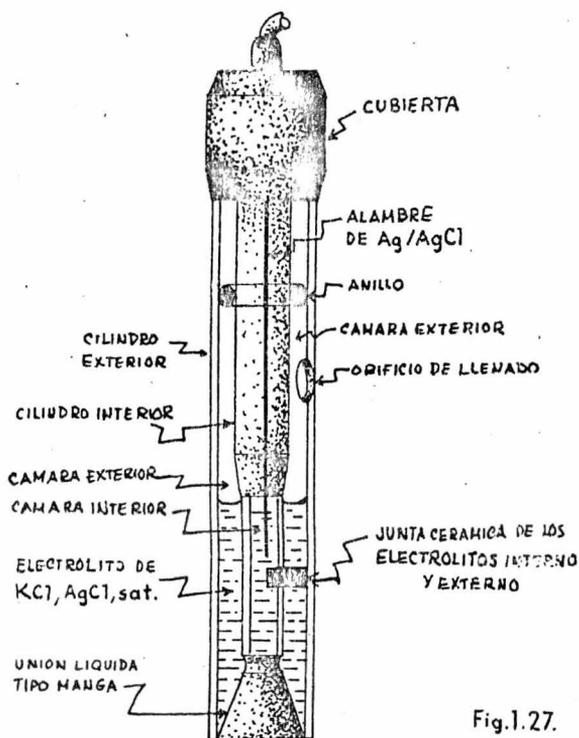
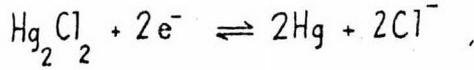


Fig.1.27.

El electrodo de Hg/Hg_2Cl_2 (Calomel) en su forma saturada, es el más comúnmente utilizado como Referencia para Electrodo de Vidrio en determinaciones de pH; también fue usado como indicador de Cl^- , pero fue substituído por el de $Ag/AgCl$. El Electrodo se basa en la Media Reacción.



(1.230)

y el arreglo más difundido consiste en preparar una pasta de Hg_2Cl_2 con un poco de -- solución de KCl y formar con ella una capa de 10^{-2}m^2 sobre la superficie de Hg (1) - colocado dentro de un tubo limpio, que se llena con una solución de KCl saturada de Hg_2Cl_2 . La conexión externa se hace por medio de un alambre de Pt hasta el Hg , y la Unión con la Muestra, por medio de Puentes Salinos, Vidrios Porosos, Cuerpos --- Encerrados, o Fibras. (Fig. 1.29).

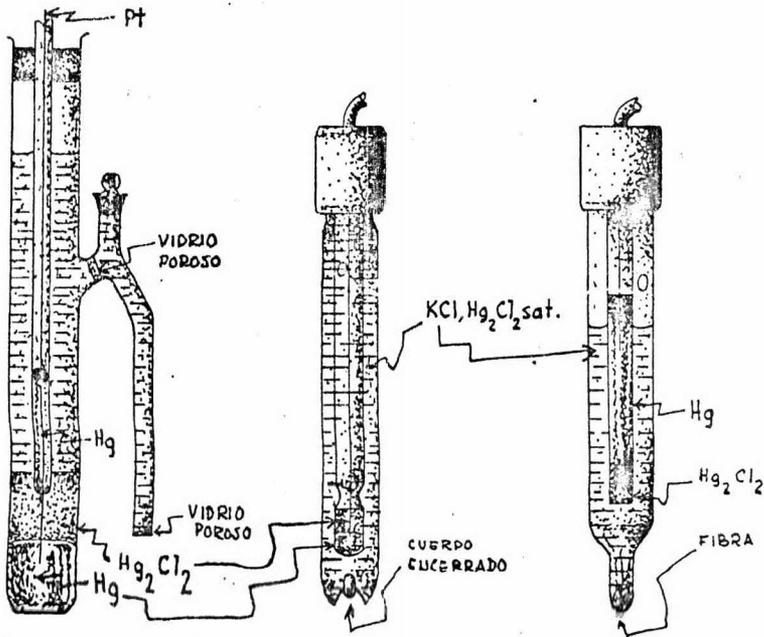


Fig. 1.29.

Otros ElectrodoS con buenas características y amplia son el de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, y el de -

Talio/ Cloruro de Talio (I) .

1.5.4. Potencial de Difusión.

Los Electrodo de Referencia descritos en el párrafo anterior constituyen sólo la Mitad de una Celda; cuando ésta se completa, surgen necesariamente zonas de contacto -- entre el electrolito y la muestra, lo cual constituye desde luego, una Unión Líquida -- que, como se indicó en (1.2.4), origina un Potencial que debe ser incluido en las correcciones a una medición particular.

El uso de Puentes Salinos y otras Uniones minimiza el efecto de estos Potenciales, -- pero no los elimina. Esto se debe a que en cualquier fase que sea, las Movilidades -- Iónicas son diferentes, y lo más que se puede hacer es minimizar esta diferencia. La diferencia de Movilidades origina un Potencial de Difusión como el ilustrado en --- (1.2.4). El propósito de este párrafo es mostrar algunas de las varias formas experimentales de minimizar estos Potenciales, algunas ya mencionadas en la descripción -- del arreglo experimental de los electrodos descritos en el párrafo anterior.

En ocasiones resulta conveniente usar una Membrana de Diálisis permeable a algunas de las especies disueltas, lo que reduce la Interfase a los límites de su Espesor constante (Fig. 1.29a); también se emplean fases Inorgánicas Inertes y Porosas como -- Hidratos y Cerámicas, que solo reducen las Velocidades de Difusión, no su diferencia; el uso de una fibra delgada y larga es más recomendable (Fig. 1.29b).

El empleo de un Cuerpo Encerrado, que puede ser Vidrio, Cuarzo, Cerámica poco --

Porosa o Metal, reduce la Interfase a un pequeño anillo a su alrededor y es poco sensible a la naturaleza particular de la muestra (Fig. 1.29c); las mangas de vidrio o polímero reducen la Interfase a un pequeño orificio en el Electrodo, para el caso del electrolito; y a dos anillos formados por los bordes de la película formada entre el cuerpo del electrodo y la manga, para el caso de la muestra (Fig.1.29d). Otras uniones, estabilizadas por un pistón de polímero (Fig. 1.29e), o por medio de un tubo capilar (Fig. 1.29f), resultan útiles sólo en casos particulares, debido sobre todo, a su fragilidad.

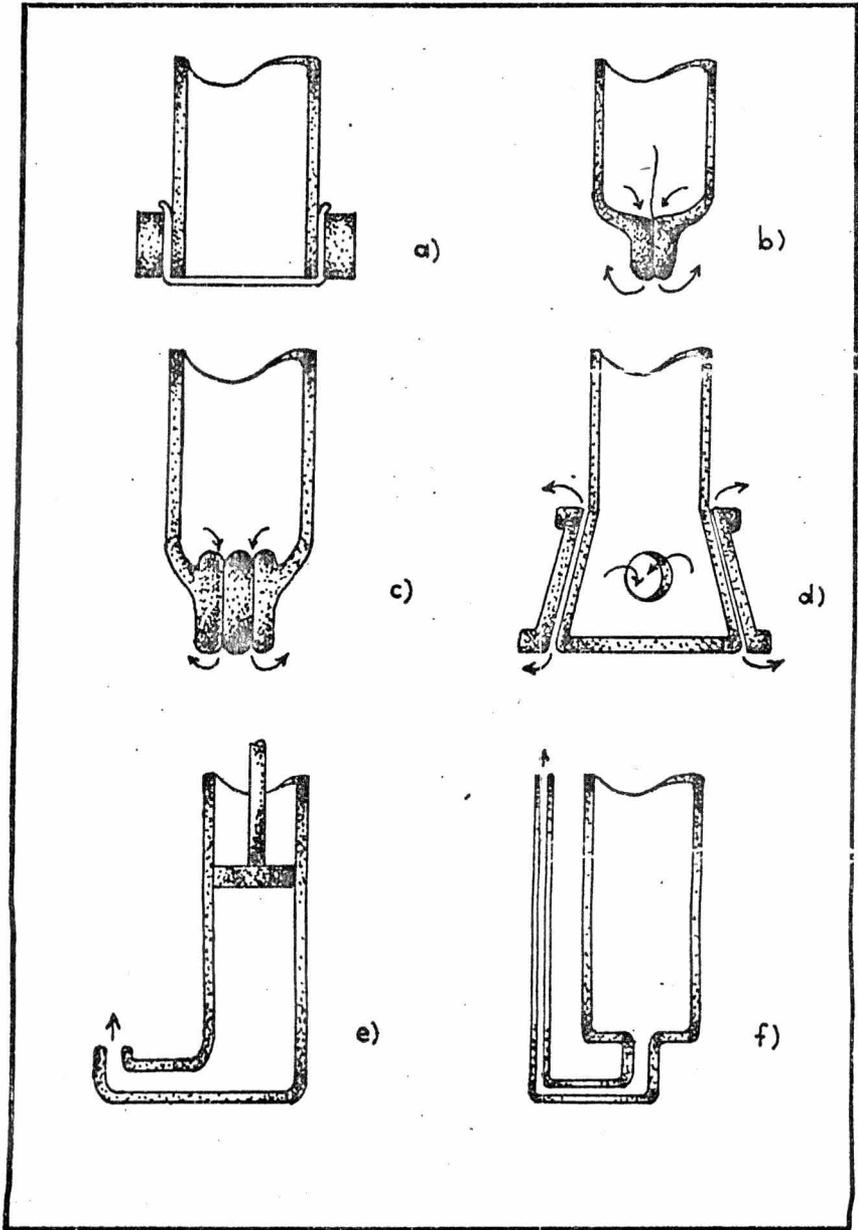


Fig.1.29.

1.5.5. Bibliografia.

Bates, R.G.

" Determination of pH "

New York, (1973), John Wiley.

Bockris, J. O'M.; Reddy, A.K.N.

"Modern Electrochemistry " Vol. 2

New York, (1970), Plenum.

Cammann, K.

„Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden "

Berlin, (1973, Springer-Verlang.

Ives, D.J.G.; Janz. G.J.

" Reference Electrodes "

New York, (1961), Academic Press.

Kolthoff, I.M.; Furman, N.H.

" Potentiometric Titrations "

New York, (1931), John Wiley.

Newman, J.S.

" Electrochemical Systems "

Englewood Cliffs, (1973), Prentice-Hall.

Sawyer, D.T. Roberts, J.L.

" Experimental Electrochemistry for Chemists "

New York, (1975), Wiley-Interscience.

1.6. Membranas.

1.6.1. Membranas Porosas.

Como ya fué indicado (1.2.4), una Membrana es un Cuerpo Elástico muy delgado - que separa dos fases, i.e., constituye una discontinuidad entre éstas. Histórica y Morfológicamente las Membranas se han dividido para su Estudio en dos grupos principales: Membranas Compactas, Líquidas u Oleosas; y Membranas Porosas. Se han propuesto otras clasificaciones acordes con su Naturaleza, Estructura, Aplicación o Mecanismo de Acción, por parte de Hwang y Kammermeyer en una monografía reciente (47). En cualquier caso y partiendo del carácter bilateral característico de toda Membrana, Sollner (48) les atribuye dos aspectos principales: una Acción de Barrera Selectiva y, cuando las fases contienen especies iónicas, un Efecto Traductor, i.e., transformación del gradiente de Potencial entre las fases adyacentes en otras formas de Energía. Una característica común de las Membranas es que deben ser permeables al menos a una de las fases, si éstas son puras; o bien, al menos a un componente de una fase, si es que alguna o ambas son compuestas. Esta propiedad de permeabilidad implica un Proceso de Transporte en la Acción de la Membrana.

Una descripción general del Transporte en una Membrana comprende tres etapas principales: Absorción en un lado, Difusión a través, y Desorción en el otro lado; no se excluye la posibilidad de cambio Químico en alguna de las etapas.

Cuando la Membrana presenta en su Estructura o Composición puntos con Cargas Fijas, y una o las dos fases contienen especies iónicas disueltas, el Transporte puede efectuarse por un Mecanismo de Intercambio Iónico; análogamente, si la Membrana-

no es Porosa, la presencia de Agentes Secuestrantes hace viable un Mecanismo similar. Las Membranas de éste tipo constituyen la base fundamental de los EMIS, ya que su selectividad depende precisamente del fenómeno de Intercambio Iónico en la Membrana, el cual a su vez depende de la propia naturaleza de la Membrana.

El Intercambio Iónico se puede describir en términos de una Difusión Selectiva en el interior de la Membrana; en éstas condiciones, la Acción de la Membrana tiene una expresión cuantitativa en la forma de un Potencial de Difusión, análogo al Potencial de Unión Líquida. A ese Potencial de Difusión independientemente del Mecanismo de Transporte Molecular, se le conoce como Potencial de Membrana, y su valor experimental resulta también independiente de si se trata de una Membrana Compacta o -- Porosa.

Independientemente de ciertas razones circunstanciales, las Membranas Porosas han sido estudiadas con mayor extensión y detalle como un fenómeno de particular interés común a químicos, biólogos, fisiologistas e ingenieros. Por lo anterior, aunado a que muchos de los EMIS se basan en membranas porosas éstas membranas se discutirán en primer lugar.

Las Membranas Porosas son generalmente sólidas y su mecanismo de intercambio depende de la presencia de Cargas Formales Fijas en su Estructura -análogo al caso de las Resinas Intercambiadoras Iónicas- sea ésta Homogénea o no. Por su parte, el Mecanismo de Transporte en las Membranas Líquidas depende de la Solubilidad Selectiva, en su interior, de ciertas especies presentes en alguna de las fases - no necesariamente

en ellas- o bien, de especies electroneutrales capaces de secuestrar Iones y difundirlos a través de la Membrana de una fase a la otra.

Existen varios factores que influyen en el transporte de Iones a través de una Membrana porosa; por parte de éstos se incluyen el tamaño, el signo y la magnitud de la carga; por parte de la Membrana destaca el Tamaño del Poro, ya que si éste posee Centros Iónicos en su Estructura y es comparativamente pequeño, entonces se puede volver altamente selectivo con respecto a Iones que porten Cargas del signo opuesto al de sus centros. (Fig. 1.30a, b.c.)

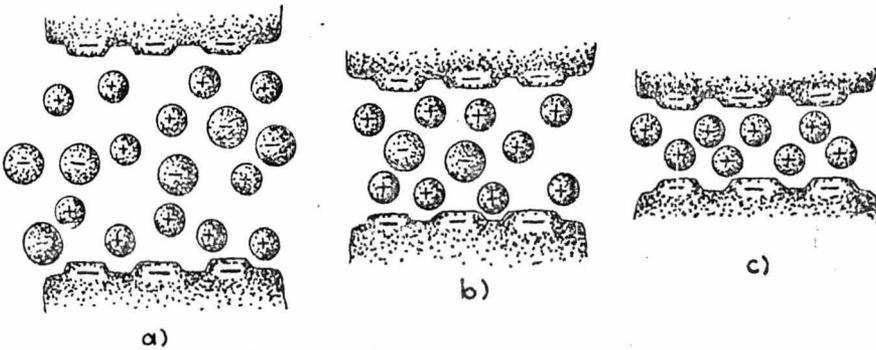


Fig.1.30.

Una Membrana sí es selectiva con respecto al signo de las Cargas, pero puede ser selectiva también respecto a especies dependiendo tanto de la Magnitud como de la Densidad de Carga, siendo esta influenciada por el Tamaño del Ión. Entonces, la Membrana rechazará ciertas especies iónicas al tiempo que transporta otras del mismo

signo, en ocasiones por medio de una Onda Pulsante resultante de ciertas combinaciones de los Campos Eléctricos de los Centros Iónicos en el Poro. (Fig. 1.31a,b.)

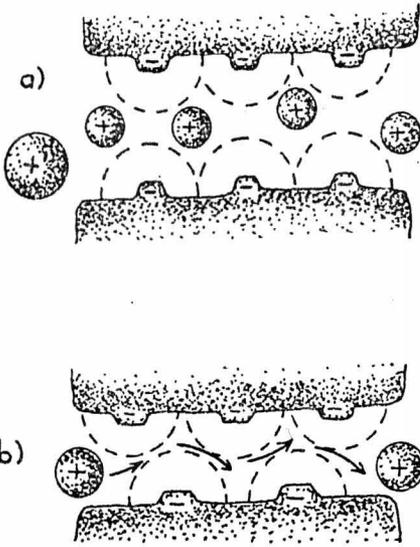


Fig.1.31.

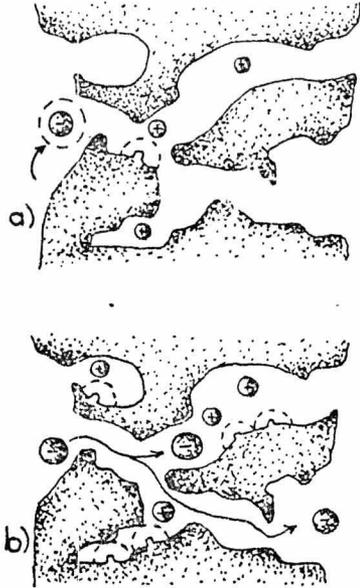


Fig.1.32.

Otro factor que influye en la selectividad de Cargas, en Membranas que poseen Poros Irregulares y Ramificados, es la colocación de los Centros Iónicos en éstos, ya que en ciertos puntos se puede bloquear el paso de un lón con el mismo signo de tales centros (Fig. 1.32a, b.).

1.6.2. Origen del Potencial de Membrana.

Por alguno de los Mecanismos mencionados en el párrafo precedente, una Membrana es permeable a una o más especies iónicas presentes en alguna de las fases que separa. Esto hace que sea posible expresar el Flujo de una de esas especies (i), referido al Perfil de Concentraciones en la Membrana . (Fig. 1.33).

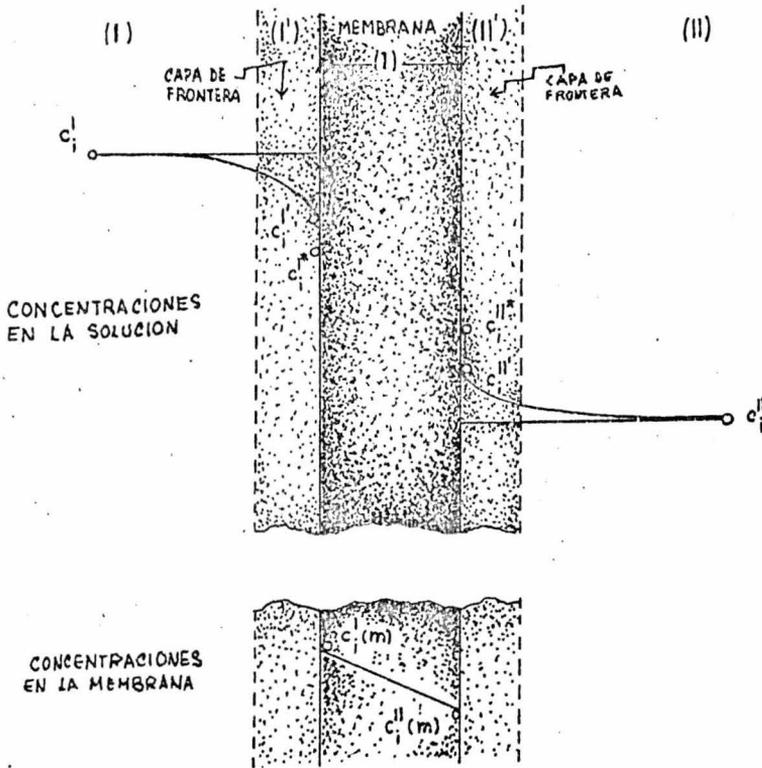


Fig. 1.33.

La expresión general de tal Flujo es:

$$\vec{J}_i = S_m Q_{C_i} \vec{\nabla} c_i \quad (1.131)$$

donde (S_m) es el Area de la Membrana, y (Q_{c_i}) es la permeabilidad de la Membrana basada en la Concentración; ésta permeabilidad se relaciona con el Coeficiente de Difusión (D_i) por:

$$Q_{c_i} = D_i S_{m,i} \quad (1.232)$$

siendo ($s_{m,i}$) la solubilidad de (i) en la Membrana. Considerando la influencia de las Capas de Frontera (I^* , II^*), entonces el Coeficiente de Difusión se expresa como:

$$Q_{c_i} = \frac{D_i S_{m,i} l}{D_i S_{m,i} (R^{I^*} + R^{II^*}) + l} \quad (1.233)$$

donde (l) es el espesor de la Membrana, y (R^{I^*}) y (R^{II^*}) las Resistencias de las películas formadas por cada Capa de Frontera.

Definiendo ahora la Movilidad de la Partícula Iónica en términos de la Movilidad Eléctrica de la misma como

$$U_i = \frac{u_i}{|z_i| F} \quad (1.234)$$

entonces el Flujo de las especies iónicas se puede expresar mejor como:

$$\vec{J}_i = -U_i c_i \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \quad ; \quad (1.235)$$

como sólo importa la variación en una sola dirección, e.g. (x), la ecuación vectorial anterior se reduce a la expresión escalar,

$$J_x(i) = U_i c_i \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} \quad (1.236)$$

Para soluciones diluidas, el Coeficiente de Actividad se acerca a la unidad, y a la Actividad Relativa, tiende a igualarse con la concentración, en tales condiciones se llega a la ecuación de Nernst-Planck (49),

$$J_x(i) = -U_i RT \frac{dc_i}{dx} - z_i F U_i c_i \frac{d\varphi}{dx} ; \quad (1.237)$$

entonces se tiene para el Coeficiente de Difusión la relación,

$$D_i = U_i RT , \quad (1.238)$$

y la permeabilidad se expresa como ,

$$Q_{c_i} = \frac{U_i RT S_{m,i} l}{U_i RT S_{m,i} (R^{I*} + R^{II*}) + l} \quad (1.239)$$

siendo todas las cantidades determinables experimentalmente.

1.6.3. Potenciales de Membrana en ausencia de Potencial de Difusión Interno.

Si la fase Membrana tiene una composición uniforme, el Potencial de Membrana depende de las Actividades de las especies iónicas en las soluciones con las cuales la Membrana está en contacto. Cualquier proceso dentro de la Membrana carece de efecto en el Potencial de Membrana. Un ejemplo de las Membranas de éste tipo son las Membranas de Estado Sólido.

Las Membranas de Estado Sólido, están formadas por materiales no porosos prácticamente insolubles en el electrolito con el cual están en contacto. Los Iones que forma

el electrolito, normalmente difieren del Ión que transporta la Carga dentro de la Membrana. Para evaluar el Potencial de éstas Membranas se consideran tres casos: Equilibrio con una especie iónica en el electrolito, Equilibrio con dos especies iónicas formando sales insolubles y, Disolución de la Membrana con formación de Complejos. Considérese una Membrana Electroquímica formada por un material sólido compacto - e.g., de una sal BA muy poco soluble que separa dos soluciones con diferentes concentraciones del anión de esta sal, (c_2) ; (c_1) . Debido a la diferencia en las Actividades de estos Iones, se forma un Potencial de Membrana correspondiente al estado de Equilibrio entre estas dos soluciones. Como no hay Transporte de Masa dentro de la Membrana, no existe Potencial de Difusión alguno. Para el Equilibrio en ambas interfases,

$$\tilde{\mu}_{B^+}(l) = \tilde{\mu}_{B^+}(p),$$

$$\tilde{\mu}_{A^-}(l) = \tilde{\mu}_{A^-}(p),$$

(1.240)

o sea

$$\mu_{B^+}^{\theta}(s) + RT \ln a_{B^+}(l) + F\varphi(l) = \mu_{B^+}^{\theta}(m) + F\varphi(m),$$

$$\mu_{A^-}^{\theta}(s) + RT \ln a_{A^-}(l) + F\varphi(l) = \mu_{A^-}^{\theta}(m) + F\varphi(m),$$

(1.241)

donde (s) denota la solución, (m) la Membrana, y (p) la cara de ésta que está en contacto con la solución (1). Sumando las ecuaciones (1.241) y reordenando --

términos, se tiene,

$$\mu_{BA}^{\ominus} - \mu_{B^+}^{\ominus}(s) - \mu_{A^-}^{\ominus}(s) = RT \ln a_{B^+}(1) a_{A^-}(1) = RT \ln P_{BA},$$

(1.242)

donde (P_{BA}) es la solubilidad de la sal BA. Siendo las relaciones para el otro lado de la Membrana análogas y no habiendo potenciales de Unión Líquida, se tiene,

$$\Delta \varphi_M = \varphi(2) - \varphi(1) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{A^-}(2)}{a_{A^-}(1)}$$

(1.243)

Considérese ahora una Membrana de AgCl, una solución (1) que contiene, de todos los iones que forman sales insolubles con Ag(I), sólo Cl^- , y una solución (2) que contiene Cl^- e I^- . Si se tiene entonces para el I^- la relación,

$$a_{I^-} \ll \frac{P_{AgI}}{P_{AgCl}} a_{Cl^-},$$

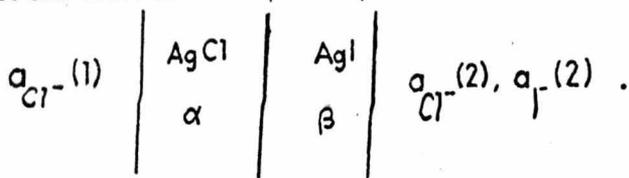
(1.244)

la presencia de I^- no afecta al Potencial de Membrana; si por el contrario es válida,

$$a_{I^-} \gg \frac{P_{AgI}}{P_{AgCl}} a_{Cl^-},$$

(1.245)

entonces, el AgCl en la región superficial de la Membrana se convierte en AgI, de manera tal, que éste nuevo sistema se puede representar como,



En el equilibrio, se tiene,

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}(1) = \tilde{\mu}_{Ag^+}(\alpha) = \tilde{\mu}_{Ag^+}(\beta) = \tilde{\mu}_{Ag^+}(2), \quad (1.246)$$

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}(1) + \tilde{\mu}_{Cl^-}(1) = \tilde{\mu}_{AgCl}^{\ominus} \quad (1.247)$$

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}(2) + \tilde{\mu}_{I^-}(1) = \tilde{\mu}_{AgI}^{\ominus} \quad (1.248)$$

y para el potencial de membrana,

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_M &= \frac{1}{F} [(\tilde{\mu}_{AgCl}^{\ominus} - \tilde{\mu}_{Cl^-}(1) - \tilde{\mu}_{Ag^+}(1)) - (\tilde{\mu}_{AgI}^{\ominus} - \tilde{\mu}_{I^-}(2) - \tilde{\mu}_{Ag^+}(2))] \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{AgCl}}{P_{AgI}} \frac{a_{I^-}(2)}{a_{Cl^-}(2)} \end{aligned} \quad (1.249)$$

Para una situación de transición, i.e., cuando las desigualdades (1.244) y (1.245) no son determinantes, entonces, el Potencial de Membrana depende simultáneamente de las Concentraciones de ambos iones. Buck (50) ha hecho una derivación de esta dependencia. Una relación semiempírica que expresa satisfactoriamente esta dependencia es,

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}(2) + (P_{AgCl}/P_{AgI}) a_{I^-}(2)}{a_{Cl^-}(1)} ; \quad (1.250)$$

definiendo ahora,

$$K_{Cl^-, I^-}^{POT} = \frac{P_{AgCl}}{P_{AgI}} \quad (1.251)$$

como el Coeficiente de Selectividad de la Membrana para I^- , con respecto a Cl^- , se tiene,

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}(2) + a_{I^-}(2) K_{Cl^-, I^-}^{POT}}{a_{Cl^-}(1)}$$

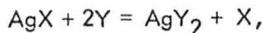
$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{I^-}(2) + a_{Cl^-}(2) K_{I^-, Cl^-}^{POT}}{a_{Cl^-}(1) K_{I^-, Cl^-}^{POT}}$$

(1.252a,b)

donde $K_{I^-, Cl^-}^{POT} = 1 / K_{Cl^-, I^-}^{POT}$ es el Coeficiente de Selectividad para -

Cl^- con respecto a I^- . Las ecuaciones (1.252a, b) se conocen como ecuaciones de Nikolsky (51,52). Cuando alguna de las desigualdades es válida, entonces se dice que el Potencial de Membrana tiene una Respuesta Nernstiana a el Ión cuya actividad está colocada en el miembro izquierdo. Si ésta Respuesta es para un solo Ión, se dice que la Membrana es Específica; si lo es para varios, la Membrana es Selectiva.

Considérese ahora una Membrana de AgX , que separa una solución (2) conteniendo c_x de iones X^- , y c_y de iones AgY_2^- , de una solución (1) con c_x' de iones X^- . En tales condiciones tiene lugar una Reacción de Intercambio.



Con una constante de Equilibrio :

$$K = \frac{c_{AgY_2} c_x}{c_y^2} = \beta_2 (AgY_2) P_{AgX}$$

(1.253)

donde Jaenicke (53) define,

$$\beta_2 (AgY_2) = \frac{c_{AgY_2}}{c_{Ag^+} c_Y^2} \quad (1.254)$$

En éste Proceso de Disolución, las Concentraciones de X y AgY_2 aumentan en la --
Vecindad de la Membrana, en tanto que la de Y disminuye, originándose así el --
Fenómeno de Transporte caracterizado por los Flujos de Masa apropiados, debiendo --
mantenerse un Balance Material con respecto a Y, o sea,

$$J_Y + 2J_{AgY_2} = 0 \quad (1.255)$$

lo mismo que el de carga

$$J_x + J_Y + J_{AgY_2} = 0 \quad (1.256)$$

de donde,

$$J_{AgY_2} = J_x \quad (1.257)$$

Los Flujos Materiales se expresa como el producto de las Constantes de Transporte --
(K_B), por las diferencias de las Concentraciones en el Interior de las soluciones --
(c_B), y en la Vecindad de la Membrana $c_B(0)$, entonces,

$$K_Y [c_Y - c_Y(0)] - 2K_{AgY_2} c_{AgY_2}(0) = 0 \quad (1.258)$$

$$K_{AgY_2} c_{AgY_2}(0) = K_X [c_X(0) - c_X] \quad (1.259)$$

Derivando el valor de $c_x(0)$, queda

$$c_x(0) = c_x + \frac{\kappa_y}{2\kappa_x} c_y = c_x + \frac{1}{2} \left(\frac{D_y}{D_x} \right)^\beta c_y, \quad (1.260)$$

siendo el coeficiente de selectividad,

$$K_{x,y}^{pot} = \frac{1}{2} \left(\frac{D_y}{D_x} \right)^\beta, \quad (1.261)$$

y el potencial de membrana

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_x + \frac{1}{2} \left(\frac{D_y}{D_x} \right)^\beta c_y}{c_x(1)} \quad (1.262)$$

1.6.4.- Potenciales de Donnan y Henderson.

En la acción de una Membrana Electroquímica existen dos casos límite: uno cuando la Membrana es completamente impermeable al menos a una especie iónica contenida en alguna de las fases, el otro es un caso de Unión Líquida, cuando la Membrana permite una Difusión Irrestricada de los dos electrolitos. Como era de esperarse, una Membrana real representa una transición entre éstos dos comportamientos extremos. Resulta conveniente analizarlos para evaluar los Potenciales de Membrana así producidos, y luego estudiar la forma en que se combinan o interactúan. En el primer caso, se habla de un sistema de Donnan (54), y el potencial de éste se conoce como Potencial de Donnan.

Considérese un sistema donde la solución (2) contiene c_2 de NaCl, y la solución (1) contiene una sal sódica de un anión P^- que no puede difundirse a través de la Membrana. (Fig. 1.34).

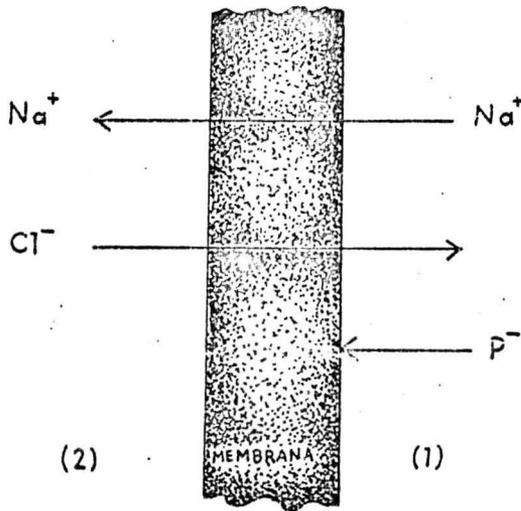


Fig.134.

El sistema no se encuentra en Equilibrio y, en consecuencia, tiene lugar una Difusión de NaCl de (2) a (1), hasta que la concentración en (2) disminuye de c_2 hasta un valor de equilibrio $c_2 - x$. Las Concentraciones de Cl^- en ambos lados de la Membrana no se puede balancear, por que al tiempo que el Cl^- se transfiera de (2) a (1), un número igual de Na^+ lo hace de (1) a (2), formándose así una diferencia de Concentraciones igual y de signo opuesto a la diferencia de Concentraciones de Cl^- . En el Equilibrio, los Potenciales Electroquímicos de los componentes presentes en ambas fases son iguales, i.e.

$$\tilde{\mu}_{\text{Na}^+}(1) = \tilde{\mu}_{\text{Na}^+}(2); \quad \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}(1) = \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}(2). \quad (1.263)$$

Entonces, el Potencial de Donnan para el caso de soluciones diluidas es,

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta\varphi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Na^+}(1)}{c_{Na^+}(2)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Cl^-}(2)}{c_{Cl^-}(1)}, \quad (1.264)$$

de donde,

$$c_{Na^+}(1)c_{Cl^-}(1) = c_{Na^+}(2)c_{Cl^-}(2) \quad (1.265)$$

que es la condición para un Equilibrio de Donnan.

Ahora bien, la ecuación de Planck (55, 56) para los Potenciales de Unión Líquida es,

$$\Delta\varphi_L = \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{F} \int_1^2 \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln c_i, \quad (1.266)$$

cuya solución general es imposible, y se deben hacer ciertas suposiciones relacionadas con la dependencia de las Concentraciones iónicas en la coordenada-x, dentro de la Unión Líquida. Henderson (57, 58) ha propuesto una solución aproximada en la -- que supone que tal dependencia es lineal, o sea que,

$$c_i(x) = c_i(p) + [c_i(q) - c_i(p)] \frac{x}{d}, \quad (1.267)$$

y substituyendo en (1.266) se tiene

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta\varphi_H = -\frac{RT}{F} \int_0^d \frac{\sum_i z_i U_i \{ [c_i(q) - c_i(p)] \frac{x}{d} - c_i(p) \}}{\sum_i z_i^2 U_i \{ [c_i(q) - c_i(p)] \frac{x}{d} - c_i(p) \}} d \ln \{ [c_i(q) - c_i(p)] \frac{x}{d} + c_i(p) \}, \quad (1.268)$$

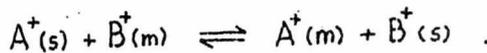
o bien,

$$\Delta\varphi_H = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i U_i [c_i(q) - c_i(p)]}{\sum_i z_i^2 U_i [c_i(q) - c_i(p)]} \ln \frac{\sum_i z_i U_i c_i(q)}{\sum_i z_i^2 U_i c_i(p)} \quad (1.269)$$

donde $d = q - p$, es el espesor de la unión líquida o membrana; la ecuación (1.269), es la expresión del Potencial de Henderson.

1.6.5. Potenciales de Membrana con Difusión Interna.

Considérese una Membrana Compacta de Intercambio Iónico, con una Concentración (\bar{C}_O) de Puntos Aniónicos Activos equivalentes, cada uno portador de una sólida Carga negativa. Se asume que las soluciones en ambos lados de la Membrana contiene especies Catiónicas A^+ y B^+ ; que éstas penetran simultáneamente en la Membrana; y que se asocian con los centros Aniónicos de ésta, formando Contra-Iones. Existe así una Reacción de Intercambio Iónico entre los Iones de la solución y de la Membrana,



(1.270)

Las Actividades de los Cationes en la solución (1) son $a_A(1)$ y $a_B(1)$; en la solución (2), $a_A(2)$ y $a_B(2)$; y sus Concentraciones en la Membrana son C_A y C_B , siendo éstas últimas Funciones de la posición entre las dos Intercaras de la Membrana. En el momento que la Membrana entra en contacto con un electrolito que contenga los Cationes A^+ y B^+ , tiene lugar el Intercambio Iónico en la superficie de la Membrana, formándose así las concentraciones de No Equilibrio en la superficie de la Membrana. Como de cualquier manera, la Difusión dentro de la Membrana es mucho más lenta

que en la solución, se establece rápidamente una Concentración prácticamente uniforme en toda la solución.

En la Intercara de la Membrana, se tiene el Equilibrio Termodinámico para la Reacción de Intercambio como,

$$\tilde{\mu}_A(1) + \tilde{\mu}_B(p) = \tilde{\mu}_B(1) + \tilde{\mu}_A(p) , \quad (1.271)$$

de donde, la Constante de Equilibrio es,

$$K_{BA} = \frac{C_A(p) \alpha_B(1)}{C_B(p) \alpha_A(1)} = e^{\frac{1}{RT} [\tilde{\mu}_A^\theta(s) + \tilde{\mu}_B^\theta(m) - \tilde{\mu}_A^\theta(m) - \tilde{\mu}_B^\theta(s)]} \quad (1.272)$$

y como se tiene que,

$$\tilde{\mu}_A(1) = \tilde{\mu}_A(p) ; \quad \tilde{\mu}_B(1) = \tilde{\mu}_B(p) , \quad (1.273)$$

entonces,

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_D(1) = \varphi(p) - \varphi(1) &= F^{-1} [\tilde{\mu}_A^\theta(s) + \tilde{\mu}_A^\theta(m)] + RTF^{-1} \ln \frac{\alpha_A(1)}{C_A(p)} \\ &= F^{-1} [\tilde{\mu}_B^\theta(s) + \tilde{\mu}_B^\theta(m)] + RTF^{-1} \ln \frac{\alpha_B(1)}{C_B(p)} . \end{aligned} \quad (1.274)$$

La diferencia de las Concentraciones de A+ y B+ en x = p, y x = q, originan un Transporte de Iones, y la formación de un Potencial de Difusión.

El Potencial de Difusión dentro de la Interfase Membrana, se puede expresar como un Potencial de Henderson. Entonces, designando con U_A y U_B las Movilidades --

de los Iones dentro de la Membrana, y asumiendo que los centros Ani ónicos son - inmóviles, el Potencial de Difusión dentro de la Membrana está dado por,

$$\Delta\varphi_H = \varphi(q) - \varphi(p) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(U_A/U_B)C_A(q) + C_B(q)}{(U_A/U_B)C_A(p) + C_B(p)} \quad (1.275)$$

y el Potencial de la Membrana por la suma de los Potenciales de Donnan y Henderson, como,

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_M = \Delta\varphi_D + \Delta\varphi_H &= \frac{RT}{F} \ln \frac{C_A(q)\alpha_A(1)}{C_A(p)\alpha_A(2)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(U_A/U_B)C_A(q) + C_B(q)}{(U_A/U_B)C_A(p) + C_B(p)} \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{(U_A/U_B)K_{BA} \alpha_A(1) + \alpha_B(1)}{(U_A/U_B)K_{BA} \alpha_A(2) + \alpha_B(2)} \quad (1.276) \end{aligned}$$

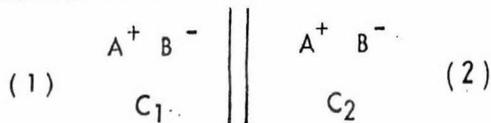
estando el Coeficiente de Selectividad dado por:

$$K_{BA}^{POT} = \frac{U_A}{U_B} K_{BA} \quad (1.277)$$

La ecuación (1.276) es análoga a la de Goldman-Hodgkin-Katz (59, 60, 61, 62, 63).

1.6.6. Membranas Permeoselectivas.

Considérese un sistema donde las soluciones (1) y (2), contienen diferentes Concentraciones del mismo electrolito $A^+ B^-$:



Si la Membrana es permeable a ambas especies iónicas presentes, i.e, A^+ y B^- , - entonces se tiene que, para solucionar diluidas,

$$\Delta\varphi_M = \Delta\varphi_L = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (1.278)$$

Si la Membrana no es permeable al Anión, $t_- = 0$, y se tiene,

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (1.279)$$

que es un Potencial de Donnan sencillo. Si no es permeable al catión, $t_+ = 1$, y entonces,

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (1.280)$$

Michaelis (64, 65), ha caracterizado Casos Intermedios asumiendo que los números de transporte Catiónico y Aniónico dentro de la Membrana, t'_+ y t'_- , tienen valores diferentes que aquellos en el electrolito, t_+ y t_- de ésta manera,

$$\Delta\varphi_M = (t'_+ - t'_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (1.281)$$

La distribución del Potencial Eléctrico dentro de la Membrana en casos Intermedios ha sido caracterizada cualitativamente por Sollner (66), con la ayuda de un modelo de tres regiones en tanto que, en las Intercaras Membrana-solución se forman Potenciales de Intercambio Iónico, en el Interior de la Membrana se establece un Potencial de Unión Líquida *debido a la Difusión de Iones dentro de la Membrana*. Este concepto ha sido expresado contitativamente por Teorell (67), y por Meyer y

Sievers (68, 69). En el caso más simple, el sistema contiene Iones Libres A^+ y B^- , y un Ión Fijo X^+ en una concentración c_x . Las Concentraciones de A^+ y B^- en los bordes de la Membrana, c_+ y c_- , respectivamente, están determinadas por las relaciones,

$$\begin{aligned} c_+(p) c_-(p) &= c_1^2, \\ c_+(q) c_-(q) &= c_2^2; \end{aligned} \quad (1.282)$$

dentro de la Membrana, es válida la situación de Electroneutralidad,

$$c_+ + c_x = c_- \quad (1.283)$$

Sustituyendo (1.283) en (1.282), se obtiene

$$\begin{aligned} c_+(p) &= c_x \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{c_1^2}{c_x^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \right], \\ c_-(p) &= c_x \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{c_1^2}{c_x^2} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \right], \\ & \quad (1.284) \end{aligned}$$

y las expresiones análogas

$$\begin{aligned} c_+(q) &= c_x \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{c_2^2}{c_x^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \right], \\ c_-(q) &= c_x \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{c_2^2}{c_x^2} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \right], \\ & \quad (1.285) \end{aligned}$$

sustituyendo estos valores en la ecuación (1.269) para el potencial de Henderson, -

se tiene,

$$\begin{aligned} \varphi(q) - \varphi(p) &= - \frac{U_+ - U_-}{U_+ + U_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{U_+ c_x \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{c_1^2}{c_x^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \right] + U_- c_x \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{c_1^2}{c_x^2} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \right]}{U_+ c_x \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{c_2^2}{c_x^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \right] + U_- c_x \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{c_2^2}{c_x^2} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \right]} = \\ &= - \frac{U_+ - U_-}{U_+ + U_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{(U_+ + U_-) c_x \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{c_1^2}{c_x^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \right] + U_- c_x}{(U_+ + U_-) c_x \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{c_2^2}{c_x^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \right] + U_- c_x} = \end{aligned}$$

$$= - \frac{U_+ - U_-}{U_+ + U_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{(U_+ + U_-) c_+(q) - U_- c_x}{(U_+ + U_-) c_+(p) - U_- c_x} \quad (1.286)$$

El potencial de membrana está dado por,

$$\begin{aligned} \Delta \varphi_M &= \varphi(2) - \varphi(1) = \varphi(2) - \varphi(q) + \varphi(q) - \varphi(p) + \varphi(p) - \varphi(1) \\ &= \Delta \varphi_D(2) + \varphi(q) - \varphi(p) + \Delta \varphi_D(1), \end{aligned}$$

(1.287)

o sea,

$$\Delta \varphi_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_+(q) c_1}{c_+(p) c_2} - \frac{U_+ - U_-}{U_+ + U_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{(U_+ + U_-) c_+(q) + U_- c_x}{(U_+ + U_-) c_+(p) + U_- c_x}$$

que es una expresión general que incluye términos de Donnan y Henderson.

1.6.7. Bibliografia.

Burke, J.D.

" Cell Biology "

Baltimore, (1970), Williams & Wilkins.

Conn, E.E.; Stumpf, P.K.

" Outlines of Biochemistry "

New York, (1966), John Wiley.

Eisenman, G.; " Theory of Membrane Electrode Potentials: an Examination of the parameters determinen the selectivity of solid and liquid ion exchangers and of neutral ion-sequestering molecules "; en Durst, R.A. (Ed.), " Ion-Selective Electrodes "; Nat. Bur. Stand. (U. S.) Spec. Publ. 314, (November 1969); Washington, D.C., U.S. Government Printing Office.

Hwang, S.- T. ; Kammermeyer, K.

"Membranes in Separation: "

New York, (1975), Wiley-Interscience.

Koryta, J.; " Theory and Applications of Ion-Selective Electrodes",

Anal. Chim. Acta 61, (1972), 329.

Sollner, K.; " The Electrochemistry of Porous Membranes, With Particular Reference to Ion-Exchange Membranes and Their use in Model Studies of Biophysical Interest ", J. Macromol. Sci. - Chem., A3, 1, (1969), 1 - 86.

2. TECNOLOGIA BASICA.

2.1. Materiales Iónicos Selectivos.

2.1.1. Vidrios.

Un Vidrio es un Pseudosólido, o Líquido Superenfriado, formado generalmente por -- óxidos de metales o semimetales de dos clases principales; uno cuyo número de Oxidación es mayor o igual a tres, e.g., Si, Al; y otro con Números de oxidación de uno o dos, e.g., Na, Ca. Tanto el número de constituyentes como su proporción relativa no obedecen a regla alguna, y de ésta manera, con una selección y una dosificación apropiadas es posible preparar vidrios con características especiales. En general, cualquier óxido o mezcla de óxidos que cristalicen en un arreglo espiroidal o cúbico, son susceptibles de un Proceso de Vitriificación, i.e., una Fusión y un Superenfriamiento de manera tal, que, se tenga por resultado un Arreglo Tridimensional Aleatorio.

Si en un arreglo así, estabilizado por Puentes de Oxígeno con Enlaces Iónicos o -- Covalentes, se encuentran semiquilados Iones No firmemente Enlazados, e.g. Na, Li, Be; entonces se tiene lo que se llama un Vidrio de Flujo, que puede originar un Intercambio Iónico al entrar en contacto con una solución electrolítica.

Un Vidrio fué el primer material Iónico Selectivo estudiado y empleado en el conocido Electrodo de Vidrio para determinaciones de pH, por Cremer (2), y Haber y -- Clemenziewicz en 1909 (3), pero no fué sino hasta finales de los veinte cuando se realizaron investigaciones sistemáticas acerca de la relación entre la Respuesta -- del Electrodo y la Composición del Vidrio. Entre éstas investigaciones destacan las de

Hughes (70), McInnes y Dole (71), y Sokolov y Passynsky (72), en base a las cuales se encontró que las composiciones (14,3% Li_2O , 7% BaO , y 68.7% SiO_2), y vidrios de Litio con 1 - 2% mol Cs_2O , y varios % mol de La_2O_3 y CeO_2 , eran las que tenían mejor Respuesta a la Actividad de iones H^+ .

El llamado Error Alcalino del Electrodo de Vidrio se debe básicamente a la Selectividad de la Membrana hacia los Iones Alcalinos, lo que condujo a Lengyel y Blum (73) a la fabricación de Vidrios Selectivos a estos Iones en un amplio margen de pH. La sensibilidad del Vidrio a los Iones Alcalinos depende de la presencia de óxidos de metales trivalentes en éste, si su concentración es mayor de 10% mol, se obtienen Electrodo de Vidrio con una respuesta Nernstiana para concentraciones de Na^+ de 1.0 a 10^{-3} mol dm^{-3} , en un margen de pH de 6 a 10. Esta selectividad ha sido objeto de un estudio sistemático por Eisenman et al. (74,75); en la actualidad existen composiciones de Vidrios que son selectivas para varios Cationes, las cuáles serán discutidas posteriormente con mayor detalle.

2.1.2. Monocristales.

El término Monocristal se aplica a un Cuerpo Sólido Homogeneo con una Estructura Cristalina Uniforme; ésto los diferencia claramente de las sustancias vítreas o cerámicas, así como de otros sólidos compuestos o heterogéneos. Hasta el momento sólo se conoce una sustancia así con propiedades Iónico Selectivas; el cristal de LaF_3 con impurezas (doping) de Eu, altamente selectivo para el ión F^- , descubierto por Frant y Ross (5, 6), y cuyas propiedades han sido estudiadas por Sher, Solomon, Lee y Muller (76). Sin embargo, por un fenómeno similar al que condujo

al desarrollo de los Electrodo de Vidrio sensibles a otros Cationes que el Hidrógeno, Bergveld (77, 78) ha construido unos dispositivos denominados Transistores de Efecto de Campo sensibles a Iones (TECSI, ingl. ISFET) que, aunque no son Electrodo de Tipo alguno, tienen como fase sensible un Monocristal, y su arreglo no difiere en -- gran parte de los recientemente anunciados Electrodo de Estado Sólido Total, que -- habrán de discutirse posteriormente.

2.1.3.- Pastas Homogéneas.

Al discutir (1.5.3) el electrodo de Ag/AgCl , se mencionó su uso como Sensor Selectivo hacia los Iones Cl^- ; el recubrimiento de AgCl constituye un ejemplo de pasta homogénea Iónico Selectiva. Se prefiere el término pasta sobre el de precipitado porque algunas de estas sustancias no son precipitados propiamente dichos, y constituyen más bien un ejemplo de Membrana Porosa con Centros Electroactivos Localizados. En contraposición con los Monocristales discutidos en el párrafo anterior, éstas sustancias bien pueden denominarse Policristales. El término homogéneo, si bien no es estricto, se emplea para diferenciar éstas Membranas de las de precipitado heterogéneo o de Pungor, que se habrán de discutir en otro párrafo. Entre los materiales más importantes de éste tipo, destacan las Membranas de Ag_2S , dado que este compuesto es prácticamente Insoluble y Químicamente Inerte, además de tener una Resistencia Química baja y ser fácilmente preparable en Membranas densas por medio de técnicas convencionales de Empastillamiento a Presión - Ross (79, 80). Tal Membrana es selectiva tanto al Ión Ag^+ como al Sulfuro (ibid.). Otras Membranas de éste tipo son las de Haluros de Plata, mezclados entre sí o con Sulfuros, Cianuros o Tiocianatos de

la misma plata, o de Cobre, Plomo o Cadmio, con selectividades hacia el Anión o el Cation en particular. Tendeloo ha reportado Membranas Iónico Selectivas compuestas por Espatos y Fluorita (81, 82).

2.1.4.- Polímeros.

Entre los materiales poliméricos verdaderamente Iónicos Selectivos se encuentran -- solo las Membranas de Colodión estudiadas por Michaelis (83, 84, 85). Bethe y -- Toropoff (86, 87), Loeb (88, 89, 90), y Sollner (91, 92). Estas Membranas -- son copolímeros del Colodión con Polielectrolitos, y pueden prepararse fácilmente -- con un control de Porosidad reproducible fácilmente con técnicas convencionales -- de Laboratorio, según Sollner (93, 94, 95). Otros Polímeros Electroactivos son las Resinas de Intercambio Iónico; varios estudios se han realizado para preparar Membranas con éstas sustancias, entre los que destacan los de Wylie y Patnode (96), Bose (97), Basu (98), Hale y McCauley (99), Joshi y Surnayarayana (100), Persons (101) y Pungor et al. (102, 103, 104). Estas Membranas son sólo selectivas al -- tipo de Valencia Iónica y no a una especie iónica particular, según el propio -- Pungor (105). Hasta la fecha los intentos por preparar Membranas Iónicas Selectivas con Resinas Intercambiadoras Iónicas han fracasado. No obstante, los Polímeros encuentran gran aplicación en la tecnología de los EMIS como matrices sólidas para -- Materiales Iónicas Selectivos que, de otra manera, difícilmente podrían formar una -- Membrana estable.

2.1.5. Cerámicas.

La composición de los Materiales Cerámicos es similar a la de los Vidrios, aunque su Estructura es algo más compleja, porque incluye la presencia de óxidos compuestos, metales, sulfuros y algunas otras sustancias. Una descripción burda de un Material Cerámico es una Estructura en la cual grupos cristalinos se encuentran adheridos entre sí por medio de un vidrio, según Gilman (106), Marshall et al. (107, 108) prepararon Membranas Cerámicas a partir de Zeolitas y Arcillas, con alta selectividad hacia Iones Alcalinos y Alcalino-Térreos; desafortunadamente su empleo experimental revestía un alto grado de dificultad debido entre otros factores, a su fragilidad y corta vida. Hirata et al. (109, 110) han preparado recientemente Membranas Cerámicas sensibles al $Pb(II)$ y al $Cu(II)$, con propiedades satisfactorias. Ambos tipos de Membrana presentan una gran similitud, tanto estructural como mecánicamente, con las Membranas de Vidrio.

2.1.6.- Materiales Compuestos.

Este tipo de materiales, en rigor, heterogéneos, han encontrado gran aplicación en la preparación de Membranas Iónico Selectivas. En particular, los Electrodoes del tipo Pungor (111, 112, 113, 114) son todos de naturaleza heterogénea; estos Electrodoes son análogos a los policristalinos por cuanto el componente activo es el mismo, i.e., sales de $Ag(I)$, pero en lugar de encontrarse empastillados, se encuentran dispersos en una matriz polimétrica. Otros electrodos de este tipo son los desarrollados por Růžička et al. (115, 116, 117, 118), que emplearon una Matriz de Grafito Hidrofobizado; igualmente, los electrodos de Alambre Recubierto como los descritos "

por Freiser et al. (119, 120), poseen una Membrana de material compuesto.

2.1.7. Soportes Líquidos.

Las Membranas Líquidas con Acción Iónica Selectiva presentan normalmente una mayor selectividad con menor tiempo de respuesta, debido a que las Movilidades Iónicas en una fase Líquida son generalmente mayores que en una fase sólida. El Transporte en éstas Membranas se realiza por dos Mecanismos principales: por medio de Intercambiadores Ionizados o por medio de Agentes Secuestrantes Neutrales, ambos contenidos en la Membrana. Lo anterior significa que no es el propio material de la Membrana el que presenta propiedades Electroactivas. En efecto, la fase líquida de la Membrana debe reunir varias condiciones que, combinadas con las propiedades Iónicas Selectivas, hace prácticamente imposible encontrarlas en una sustancia pura. La Membrana debe ser Insoluble tanto en el medio de prueba como en la solución de referencia interna, presentar una gran estabilidad química en el margen de variación de las condiciones experimentales, baja Presión de Vapor y alta Viscosidad, de manera tal que pueda fijarse en los Poros de una matriz sólida.

Las propiedades de Intercambio requieren de una solubilidad reducida pero efectiva en el medio de prueba, y una gran Movilidad o Difusividad; de esta manera, una Membrana Líquida Iónico Selectiva es en realidad una solución adsorbida o dispersa en una matriz sólida, en la que el soluto puede ser una especie electrolítica o un portador neutral, y el disolvente una sustancia poco volátil y muy viscosa. Este disolvente se conoce como soporte líquido y entre los más frecuentemente empleados están el o-xileno para electrodos de $Ag(I)$ por Rožička et al. (121), el Tolueno en electro-

dos para el ClO_3^- por Grekovich et al. (122), el di - n - Acetilfenilfosfonato -
empleado por Ross (123) para Ca (II), lo mismo que el Tributillfosfato por - -
Shatkay (124), el Eter Difenilo por Pioda et al. (125, 126) para K^+ , el -
p-Nitroetilbenceno para Ba (II) por Levi ns (127), y el 1-Decanol en Electrodo -
para NO_3^- por Cotzee et al. (128, 129).

2.1.8. Intercambiadores Electroactivos.

Como se indicó en el párrafo anterior, la Acción Electroquímica de una Membrana
Líquida depende de la presencia de una de dos especies portadoras presentes en su -
composición, i.e., ya se trate de Intercambiadores Electroactivos o Portadores Neu-
tros.

El propósito de éste párrafo es discutir el primer grupo. Es interesante hacer notar --
que unos y otros no son individualmente selectivos, es decir, no existe un Intercam-
bador o Secuestrante para cada Especie Iónica, si no que es la Membrana en sí, --
i.e., la solución líquida, la que presenta la selectividad. Lo anterior lleva a la --
conclusión que es la composición de la Membrana el parámetro determinante en su --
selectividad.

La mayor parte de los intercambiadores Electroactivos se pueden separar en dos grandes
grupos: Esteres Fosfatados y Aminas Cuaternarias Superiores; otros Intercambiadores inclu-
yen los β -Sulfosustituídos Carboxilatos, y Complejos de metales de transición con --
ligandos que incluyan en su estructura agentes quelatantes del tipo de la Fenantrolina.
Como ya se indicó éstos agentes no son selectivos ' per se ', sino que disueltos en --
un soporte líquido forman una Membrana que es selectiva, un ejemplo de lo anterior

es el caso del Didecilsulfato de Calcio que disuelto en Dioctilfenilfosfonato muestra alta selectividad hacia el Ca(II) , en tanto que disuelto en Decanol produce una Membrana selectiva tanto al Ca(II) como al Mg(II) , sensor que es empleado en determinaciones de dureza en soluciones acuosas.

2.1.9. Portadores Neutros.

En 1964, Moore y Pressman(130) descubrieron que los Antibióticos Macrocíclicos Neutrales inducían la permeación de Iones en Mitocondrias, y poco después Lev y Buzhinsky (131), y Muller y Rudin (132), demostraron Efectos Eléctricos similares de éstos compuestos en Membranas Artificiales de Dos Capas de Fosfolípidos. Los primeros ElectrodoS basados en éste tipo de Moléculas fueron desarrollados por Stefanac y Simons (133). En fechas recientes, Eisenman et al. (134, 135) encontraron que los Poliéteres Cíclicos desarrollados por Pedersen (136) con Estructura análoga aunque simplificada, eran capaces de producir Membranas Selectivas para Cationes. Este tipo de Moléculas carecen de Grupos con Carga Eléctrica Förmal, pero en cambio poseen Anillos de Oxígeno con una Energía derivada de interacciones ión-Dipolo capaz de reemplazar la Capa de Hidratación de ciertos Cationes. De ésta manera, tales Moléculas son capaces de solubilizar cationes en un Solvente Orgánico inmisible en agua.

Entre los Antibióticos Neutrales mencionados destacan los Depsipeptidos como la Valinomicina, aislada de cultivos de 'Streptomyces fulvissimis' en 1955 por Brockman y Schmidt-Kastner (137), preparada por Síntesis Microbiana por MacDonald y Slater

en 1968 (138); y las Macrotetrolidas del tipo de la Nonactina, descubierta por --
Prelog et al (139) en 1962, en cultivos de actinomicetos de la variedad 'Streptomyce
ces'.

2.1.10 Bibliografia.

Cammann, K.

" Das Arbeiten Mit Ionenselektiven Elektroden "

Berlin, (1973), Springer-Verlag.

Covington, A.K. " Heterogeneous Membrane Electrodes ", en Durst, R.A. (Ed.), Op.

Cit.

Hwang, S.-T.; Kammermeyer, K.

" Membranes in Separations "

New York, (1975), Wiley-Interscience.

Koryta, J. " Theory and Applications of Ion-Selective Electrodes " Anal. Chim. --

Acta, 61, (1972), 329.

Pungor, E.; Tóth, K. " Precipitate-Based Ion-Selective Electrodes " Pure Appl. Chem.

34, (1973), 105.

Rechnitz, G.A., " Ion-Selective Electrodes ", Cem. Eng. News, 47, (1963), 146.

Ross, J.W., " Solid-State and Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes ", en Durst,

R.A. (Ed.) Op. cit.

Scientific American (Eds.)

" Materials "

San Francisco (1967), W.H. Freeman.

Sollner, K., " The Electrochemistry of Porous Membranes, with Particular Reference-
to Ion Exchange Membranes and Their Use in Model Studies of Biophysical Interest ",

J. Macromol. Sci.- Chem.; A3, (1969), 1.

Tenygl, J., " Ion-Selective Electrode Analysis ", en T.S. West (Ed), Med. --
Tech. Publ. Co., de Int. Rev. Sci.: Phys. Chem., Ser. One, 12, (1973), 123.

2.2. Selectividad.

2.2.1. Coeficientes de Selectividad.

Cuando se discutió el tema de las Membranas (1.6.), se introdujo (1.251) el concepto de Coeficiente de Selectividad para una Membrana de Estado Sólido en Equilibrio con dos especies iónicas. Este tipo de Coeficiente es común a cualquier Membrana Iónico Selectiva y es una forma de expresar la Interferencia de otras especies iónicas en la Selectividad hacia un Ión particular. Así, el Potencial de Membrana se ve afectado por una serie de Coeficientes de Selectividad en número igual al de especies interferentes. Eisenman et al. (140), encontraron que el Potencial de Membrana en presencia de varios Iones (J) interferentes, estaba dado por la siguiente ecuación empírica:

$$\Delta\varphi_M = \Delta\varphi_0 \pm \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij}^{POT} a_j^{z_i/z_j} \right), \quad (2.1.)$$

donde:

$$K_{ij}^{POT} = \frac{U_j}{U_i} K_{ij} \quad (2.2.)$$

es el Coeficiente de Selectividad del Ión (i) sobre el (j), y K_{ij} es la Constante de Equilibrio de la Reacción de Intercambio. El signo (+) se aplica cuando la Selectividad es hacia un Catión, y el (-) para una especie Aniónica.

En la (Fig. 2.1.) se resumen las relaciones entre el Coeficiente de Selectividad -

con otros parámetros Físicoquímicos para algunos tipos de Membrana, e.g., Solubili-
dades, Movilidades, Constantes de Equilibrio, Coeficientes de Distribución, y Estabi-
lidades Relativas de Complejos.

Tipo de Membrana	K_{JK}^{POT}
Sólida. Con Difusión Interna. Sin Difusión Interna.	P_{AJ} / P_{AK} $U_K K_{JK} / U_J$
Líquido. Con Intercambiadores Cargados. Alta Disociación. Baja Disociación. Baja Movilidad ($\tau \rightarrow 0$) Alta Movilidad ($\tau \rightarrow 1$)	$U_K k_K / (U_J k_J)$ $U_K + U_S / (U_J + U_S) \cdot (k_K / k_J)$ $(U_K / U_J) \cdot (k_K / k_J)$ $U_{KS} K_{KS} / U_{JS}$
Con Portadores Neutrales.	K_K / K_J

Fig. 2.1.

2.2.2. Determinación de los Coeficientes de Selectividad.

En 1957, Eisenman et. Al. (141) propusieron que la selectividad de una Membrana se definiera como la diferencia de sus Potenciales en Soluciones con idénticas Concentraciones de Ión de Interés, contra el de una especie interferente particular, esto es:

$$\frac{RT}{F} \ln K_{JK}^{POT} = \varphi_M(JX, c_o) - \varphi_M(KX, c_o); c_o = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}. \quad (2.3)$$

Posteriormente el mismo Eisenman (142), propuso un método para determinar esa -- selectividad como un Coeficiente, basado en la ecuación anterior, i.e. si se designa con (a_{j1}) y (a_{j2}) , y (a_{k1}) y (a_{k2}) las Actividades del Ión de Interés y el inter-ferente en las soluciones (1) y (2) respectivamente, se tiene

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = \left[\varphi_2' + \frac{RT}{z_j F} \ln(a_{j2} + K_{JK}^{POT} a_{k2}^{z_j/z_k}) \right] - \left[\varphi_1' + \frac{RT}{z_j F} \ln(a_{j1} + K_{JK}^{POT} a_{k1}^{z_j/z_k}) \right], \quad (2.4)$$

o sea que,

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi' + \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_{j2} + K_{JK}^{POT} a_{k2}^{z_j/z_k}}{a_{j1} + K_{JK}^{POT} a_{k1}^{z_j/z_k}} \quad (2.5)$$

Si las soluciones (1) y (2) son tales que cumplan la condición (2.3) i.e., son - soluciones con idénticas concentraciones de (J) y (K), entonces se tiene,

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_j + K_{JK}^{POT} \cdot O}{O + K_{JK}^{POT} a_k} \quad (2.6)$$

si $(a_j) = 1$, entonces,

$$\ln K_{JK}^{POT} = - \frac{z_j F}{RT} \Delta\varphi \quad (2.7)$$

Para otros valores de (a_i), Pungor y Tóth (143, 144) proponen determinar el Coeficiente de Selectividad con base a la variación del Potencial de Membrana con el -- logaritmo de la Actividad del Ion de interes, para varios valores constantes de la Acti- vidad del Ion Interferente. Estas variaciones están compuestas de dos porciones linea- les que se intersecan en el valor $\pm (RT/F) \ln K_{JK}^{POT} a_K$. Lo anterior se ilustra -- en la (Fig. 2.2) para una Membrana de $AgCl$, donde: $J = Cl^-$, y $K = I^-$; la re- gión sombreada corresponde a la de respuesta Nernstiana a (a_{I^-}).

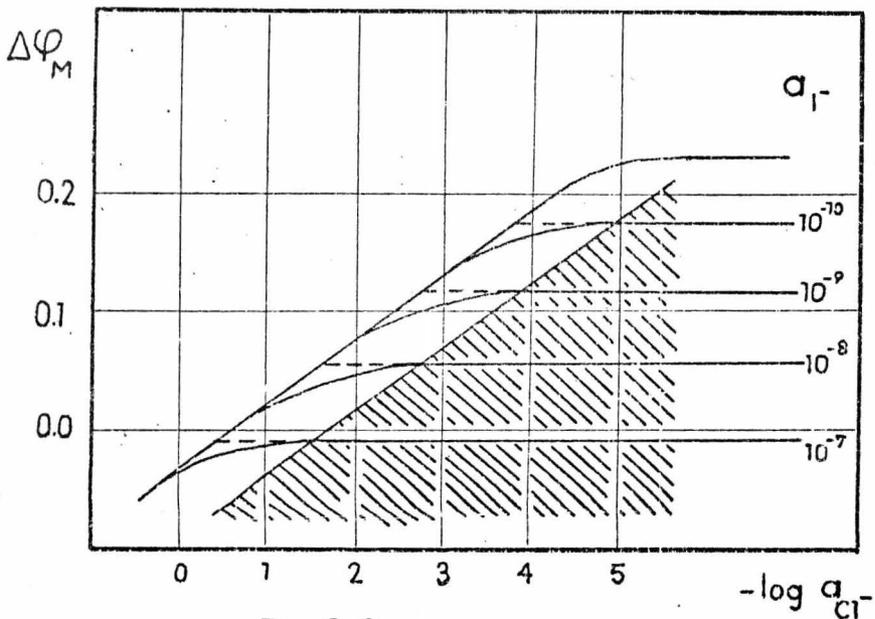


Fig. 2.2.

Rechnitz et al. (145, 146) propone que el Coeficiente de Selectividad se defina -- como el cociente de las Actividades del Ion de Interés y el Interferente, cuando sea -- válida la relación,

$$\Delta\varphi = \varphi(JX) - \varphi(KX) = 0$$

(2.8)

Lo anterior ha sido criticado por Pungor y Tóth porque, en el momento en que la Membrana entra en contacto con el electrolito que contiene ambas especies, tiene lugar la Reacción de Intercambio, con lo cual se producen concentraciones indeterminadas de ambos Iones en la superficie de la Membrana, y tal cociente carece de sentido. La ecuación (1.251) proporciona, por otra parte, una manera de calcular éstos Coeficientes de Selectividad para Membranas del tipo AgX; se pueden comparar así ambos métodos - ya que el de Eisenman es conceptualmente equivalente al de Pungor y Tóth - con respecto al valor calculado por (1.251); lo anterior se muestra en (Fig. 2.3) para membranas de AgBr y AgI.

Membrana	Coefficiente	Calculado	Pungor et al.	Rechnitz et al.
Ag Br	K_{Br^-, Cl^-}^{pot}	4.9×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.0×10^{-2}
Ag I	K_{I^-, Br^-}^{pot}	1.3×10^{-4}	2.0×10^{-4}	4.8×10^{-3}

Fig. 2.3.

2.2.3. Reducción de Interferencias.

Al discutir los Coeficientes de Actividad (1.2.2.), se estableció la relación que guardan éstos con la Fuerza Iónica de la solución, de acuerdo con las Ecuaciones de Debye y Huckel. No resulta entonces extraño que el uso de Amortiguadores o Ajusta

dores de este parámetro reduzcan el efecto de ciertas especies particularmente interferentes contenidas en la muestra. A reserva de discutir estas técnicas posteriormente, baste mencionar entre tales soluciones las llamadas TISAB (Ing. Total Ion Strength - Adjustment Buffer), las ISA (Ing. Ion Strength Adjuster). o en general soluciones $\sim 2.0 \text{ moldm}^{-3}$ de electrolitos apropiados para muestras de diferentes márgenes de pH, e.g., KNO_3 para soluciones ácidas.

En ocasiones es conveniente saturar la muestra con el mismo electrolito que constituye la fase activa de la Membrana con el objeto de precipitar los iones interferentes, -- según Havas (147). El aumento en la Concentración del Ión de Interés por efecto -- del Ión Común es normalmente negligible. Si se desea evitar éste eventual inconveniente, se pueden usar otras técnicas de separación, particularmente por el uso de Resinas Intercambiadoras de tipo Analítico, técnica especialmente difundida. Generalmente, el uso de éstas técnicas sólo se hace necesario cuando una especie interferente en especial para una Membrana dada, se conoce o supone existente en la muestra.

2.2.4. Mecanismo de Respuesta Dinámica.

En la (Fig. 2.1.) se muestra la dependencia de los Coeficientes de Selectividad con respecto a varios parámetros fisicoquímicos para cada tipo de Membrana. Estos parámetros también determinan la Respuesta Dinámica de la Membrana, destacando los Coeficientes de Difusión o sus equivalentes Movilidades, la Constante de Equilibrio de la Reacción de Intercambio, y el espesor de la Capa de Difusión.

Rechnitz et al. (148), y Morf et al. (149), han publicado investigaciones recientes sobre la Respuesta Dinámica de los EMIS, llegando, los segundos a la Conclusión -

de que la dependencia es diferente para las Membranas de Intercambio Iónico y las que contienen portadores neutros; en el primer caso la relación entre Potencial y Tiempo de Respuesta es exponencial, en el segundo caso el potencial - varía con la Raíz Cuadrada del Tiempo, siendo los parámetros determinantes la - Movilidad Iónica y el Coeficiente de Partición como función de la Constante de Equilibrio de la Reacción de Intercambio, respectivamente.

2.2.5. Bibliografía.

Cammann, K.

" Das Arbeiten Mit Ionenselektiven Elektroden "

Berlin, (1973), Springer-Verlag.

Morf, W.E.; Lindner, E.L.; Simon, W., " Theoretical Treatment of the Dynamic -
Response of Ion-Selective Membrane Electrodes ". An. Chem. 47, (1975), 324.

Koryta, J. " Theory and Applications of Ion-Selective Electrodes ",
Anal, Chim, Acta 61, (1972), 329.

Rangarajan, R.; Rechnitz, G.A. " Dinamic Response of Ion-Selective Membrane
Electrodes ", An. Chem. 47, (1975), 324.

Tenygl, J., " Ion-Selective Electrode Analysis ", en West, T.S. (Ed), Med. -
Tech. Publ. Co., de Int. Rev. Sci. : Phys. Chem., Ser. One, 12, (1973), 123.

2.3. Potenciales de Electrodo.

2.3.1. Arreglo Experimental de un EMIS.

Un EMIS consiste de una Membrana que normalmente se encuentra en contacto por uno de sus lados, con una solución que contenga la (s) especie (s) hacia la (s) que presenta selectividad y un Electrodo de Referencia apropiado. Como Ejemplo se tiene el electrodo de LaF_3 , sensible a los iones F^- . (Fig. 2.4)

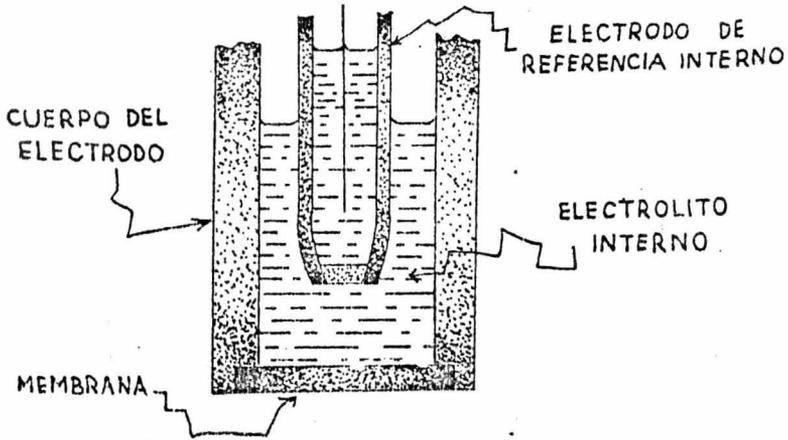
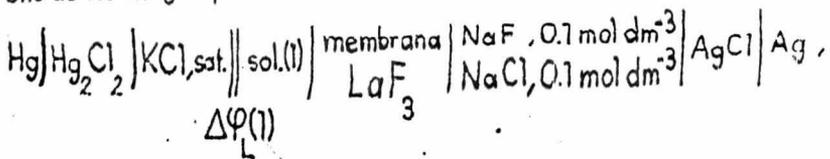


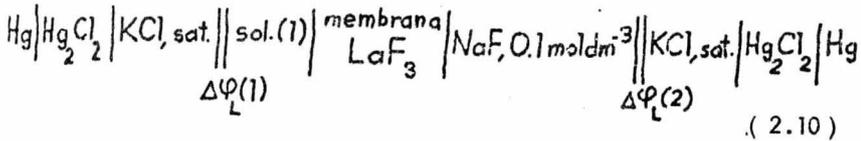
Fig. 2.4.

Uno de los arreglos posibles de éste Electrodo es:



(2.9)

o bien, con un Electrodo de Calomel como referencia



Las E_{MF} de éstas celdas son, respectivamente,

$$E_{MF} (2.9) = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + \Delta\varphi_M + \Delta\varphi_L(1) - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} (\text{KCl, sat.})$$

(2.11)

y

$$E_{MF} (2.10) = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} (\text{KCl, sat.}) + \Delta\varphi_L(2) + \Delta\varphi_M + \Delta\varphi_L(1) - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} (\text{KCl, sat.})$$

(2.12)

Por otra parte, el valor del Potencial de Membrana para éste electrodo ($\Delta\varphi_M$) está dado por la ecuación general (2.5) o sea,

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{F}^-}(2) + K_{\text{F}^-\text{OH}^-}^{\text{POT}} a_{\text{OH}^-}(2)}{a_{\text{F}^-}(1) + K_{\text{F}^-\text{OH}^-}^{\text{POT}} a_{\text{OH}^-}(1)}$$

(2.13)

dado que esta membrana tiene respuesta tanto a F^- como OH^- . De las ecuaciones (2.11) y (2.12), se extrae que para un cambio cualquiera en (1), el valor de E_{MF} depende solamente de los valores relacionados con ésta, i.e., es función de $a_{\text{F}^-}(1) + K_{\text{F}^-\text{OH}^-}^{\text{POT}} a_{\text{OH}^-}(1)$, y de $\Delta\varphi_L(1)$, pero no depende de los valores relacionados con la solución interna del Electrodo (2), o del Electrodo de Referencia Interno. Siendo constante éstos valores y para evitar calcularlos -

separadamente, se incluyen en una sola constante E_0 , particular de cada Electrodo y que se puede determinar por medio de una calibración sencilla referida a una solución externa adecuada, e.g. una solución con un valor de Actividad normal.

Con base en todo lo anterior, se puede definir el Potencial del Electrodo de éste ejemplo como :

$$E_{EMIS} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \left(a_{F^-} + K_{F^-, OH^-}^{POT} a_{OH^-} \right) \quad (2.14)$$

y el Potencial de otros Electrodos por medio de ecuaciones análogas. Se entiende que las Actividades están relacionadas con la solución externa (2). De ésta manera, la facilidad relativa para determinar la Concentración de la especie iónica de interés en una muestra, sólo depende del valor del Coeficiente de Selectividad.

Existen varios, otros posibles arreglos que no incluyen Electrolitos ni Electrodo de Referencia Internos, sino contactos metálicos o Puentes Salinos, entre otros dispositivos. Estos arreglos se discutirán por separado para cada tipo de EMIS en párrafos posteriores.

2.3.2. Intercambiadores Iónicos.

Los Potenciales de Membrana dependen de diferentes parámetros Fisicoquímicos, según el tipo de Membrana que se trate como se vió en (1.6). Por tanto, el Potencial de un EMIS también depende de esos parámetros, debido a que la constante E_0 es particular de cada Electrodo y depende del tipo de Membrana que constituye su fase sensible, según se vió en el párrafo anterior. Dicho sea de otra forma, el Potencial

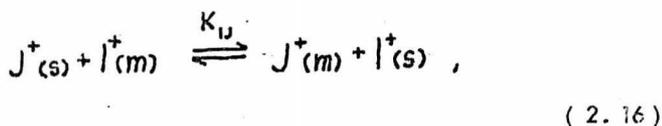
cial de Electrodo es proporcional al Potencial de Membrana.

El propósito de los dos párrafos siguientes, como el del último de ésta sección, es resumir y ampliar las expresiones del Potencial para cada tipo de Membrana. Siendo de particular importancia las membranas de Intercambio Iónica, serán las discutidas fundamentalmente.

El valor de $\Delta\varphi_M$ para el caso de una Membrana Sólida de Intercambio Iónico está dado por:

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{I^+}(2) + K_{I^+,J^+}^{POT} a_{J^+}(2)}{a_{I^+}(1) + K_{I^+,J^+}^{POT} a_{J^+}(1)} ; \quad (2.15)$$

donde el Coeficiente de Selectividad dependen del cociente de las Movilidades -- Iónicas del Ión de Interés (I), y el Interferente (J) en la membrana y de la Constante de Equilibrio de la Reacción de Intercambio entre la solución (s), y la Membrana (m).



por medio de la relación

$$K_{I^+,J^+}^{POT} = \frac{U_{J^+}(m)}{U_{I^+}(m)} K_{IJ} . \quad (2.17)$$

2.3.3. Casos Limitantes.

El Intercambio Iónico se presenta también en las Membranas Líquidas, formados por una fase orgánica no miscible con las soluciones acuosas (1) y (2), que contiene disueltas especies ionizables. La selectividad de éstas Membranas se debe a que

el Catión I^+ es capaz de difundirse libremente en las tres fases, en tanto que el Anión Liposoluble S^- , se encuentra restringido a la fase Membrana. En consecuencia la especie asociada neutra IS se encuentra asimismo constricta en su Movilidad a la propia Membrana, lo cuál excluye la Difusión del Anión Hidrosoluble X^- , presente en las soluciones (1) y (2): (Fig. 2.5)

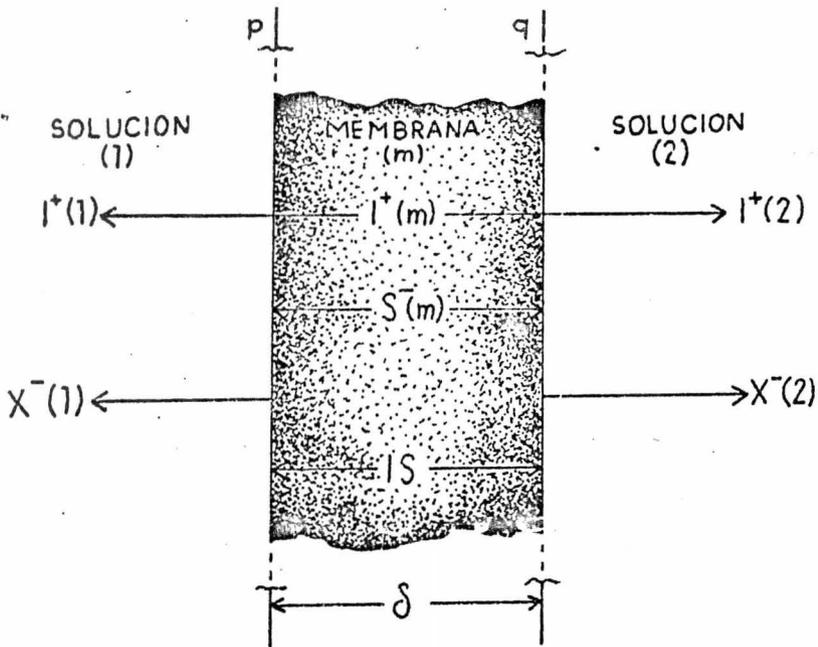


Fig.2.5.

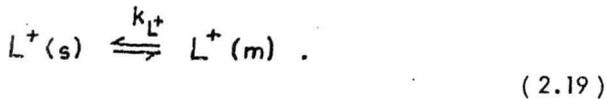
La etapa determinante de la Reacción de Intercambio, y por tanto, del Coeficiente de Selectividad y el Potencial de Membrana, es la formación del par asociado IS . Entonces, para Membranas Líquidas con Intercambiadores Ionizados se presentan dos casos limitantes: el de Disociación Completa o Asociación Despreciable, y el de la

Asociación Fuerte ó Disociación Negligible.

En el primer caso, i.e., de Baja Asociación, el Potencial de Membrana está dado por:

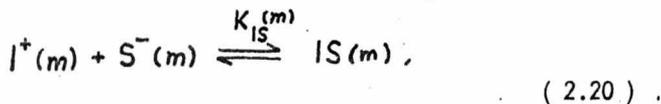
$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{L^+}(1) + \left[\frac{U_{J^+}(m)}{U_{I^+}(m)} \frac{k_{J^+}}{k_{I^+}} \right] a_{J^+}(1)}{a_{L^+}(2) + \left[\frac{U_{J^+}(m)}{U_{I^+}(m)} \frac{k_{J^+}}{k_{I^+}} \right] a_{J^+}(2)} ; \quad (2.18)$$

donde K_L^+ es el Coeficiente de Participación de L^+ entre el Agua y el Disolvente - de la Membrana, i.e.,



Así, en éste caso, la selectividad depende de las Movilidades y los Coeficientes - de Participación de las especies asociadas, lo que significa que es función exclusi- vamente del disolvente y no del intercambiador organofílico particular, ya que se - trata de un caso de Disociación completa.

Para el segundo caso, la Reacción de Asociación es posible debido a la reducida - Constante Dieléctrica del disolvente, entonces ésta tiene lugar dentro de la Mem- brana en la forma



dando origen a la formación de pares neutros IS, que pueden difundirse libremente- en la fase Membrana. Para un sistema así, el valor del potencial de Membrana está dado por:

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{F} \left\{ \tau \ln \frac{\alpha_1(1) + \left[\frac{U_{JS}(m)}{U_{IS}(m)} \right] \alpha_J(1)}{\alpha_1(2) + \left[\frac{U_{JS}(m)}{U_{IS}(m)} \right] \alpha_J(2)} + (1-\tau) \ln \frac{\alpha_1(1) + \left[\frac{(U_J(m) + U_S(m)) K_J}{(U_I(m) + U_S(m)) K_I} \right] \alpha_J(1)}{\alpha_1(2) + \left[\frac{(U_J(m) + U_S(m)) K_J}{(U_I(m) + U_S(m)) K_I} \right] \alpha_J(2)} \right\}; \quad (2.21)$$

que presenta las dos contribuciones logarítmicas de los Potenciales de Membrana para el caso de Intercambiadores Sólidos y Líquidos completamente Disociados, i.e., términos de Donnan y Henderson, respectivamente, gobernadas por el parámetro.

$$\tau = \frac{U_S(m) [U_{JS}(m) K_{JS}(m) - U_{IS}(m) K_{IS}(m)]}{[U_I(m) + U_S(m)] U_{JS}(m) K_{JS}(m) - [U_J(m) + U_S(m)] U_{IS}(m) K_{IS}(m)}; \quad 0 \leq \tau \leq 1. \quad (2.22)$$

La selectividad de éstas membranas sólo depende del intercambiador en la medida -- de su efecto sobre $U_S(m)$; por lo demás esta es función predominante del disolvente, lo que constituye una manera de explicar cuantitativamente lo afirmado en párrafos anteriores, i.e, que es la composición de la Membrana lo que determina su selectividad, y no las propiedades de sus componentes separados.

2.3.4. Escala Convencional de Actividades Iónicas.

Si se desea evitar ambigüedades y dar valores precisos a los Potenciales de Difusión, y si los Electrodo de Referencia han de tener valores reproducibles, entonces debe ser posible determinar precisamente los valores individuales de la Actividad o de sus Coeficientes para una serie de soluciones normales. Como ésto no es posible de realizar con exactitud, entonces se hace necesario el uso de varias aproximaciones o modificaciones en los sistemas de medición.

El caso más sencillo se presenta cuando la solución que se estudia contiene un electrolito indiferente, a cuyas especies componentes el Electrodo no es sensible y que se encuentra en una concentración sustancialmente mayor que las otras especies iónicas presentes en ésta solución (1). En éste caso, los Coeficientes de Actividad de los iones a los que el Electrodo es sensible, e.g., F^- y OH^- , dependen solamente de la Concentración del electrolito indiferente y no de sus propias Concentraciones relativas, lo anterior en la medida que tal Concentración determina la Fuerza Iónica de la solución; el Potencial de Unión Líquida también depende prácticamente de ésta concentración, o sea que,

$$E_{EMIS} = E_o - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{F^-} + \Delta \varphi_L (1) - E_{Hg_2Cl_2/Hg} (KCl, sat.) - \frac{RT}{F} \ln (c_{F^-} + K_{F^-, OH^-}^{POT} \cdot c_{OH^-}), \quad (2.23)$$

donde:

$$K_{F^-, OH^-}^{POT} = \frac{\gamma_{OH^-}}{\gamma_{F^-}} K_{F^-, OH^-}^{POT} \quad (2.24)$$

es el Coeficiente de Selectividad relativo a una cierta Concentración del electrolito indiferente. Los primeros cuatro términos de la ecuación (2.23), son constantes para un valor dado de Concentración del electrolito indiferente, y se pueden calcular como una constante para cada EMIS, análoga a E_o , calibrando con una solución que contenga una concentración de F^- tal que,

$$c_{F^-} \gg K_{F^-, OH^-}^{POT} \cdot c_{OH^-} \quad (2.25)$$

Como resulta obvio, los valores obtenidos de las Concentraciones de éstos Iones, se encuentran sujetos a errores debidos a las variaciones en los Coeficientes de Actividad y los Potenciales de Difusión, dependiendo el problema de los segundos de los valores de los primeros. Los aspectos relacionados con el cálculo de los Coeficientes de Actividad se discutieron en (1.2.2.); aquí se trata sólo de ilustrar una solución parcial de éste problema, propuesta por Bates et al. (150, 151, 152), que se basa en el uso de la Ley Límite de Debye y Huckel para el ión (Cl^-) , en la forma,

$$-\log(\gamma_{Cl^-})^{\theta} = \frac{0.512 I^{1/2}}{1 + 1.5 I^{1/2}} \quad (2.26)$$

de ésta manera se pueden calcular Coeficientes de Actividad iónica de individuales para Cationes a partir de los valores experimentales de los Coeficientes de Actividad Media de sus Cloruros, o sea,

$$\gamma_{+} = \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{Cl^-}} \right)^{1/2} = \gamma_{\pm} \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{Cl^-}} \right)^{1/2} \quad (2.27)$$

En éste caso, el valor del Coeficiente de Actividad para el ión Cl^- dado por (1.26) es el valor arbitrario, similar al del Potencial del Electrodo de Hidrógeno. Cuando éste método no es aplicable, o cuando los valores resultantes de la aplicación de él -

son de dudosa relevancia, entonces se puede recurrir al uso de las formas ampliadas -- de la ecuación de Debye y Huckel, a la ecuación de Robinson y Stokes, o los valores de Kielland, recursos todos discutidos en (1.2.2.).

2.3.5. Ecuaciones del Potencial de Membrana a Corriente Nula.

En párrafos anteriores --(2.2.1., 2.3.2., 1.6.3-6.) se discutieron varios aspectos-- relativos a los factores que determinan el Potencial de Membrana y el Coeficiente -- de Selectividad.

El material relacionado hasta aquí incluido proviene mayormente del trabajo de Eisenman et al., que ha sido aplicado y ampliado por otros ya mencionados, principalmente-- por Pungor et al., éstos trabajos se encuentran comprendidos en una monografía reciente editada por el propio Eisenman (153). Es importante hacer notar dos caracte-- rísticas principales de éstos resultados; en primero lugar, varias asunciones no siempre justificadas o generalizables, entre las que destaca la Condición Estacionaria -- " Steady- State " del Potencial de Difusión a través de toda la Membrana, que se refleja en valores constantes de las Movilidades Iónicas en la misma que se ven afectados por Fenómenos de Convección, generalmente presentes pero que en este análisis-- no se incluyen; en segundo lugar, estos valores se refieren al caso particular en el -- que no existe una Reacción de Electrodo neta, lo que hace factible el uso extendido de la ecuación de Nernst en varias de sus formulaciones, i.e., no existe una Corrien-- te Neta de Reacción o Externa, por lo cual se debe especificar que se trata de Potenciales de Membrana a Corriente Nula.

Cuando se trata de Membranas que intervengan en sistemas en los que se presenta una Corriente Eléctrica Neta Introducida, Generada o Aplicada, e.g., Electrodialisis, Electrosorción, Intercambio Iónico Continuo, Electroforésis a Flujo Forzado ó Electro-ósmosis, los valores de sus Potenciales difieren de los presentados en el contexto de éste trabajo; una discusión ilustrativa sobre éste teme se puede encontrar en la monografía de Hwang y Kammermeyer (47), citada anteriormente.

2.3.6. Bibliografã.

Bates, R.G. (ed.)

" Determination of pH "

New York, (1973), Wiley - Interscience.

Ibid, Alfenaar, M. " Activity Standards for Ion-Selective Electrodes", en Durst, --
R.A., (Ed.), op. cit.

Eisenman, G., " Theory of Membrane Electrode Potentials: An Examination of the
Parameters Determining the Selectivity of Solid and Liquid Ion Exchangers and of --
Ion-Sequestering Molecules", en Durst, R.A., (Ed.), op. cit.

Koryta, J., " Theory and Applications of Ion-Selective Electrodes ", Anal. Chim. ---
Acta, 61, (1972), 329.

Sandblom, J., Eisenman, G., Walker, J.L. " Electrical Phenomena Associated with
the Transport of Ions and Ion Pairs in Liquid Ion-Exchange Membranes,
I. Zero Current Properties ", J. Phys. Chem., 71, (1967), 3362.

2.4. Clasificación y Construcción de los EMIS.

2.4.1. Electrodo de Membrana Sólida Homogénea.

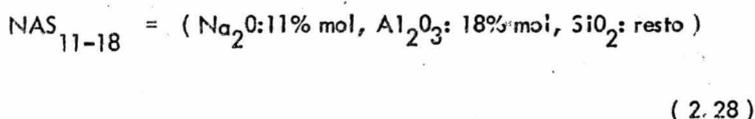
A éste tipo de electrodos corresponden los Electrodo de Vidrio, Monocristal, y pasta homogénea o Policristal. Su arreglo experimental es similar al del Electrodo de Vidrio comúnmente empleado para determinaciones de pH, o sea que incluye internamente un electrolito y un Electrodo de Referencia, normalmente de Ag/AgCl ó de Calomel. Con éstos es posible hacer determinaciones directas de Iones metálicos -Alcalinos, Alcalinotérreos, y de Transición-, Boro, Halógenos, Cianoidiones, y Amonio principalmente; el empleo de técnicas indirectas incrementa el número de terminaciones al doble por lo menos.

2.4.1.1. Electrodo de Vidrio.

En (2.1.1) se discutió sobre cómo el electrodo de Vidrio sensible al pH fué el primer EMIS propiamente dicho, y cómo el Error Alcalino condujo, por una parte, al desarrollo de Vidrios más selectivos al H^+ , y por otra, al de Membranas Vitreas sensibles a Iones Alcalinos. Sobre el tema de los Electrodo de Vidrio para determinaciones de pH, existe un gran número de referencias clásicas y monografías especialmente dedicadas, e.g., refs. (4), (75), (150), por lo que no se insistirá más sobre éstos en el presente trabajo. No obstante, gran parte de la tecnología relacionada con los Electrodo de Vidrio sensibles a otros Cationes que el H^+ , descansa sobre la amplia base del desarrollo de aquél.

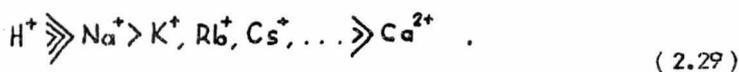
El propósito de este inciso entonces, se reduce a la discusión breve de los EMIS de vidrio sensibles a Cationes, excluyendo el H^+ y con énfasis al Na^+ .

Un Vidrio es un Líquido Superenfriado constituido por un Arreglo Tridimensional Aleatorio de varios óxidos de metales y metaloides, en una proporción variable. En la Tecnología de éstos materiales se acostumbra representar sus formulaciones por medio de un símbolo especial, que se ilustrará para una de las Membranas selectivas más comunes, ésta es:

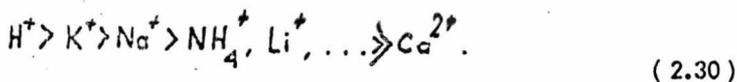


Como se nota inmediatamente, las siglas se refieren a la mayúscula del símbolo químico del elemento cuyo óxido entra en la formulación, en tanto que los suíndices separados por guiones indican la proporción relativa de éstos óxidos en el vidrio, expresada como %mol.

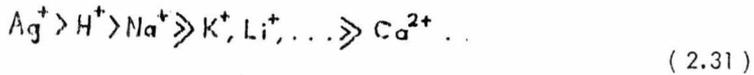
La mayoría de los vidrios selectivos son vidrios al Sodio ó al Litio, y se pueden clasificar en tres grandes grupos según Rechnitz (154), éstos son: electrodos para pH con una selectividad en el orden,



Un segundo grupo está compuesto por electrodos sensibles a Cationes en general, con un orden de selectividades como el siguiente:



El tercer grupo lo integran EMIS sensibles al Na^+ , con el siguiente orden de selectividad:



Los EMIS de vidrio presentan coeficientes de selectividad muy variables debido al -- elevado número de cationes a los que son selectivos, los valores oscilan entre 3 y 10^5 , para varios pares de cationes y formulaciones individuales. (Fig. 2.6)

TIPO DE ELECTRODO	FASE ACTIVA	K_{ij}^{POT}	cf.
pNa	NAS ₁₁₋₁₈	$\text{Ag}^+, \text{Na}^+ \approx 10^3$	(155)
	NAS _{10,6-10}	$\text{Na}^+, (\text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Cs}^+, \text{TI}^+) \approx 10^3$	(156, 157)
	LAS _{26.2-12.4}	$(\text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Cs}^+, \text{TI}^+), (\text{Rb}^+, \text{NH}_4^+) \approx 3 \cdot 10^3$	(158)
	LAS _{10.4-22.6}	$\text{Na}^+, \text{K}^+ \approx 10^5$	(159)
	LAB65 ₁₁₋₁₂₋₆₋₂	$\text{Na}^+, \text{K}^+ \approx 10^4$	(160)
pCat	NAS ₂₇₋₄	$\text{K}^+, \text{Na}^+ \approx 10$	(161)
	KABS ₂₀₋₅₋₉	$\text{K}^+, \text{NH}_4^+ \approx 30$	(162)
	KAS ₂₀₋₅	$\text{K}^+, \text{Rb}^+ \approx 50$	(163)
		$\text{Rb}^+, (\text{Li}^+, \text{Cs}^+) \approx 10^2$	(164)
	NAS _{28.8-19.1}	$\text{Ag}^+, \text{H}^+ \approx 10^6$	(165, 166)
LAS ₁₅₋₂₅	$\text{Li}^+, \text{Na}^+ \approx 3; \text{Li}^+, \text{K}^+ \approx 10^3$	(167-9)	

Fig. 2.6.

Entre las características más importantes de éstos electrodos, se deben hacer notar la marcada influencia del pH en la selectividad, inconveniente que se vé compensado-

por su operabilidad en el más amplio márgen de temperatura; la sensibilidad ordinariamente abarca desde 1.0 hasta 10^{-6} mol dm^{-3} , y el electrodo de referencia comunmente empleado es el de Ag/AgCl, variando el electrolito interno de NH_4NO_3 1.0 mol dm^{-3} para pNa, a $\text{LiCl}_3 \text{C}_2 \text{O}_2$ en la misma concentración para EMIS del tipo pCat, aunque se pueden utilizar otros EMIS, de vidrio ó de otro tipo en determinaciones especiales, e.g., de aquellos cationes para los que una Membrana Vitrea dada presenta una diferencia de selectividades no muy amplia. Por otra parte, los EMIS de Vidrio son los más viables para miniaturización y se pueden hacer determinaciones en muestras de un tamaño que llega a 1.0 mm^3 , ó bien en el interior de tejidos por medio de un arreglo que incluye aguja hipodérmica muy delgadas, dentro de las cuales se encuentra el minielectrodo, como se discutirá posteriormente.

En su arreglo experimental, los EMIS de vidrio son muy parecidos al conocido electrodo para pH, con ciertas variaciones especiales que incluyen la común forma de ampolla, que es una de las más usadas en minielectrodos (Fig. 2.7a, b, c, d) formas cónicas (Fig. 2.7e), planas (Fig. 2.7f), convexas (Fig. 2.7g), y adaptaciones para mediciones en celdas de flujo (Fig. 2.7h), o para determinaciones en micromuestras (Fig. 2.7i).

El comportamiento típico de la selectividad de un EMIS de vidrio del tipo pCat, en la forma de la relación entre la E_{MF} medida entre el EMIS y al Electrodo de Referencia, contra varias Concentraciones de Cationes para los que tiene respuesta, se ilustra en la (Fig. 2.8).

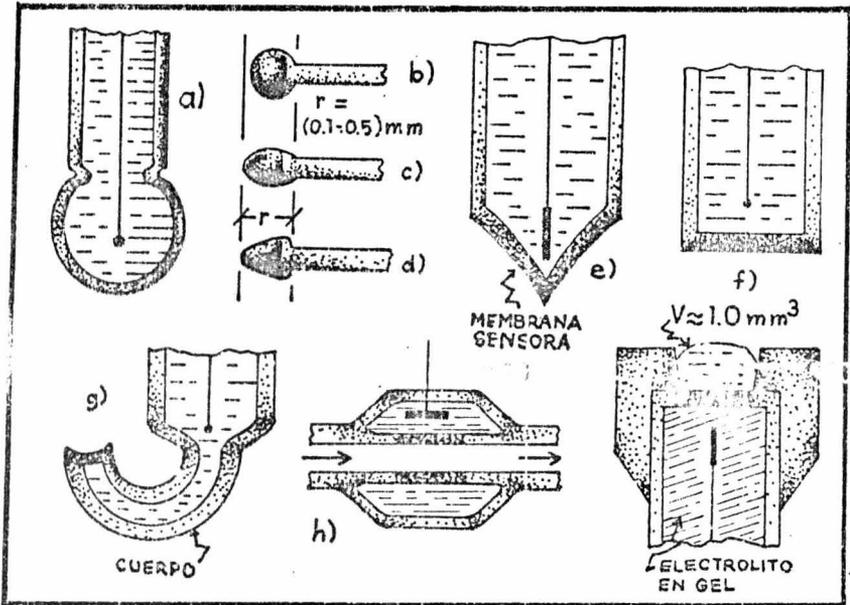


Fig. 2.7.

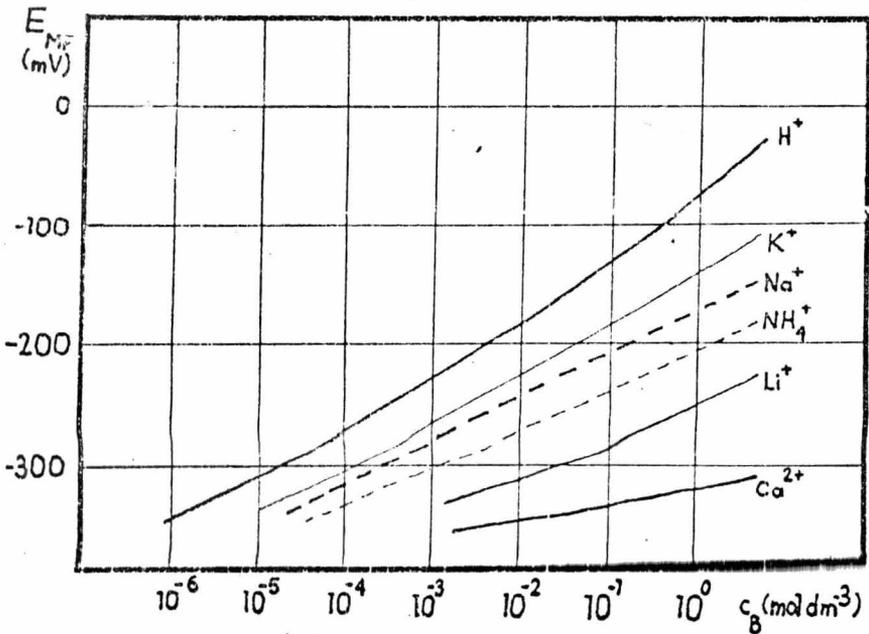


Fig. 2.8.

El potencial de éstos EMIS está dado por:

$$E_{EMIS} = E_o + \frac{RT}{F} \ln(a_{I^+} + \sum_{J^+} K_{I^+, J^+}^{pot} a_{J^+}^{1/2}), \quad (2.32)$$

que en la mayoría de los casos se puede reducir por calibraciones y sustitución de valores a 25°C, a las relaciones.

$$E_{EMIS} (25^\circ C) = E_o (25^\circ C) + 0.059 \log a_{I^+} (25^\circ C); (V), \quad (2.33)$$

ó

$$E_{EMIS} (25^\circ C) = E_o (25^\circ C) - 0.059 pI^+; (V). \quad (2.34)$$

Es común en este tipo de EMIS el recubrirlos con una película de enzimas para efectuar determinaciones de aminoácidos (170-2), urea (173-5), y glutamina (176-9), --- principalmente.

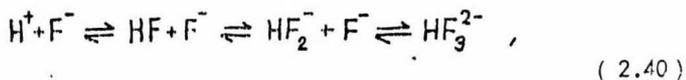
2.4.1.2. Electrodo de Monocristal.

El término Monocristal en el contexto de su Acción Iónica Selectiva se discutió en -- (2.1.2), donde se mencionó que el cristal de LaF_3 dopado con $Eu(II)$, era el úni-co material Monocristalino efectivamente Iónico Selectivo conocido. Esto es cierto - si se considera desde el punto de vista de su aplicabilidad comercial, lo cual implica una serie de cualidades que no poseen otros materiales análogos propuestos, e.g., -- características operativas que incluyen *estabilidad química y resistencia mecánica*. Entre otros materiales Monocristalinos mencionados en la literatura se encuentran los

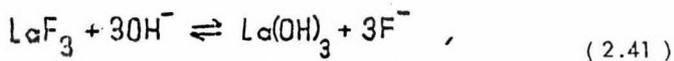
obtenidos por siembra de cristal en soluciones sobresaturadas, sobre todo de AgCl y AgBr, selectivos al Halogenuro y al metal y que serán discutidos en un inciso posterior; también se encuentran Monocristales análogos al de LaF₃ que se han utilizado como substitutos de éste, pero sin mostrar ventajas claras, como el de BiF₃ propuesto por Franč (180), ó los de NdF₃ y SmF₃ estudiados por Anfält y Jagner (181) todos ellos selectivos hacia el F⁻. Por lo anterior, el presente inciso estará dedicado a una ampliación de lo expuesto en (2.1.2.), (2.3.1.) y (2.3.4.) sobre el EMIS de LaF₃ selectivo hacia el Fluoruro.

Algunos arreglos experimentales de éste Electrodo se ilustraron en (2.3.1.), donde también se mencionaron las formas de dependencia de su Potencial, y se dijo que la principal interferencia era debida al OH⁻.

En realidad, ésta es una forma particular de la influencia que tiene el pH sobre la Respuesta del Electrodo, debido a que para valores de éste menores de ~ 5 , la captación de F⁻ por las reacciones.



altera la determinación al disminuir la Concentración Libre del F⁻ en la muestra, en tanto que para valores de pH superiores a ~ 11 , la reacción,



en la superficie de la Membrana, de acuerdo con Butler (182), también altera la --

determinación por un exceso de F^- libre en la región cercana a la misma superficie de la membrana. (Fig. 2.9).

Esta influencia se minimiza con el empleo de Ajustadores de Fuerza Iónica como los mencionados en (2.2.4), algunos de los cuales contienen quelatantes que enmascaran otro tipo de especies interferentes, como aquellas que forman complejos estables con el F^- reduciendo así su Concentración Libre, e.g., Al (III), Fe(III), Ce(IV), Th(IV) y Be (II), y que son soluciones que en general mantienen el pH de la muestra en un valor de $\sim 5-5.5$, que es óptimo para la operación de éste EMIS. El uso general de los Ajustadores de Fuerza Iónica, así como algunas de sus formulaciones se incluirán en un párrafo posterior.

El potencial del EMIS de LaF_3 está dado por,

$$E_{EMIS} = E_o + \frac{RT}{F} \ln (a_{F^-} + \sum_K K_{F,K}^{POT} a_K^{1/2}), \quad (2.42)$$

que debido a la elevada selectividad de la Membrana se reduce a,

$$E_{EMIS}(25^\circ C) = E_o(25^\circ C) + 0.059 \log a_{F^-}; \quad (V). \quad (2.43)$$

Si la solución se encuentra compensada por la adición de cristales de LaF_3 , entonces la actividad del Fluoruro en la superficie del Electrodo en una solución que contiene $La(III)$, está determinada por la solubilidad del LaF_3 , i.e.,

$$P_{LaF_3} = a_{La(III)} \cdot a_{F^-}^3 \quad (2.44)$$

y el Potencial del Electrodo toma la forma,

$$E_{\text{EMIS}}(25^{\circ}\text{C}) = E_0(25^{\circ}\text{C}) + 0.019 \log a_{\text{La(III)}} \quad (2.45)$$

La Acción Iónica Selectiva de la Membrana de LaF_3 se basa en su estructura cristalina, que es hexagonal. Esto origina a que el arreglo cristalino neto tenga la forma de una sucesión de capas de LaF_2^{2+} , y F^- , y que de ésta manera el Fluoruro sea relativamente móvil dentro de la estructura cristalina en cuestión; el Monocristal de LaF_3 se puede considerar entonces como una especie de Electrolito Sólido con una baja Resistencia Eléctrica, la cual se logra aún abatir por medio de un dopaje con Eu(II) . La curva de calibración de un EMIS de LaF_3 con varias soluciones que poseen valores normalizados de a_{F^-} , tiene la forma general que se muestra en la (Fig. 2.10).

Como se puede observar, la sensibilidad del Electrodo oscila entre los límites 10^0 y $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ de F^- . La exposición ó el trabajo prolongado en soluciones alcalinas o que contengan especies que formen Complejos Fuertes con el Fluoruro o el La(III) , origina que el Potencial del Electrodo muestre una caída originada por la formación de una película mixta de sales de F^- y otros Aniones con el La(III) . Esto se puede corregir reacondicionando la Membrana por medio de Inmersiones prolongadas en Amortiguadores o soluciones patrón de F^- , aún cuando resulte necesario repulir la superficie de la Membrana en casos de ataque severo.

La exactitud en la determinación se ve incrementada si el Electrodo de Referencia es el mismo que el empleado internamente en el EMIS, con el objeto de igualar los --

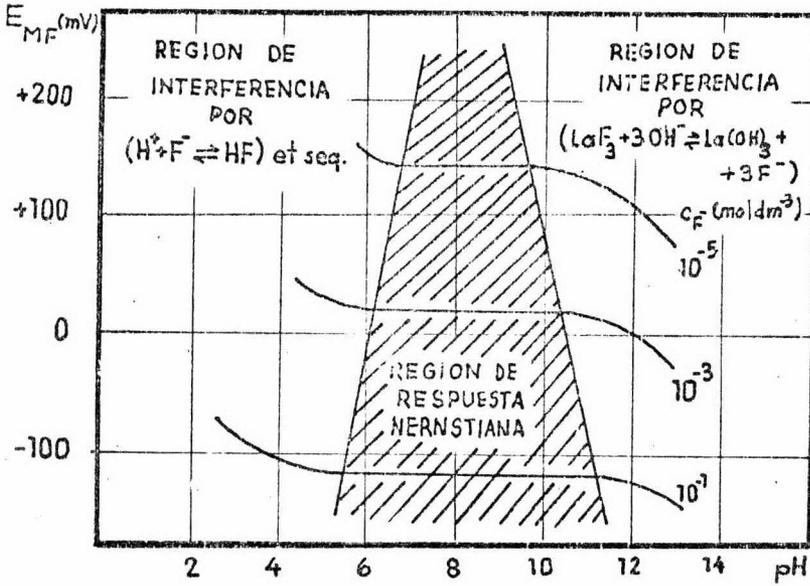


Fig.2.9.

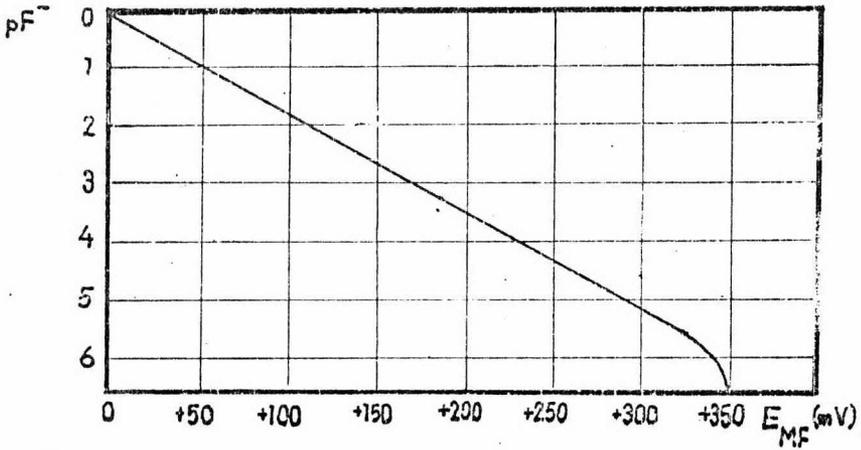


Fig.2.10.

Potenciales de Unión en ambos Electrodo, e.g., si la celda completa es como la -
ilustrada en (2.9.), en que ambos electrodos incluyen el medio elemento de Ag/AgCl.

2.4.1.3. Electrodo de Haluro de Plata.

Este tipo de EMIS tienen como fase activa una Membrana de AgX con una estructura Mono o Policristalina. Con éstos es posible hacer determinaciones tanto del Ag(I) -- como el Halogenuro que se trate, e.g., Cl^- , Br^- ó I^- . Se han logrado producir -- Monocristales de AgCl y AgBr ya sea por medio de Fusión según fué propuesto por - Kolthoff y Sanders (183), ó a partir de un cristal de siembra como se mencionó en el inciso anterior y que es el tipo que fabrica CRYTUR (184), aunque resultan más prácticas los policristales --incluso de AgI-- preparados por empastillamiento, según - el método propuesto por Ross (79, 80.)

Este tipo de Electrodo presentan varios inconvenientes. Por una parte la selectividad de la membrana hacia el Ag(I) depende de la presencia de Halogenuros en la - muestra, en un margen muy bajo de Concentraciones, que si se rebasa origina un envenenamiento de la Membrana por un mecanismo similar al que provocan el OH^- y los quelotantes del La(III) en el EMIS de LaF_3 . El mismo efecto es provocado por la presencia del S^{2-} en cualquier Concentración. Por otra parte, los Haluros de Plata son fotosensibles y las Membranas producidas con éstas sustancias presentan un Potencial Fotoeléctrico que además de variar el Potencial del Electrodo, origina el -- degradamiento paulatino de su superficie, por lo que --como en el caso del envenenamiento-- se tiene que recurrir periódicamente a un pulimento mecánico. Otra --

desventaja estriba en que éstos haluros presentan una Resistencia algo elevada a Temperatura ambiente, sobre todo en el caso del AgCl , y que ciertos medios especialmente reductores los solubilizan sin mayor dificultad.

No obstante lo anterior, las propiedades de intercambio de éste tipo de Membranas hacen que su selectividad sea bastante buena. Las características Mecánicas y Químicas de las Membranas de AgX dejan que desear, según se ha visto, pero se pueden mejorar grandemente cuando se incluye Ag_2S en su formulación, o bien en el caso de membranas heterogéneas en las que los Haluros se encuentran dispersos en una matriz polimérica o de varias formas de Grafito Hidrofobizado. Estos tipos de EMIS son el tema de los próximos incisos y todo el material relacionado es aplicable a los aquí tratados, razón por la cual no se incluirán.

2.4.1.4. Electrodo de Sulfuro de Plata.

Las propiedades Fisicoquímicas del Ag_2S lo hacen un material particularmente adecuado para la Preparación de Membranas selectivas tanto al Ag(I) , como al S^{2-} , según se indicó en (2.1.3.), Entre éstas propiedades destacan los valores bajos de su Resistencia Eléctrica y su Solubilidad ($P_{\text{Ag}_2\text{S}} = 10^{-51}$), y la facilidad que presenta para ser empastillado para formar Membranas densas, rígidas y fuertes; además de ser muy resistente a la acción de oxidantes y reductores fuertes y de equilibrarse rápidamente con la solución. El EMIS de Ag_2S reacciona al cambio en Ag(I) , de acuerdo con la ecuación

$$E_{EMIS} = E_o + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag(I)}, \quad (2.46)$$

donde el valor de $a_{Ag(I)}$ está dado por el de la solubilidad del Ag_2S en la forma,

$$a_{Ag(I)} = \left(\frac{P_{Ag_2S}}{a_{S^{2-}}} \right)^{1/2}, \quad (2.47)$$

por lo que al sustituir (2.47) en (2.46) se tiene, a $25^\circ C$,

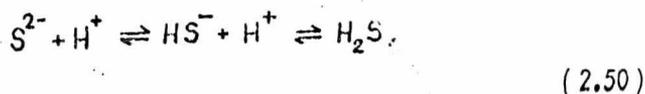
$$E_{EMIS}(25^\circ C) = E_o(25^\circ C) - 0.029 \log a_{S^{2-}}, \quad (2.48)$$

o bien,

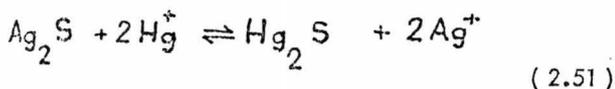
$$E_{EMIS}(25^\circ C) = E_o(25^\circ C) + 0.029 pS^{2-}. \quad (2.49)$$

Su sensibilidad abarca desde soluciones saturadas hasta Concentraciones tan bajas -- como $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$, que cuando la determinación incluye la acción de quelatantes que impidan la adsorción en las paredes del recipiente, llega a $10^{-17} \text{ mol dm}^{-3}$, lo que equivale a unas dos o tres decenas de Iones en un dm^3 de solución.

Un exceso de $Ag(I)$ en la solución interfiere por efecto del Ión Común. Si la solución es muy ácida, la concentración libre de S^{2-} disminuye por las reacciones.



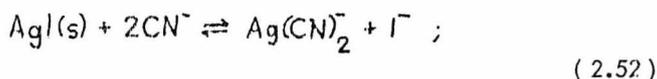
en tanto que la presencia de $Hg(I)$ envenena la superficie de la Membrana al formar una película mixta debida a la reacción,



Según se mencionó en (2.1.3) y (2.4.1.3), el Ag_2S puede formar Membranas Policristalinas mixtas con Haluros y Tiocianatos de Ag(I) , y con Sulfuros de metales divalentes como Pb , Cu y Cd .

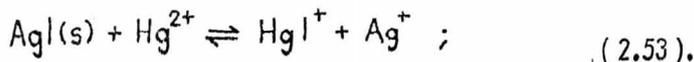
En ambos casos el Ag_2S se comporta como una Matriz Inerte y la Membrana sólo tiene respuesta a la presencia en la solución de las especies componentes de la fase activa.

En el primer caso, la presencia del Ag_2S proporciona a la Membrana las mismas cualidades que poseen en estado puro, además de reducir grandemente el Efecto Fotoeléctrico. Si el Haluro es I^- , entonces, debido a la reacción,



el Electrodo tiene Respuesta Nernstiana al CN^- , determinándose el Potencial por medio de la Solubilidad del AgI , de manera análoga a (2.47), Esto método tiene el inconveniente de que la Membrana se va disolviendo gradualmente, lo que reduce su vida útil.

De una manera similar se pueden hacer determinaciones de Hg(II) , por medio de la reacción,



siendo el ataque a la superficie de la Membrana menos drástico que en el caso anterior, con lo cual el Electrodo se puede mantener en buen estado por medio de pulimentos -

periódicos como los ya mencionados. Con este método se pueden efectuar determinaciones de Hg(II) en concentraciones hasta de $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

La Respuesta hacia los Halogenuros o el Tiocinato se debe a una reacción análoga -- a la del caso del S^{2-} , o sea,



quedando el Potencial del Electrodo determinado por (2.47), y teniendo en cuenta la Solubilidad del AgAn ,

$$P_{\text{AgAn}} = a_{\text{Ag}(I)} a_{\text{An}^-}, \quad (2.55)$$

se tiene a 25°C ,

$$E_{\text{EMIS}}(25^\circ \text{C}) = E_0(25^\circ \text{C}) - 0.059 \log a_{\text{An}^-}, \quad (2.56)$$

o bien,

$$E_{\text{EMIS}}(25^\circ \text{C}) = E_0(25^\circ \text{C}) + 0.059 p_{\text{An}^-}; \quad (2.57)$$

en todo lo anterior, $\text{An}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^- \text{ ó } \text{SCN}^-$.

En el segundo caso, cuando la Membrana está compuesta de Ag_2S y MS , siendo $\text{M} = \text{Pb}, \text{Cu} \text{ ó } \text{Cd}$, el Electrodo tiene Respuesta al valor de $a_{\text{Ag}(I)}$, que se vé afectada -- por $a_{S^{2-}}$, la cuál a su vez depende de $a_{\text{M}(II)}$, por las Solubilidades respectivas de los dos sulfuros, o sea que,

$$P_{Ag_2S} = a_{Ag(I)}^2 a_{S^{2-}} \quad (2.58)$$

y

$$P_{MS} = a_{M(II)} a_{S^{2-}} \quad (2.59)$$

de donde,

$$a_{Ag(I)} = \left(\frac{P_{Ag_2S}}{P_{MS}} a_{M(II)} \right)^{1/2} \quad (2.60)$$

sustituyendo éste valor en (2.47), se tiene,

$$E_{EMIS} = E_o + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag(I)} = E_o + \frac{2.3RT}{2F} \log \left(\frac{P_{Ag_2S}}{P_{MS}} a_{M(II)} \right), \quad (2.61)$$

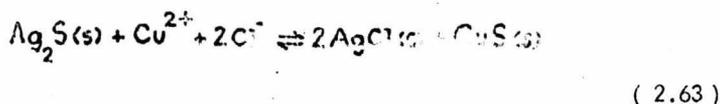
y a 25°C,

$$E_{EMIS}(25^\circ C) = E_o(25^\circ C) + 0.029 \log \left(\frac{P_{Ag_2S}}{P_{MS}} a_{M(II)} \right). \quad (2.62)$$

La sensibilidad de éste tipo de EMIS abarca desde 10^0 hasta 10^{-7} mol dm^{-3} de $M(II)$, siendo el límite menor considerablemente abatido cuando la determinación -- implica un equilibrio complejo; las selectividades por su parte, son bastante amplias

para cada par de iones considerados y varían de $400 \cdot 10^7$.

Una interferencia importante se presenta en el caso de un EMIS de Ag_2S/CuS , cuando la solución contiene simultáneamente $Cu(II)$ y Cl^- , entonces se lleva a cabo la reacción,



y la Membrana pierde selectividad hacia el $Cu(II)$, al tiempo que la obtiene -- hacia el Cl^- . Algunas características de varios de los más importantes EMIS del tipo discutido aquí se muestran en (Fig. 2.11).

2.4.1.5. Construcción.

Como se indicó en (2.3.1), el arreglo experimental de un EMIS de Membrana-Sólida Homogénea o Heterogénea es similar al del electrodo de vidrio para pH. (Fig. 2.7.).

A continuación se describe un ejemplo de construcción simplificada de un EMIS para $Ag(I)$ y S^{2-} . Es importante aclarar que aún cuando la mayoría de estos dispositivos no implican una tecnología sofisticada ni mucho menos --como se verá a continuación-- esta se encuentra sujeta a patentes internacionales y su apropiación con usos comerciales esta penada. El propósito de éste inciso y otros similares es sólo **ilustrar la forma de prepararlos, con el fin de introducir al interesado en la tecnología básica de éstos ingenios, lo que puede constituir una base para investiga**

TIPO DE ELECTRODO	FASE ACTIVA	$K_{J,K}$ POT	RANGO DE pH	SENSIBILIDAD (mol dm ⁻³)	PRINCIPALES INTERFERENCIAS
pS	Ag ₂ S	—	13-14	10 ⁰ -10 ⁻⁶ <10 ⁻²³	H ⁺ , Hg(II)
pCl	AgCl / Ag ₂ S	Cl ⁻ , Br ⁻ : 10 ³ Cl ⁻ , I ⁻ : 10 ⁷ Cl ⁻ , S ²⁻ : 10 ⁶ Cl ⁻ , CN ⁻ : 10 ⁻⁷	2-11	10 ⁰ -5×10 ⁻⁵	Ox. conc., Red. conc., NH ₃ , OH ⁻ .
pBr	AgBr / Ag ₂ S	Br ⁻ , Cl ⁻ : 10 ³ Br ⁻ , I ⁻ : 10 ⁴ Br ⁻ , S ²⁻ : <10 ⁶ Br ⁻ , CN ⁻ : 10 ⁵	2-12	10 ⁰ -5×10 ⁻⁶	NH ₃
pI	AgI / Ag ₂ S	I ⁻ , Cl ⁻ : 10 ⁶ I ⁻ , Br ⁻ : 10 ³ I ⁻ , S ²⁻ : <10 ⁶ I ⁻ , CN ⁻ : 10	3-12	10 ⁰ -5×10 ⁻⁸	CN ⁻ , Hg(II)
pSCN	AgSCN / Ag ₂ S	SCN ⁻ , Cl ⁻ : 10 ³ SCN ⁻ , Br ⁻ : 10 ³ SCN ⁻ , I ⁻ : 10 ³ SCN ⁻ , CN ⁻ : 10 ³ SCN ⁻ , S ²⁻ : 10 ⁶	2-13	10 ⁰ -10 ⁻⁶	NH ₃
pCN (=pI)	AgI / Ag ₂ S	CN ⁻ , Cl ⁻ : 10 ⁶ CN ⁻ , Br ⁻ : 10 ³ CN ⁻ , I ⁻ : 10	11-13	10 ⁻¹ -10 ⁻⁶	—
pAg (=pS)	Ag ₂ S	—	2-9	10 ⁰ -10 ⁻⁷ <10 ⁻²³	Hg(II)
pCu	CuS / Ag ₂ S	Cu(II), Cu(I): 10 ⁰ Cu(II), Fe(III): 10	0-14	10 ⁰ -10 ⁻⁸ <10 ⁻¹⁷	Ag(I), H ₂ (II), X ⁻
pCd	CdS / Ag ₂ S	—	3-14	10 ⁻¹ -10 ⁻⁷ <10 ⁻¹⁰	Ag(I), Cu(II), Hg(II), Fe(III)
pPb	PbS / Ag ₂ S	—	2-14	id. pCd	id. pCd
pHg (=pI)	AgI / Ag ₂ S	Hg(II), Cu(II): 10 ⁴	4-5	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁸	Ag(I), Cl ⁻

Fig. 2.11.

ciones aplicadas al desarrollo de nuevos EMIS, o bien para eventuales experiencias desde el punto de vista educacional. Por otra parte, a pesar de su aparente sencillez, la construcción de los EMIS tiene una serie de puntos finos, detalles, técnicas especiales, parámetros cuidadosamente controlados y, en fin, lo que en el vocabulario propio de la tecnología se conoce como " Know-How", exáctamente saber como -- hacer las cosas. Hechas las anteriores aclaraciones, se puede proseguir con el tema de este inciso.

El cuerpo del electrodo se puede construir a base de un tubo de teflón, PVC ó polipropileno, con una longitud de 12 a 15 cm., diámetro interno de 1.5 - 2.5 cm, y espesor de 4-8 mm., al que se adapta una tapa del mismo material, de preferencia con unión rosacada. Esto se puede lograr con un niple de PVC de los usados para -- líneas de agua, con un tapón correspondiente y al cual se elimina uno de los extremos roscados (Fig. 2.13).

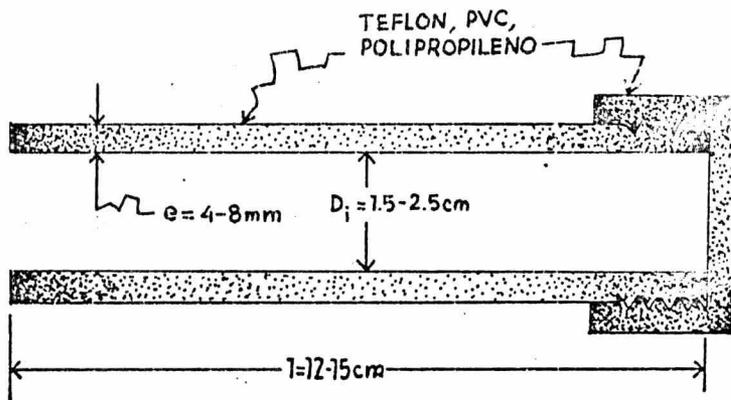


Fig.2.13.

La membrana se prepara con una pastilla de Ag_2S , para lo cual se requiere --como

resulta obvio- una empastilladora. Las del tipo empleado en la fijación de muestras para análisis metalográficos, resultan apropiadas, de preferencia si la presión se aplica por medio de un tornillo y no con palanca. La pasta se prepara con Ag_2S preparado por reacción directa, o en su defecto de la máxima pureza obtenible, finamente dividido y homogenizado con unas gotas de solución de KCl , sat., presaturada con AgCl , que se empleará posteriormente. Es preferible aplicar la mayor presión para obtener la mayor densidad, pero esto deberá hacerse muy lentamente. El diámetro de la membrana se ajusta al interno del tubo por medio de los anillos que comúnmente incluye las empastilladoras. La tableta se deja secar a temperatura ambiente y luego se deja en una estufa por 4-6hs., a $50-60^\circ\text{C}$, después de lo cual se pule en seco a espejo por ambas caras. (Fig. 2.14).

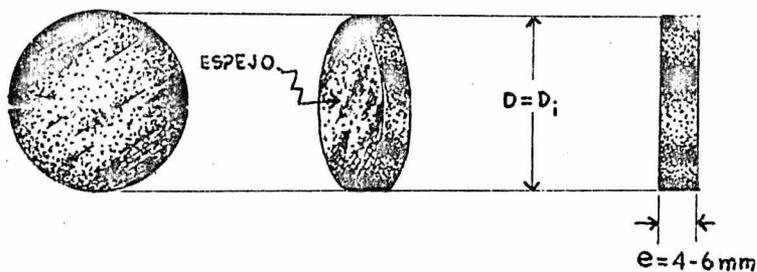


Fig.2.14.

El electrodo interno puede ser de Ag/AgCl , que se puede adaptar del de un electrodo de vidrio clonado, o bien preparar como sigue: se llena el tubo de ensaye con una solución de KCl ó HCl 0.1 mol dm^{-3} con ingredientes de la mayor pureza, y se prepara

ra un arreglo de baterías comerciales en serie de manera tal que la tensión entre las terminales sea de 6 a 9V, en el cátodo se conecta un alambre de Pt y se pone en contacto con la solución superficialmente, en tanto que en el ánodo se conecta un alambre de Ag que debe introducirse en una longitud de 10-12cm (Fig. 2.15).

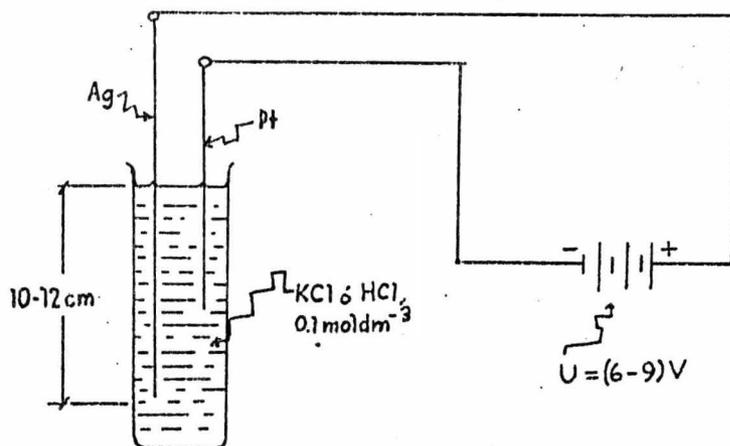


Fig.2.15.

Teniendo en cuenta la tensión de la batería, la conductancia específica de la solución, los parámetros electroquímicos del Cl^- , la densidad del $AgCl$ y la longitud del alambre, se puede controlar el espesor del recubrimiento de $AgCl$ por medio de las Leyes de la electrolisis de Faraday, i.e., asumiendo que el calibre del alambre es -- despreciable, se tiene,

$$e = \left(\frac{UK M_{Cl^-} t}{\pi z_{Cl^-} F I \rho_{AgCl}} \right)^{1/2} \quad (2.64)$$

y el espesor del recubrimiento es sólo función del tiempo, dado que el resto de los parámetros permanecen constantes una vez fijados. Por separación se prepara una solu

ción de KCl, sat., presaturada con AgCl, la cual se puede emplear para preparar la membrana.

Una vez preparado el alambre recubierto en un extremo, éste se introduce en un orificio practicado en la tapa del tubo, de manera tal que en la parte interna solo sobresalga la porción recubierta y al exterior quede la parte no recubierta. El orificio se sella por ambos lados con un pegamento epóxico, o en su defecto con parafina. El tubo se sella por el extremo no roscado con la pastilla y en caso necesario con resina epóxica adicional y el conjunto así formado se llena completamente con el electrolito de referencia, a continuación se ajusta la cubierta con el alambre previamente fijado, y con esto se completa la construcción de un EMIS de Ag_2S selectivo para $Ag(I)$ y S^{2-} , (Fig. 2.16).

Para otro tipo de electrodo, la construcción tiene las obvias variantes; en el caso de los EMIS de vidrio, el cuerpo debe ser de un vidrio refractario al sodio, en el cual se pega la membrana selectiva previamente conformada por medio de un soplete de oxígeno-acetileno, u oxígeno-butano, cuando se trata de EMIS de monocristal, el problema principal es la preparación de la membrana. En todo caso, las fases activas de los EMIS de monocristal se pueden incorporar en membranas heterogéneas, con las mismas propiedades comparativas. Este tipo de membranas son más fáciles de preparar y se discutirán en el siguiente párrafo.

2.4.2. Electrodo de Membrana Sólida Heterogénea.

Los EMIS de éste tipo se denomina así porque la fase sólida activa se encuentra dispersa -no combinada- en una matriz inerte, generalmente orgánica; en algunos de --

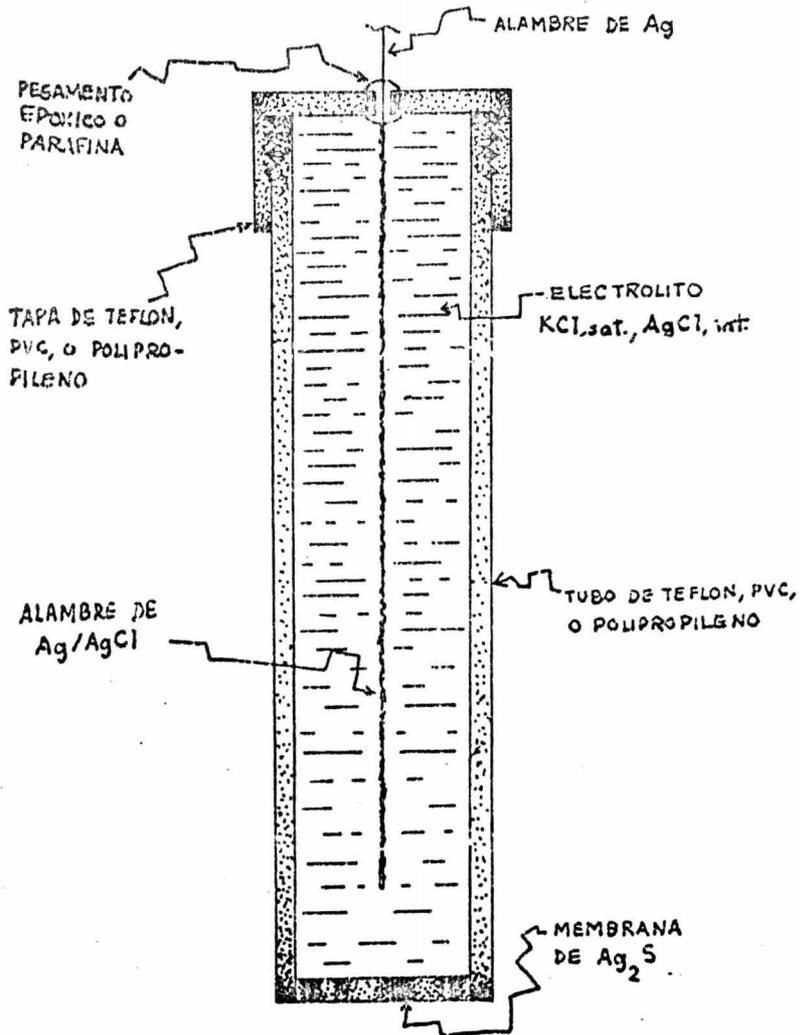


Fig.2.16.

éstos electrodos, la fase activa se encuentra únicamente en la forma de una delgada película adsorbida sobre la superficie de la matriz.

El Transporte de Carga en éstas Membranas sigue un mecanismo iónico y sus características operativas son similares a las Homogéneas; por otra parte, se pueden utilizar en su composición fases activas, e.g. sales, que de otra manera sería imposible incorporar en una Membrana Iónica Selectiva, incrementando así el número posible de Membranas que pueden prepararse.

La preparación de estas Membranas representa una menor dificultad práctica que en el caso de las homogéneas, y aún su arreglo experimental ofrece simplificaciones al construir electrodos, sobre los que incluye membranas homogéneas. La mayor parte de las matrices son poliméricas, con todas las ventajas que implica el uso de éstos materiales. Otros materiales han sido empleados con éxito como matrices, tales como el grafito hidrofabizado.

2.4.2.1. Electrodos de Matriz Polimérica.

Los EMIS de éste tipo tienen un lugar especial en la historia del desarrollo de éstos ingenios. En efecto, Marshall, Haber y Tandeloo (106, 107, 108, 185, 185) -- experimentaron con Membranas sensitivas basadas en precipitados dispersos en parafina y poliestireno, y Michaelis (83, 84, 85), Bethe y Toropoff (86, 87), Loeb - (88, 89, 90) y Sollner (91, 92), ensayaron matrices de Colodión, todos ellos en trabajos que cubren la primera mitad del siglo. Sin embargo, los primeros resultados positivos comienzan con los trabajos de Pungor et al. (189) que en 1964 comenzaron a experimentar con el uso del Hule de Silicón, obteniendo Membranas con --

propiedades satisfactorias en los años siguientes. El Hule de Silicón ha demostrado ser el material más apropiado conocido para la preparación de Membranas Selectivas. Otros materiales pliméricos se han utilizado con resultados positivos, tales como el Polietileno empleado por Mascini y Liberti (188, 139), y el PVC ensayado por -- Catrall y Freiser, con su posterior modificación al tipo de alambre recubierto, que -- será discutido más adelante. Hirata et al. (190, 191) han considerado el uso de -- matrices cerámicas, pero éstos electrodos son más bien análogos al tipo homogéneo -- que al discutido en éste inciso.

Un gran número de precipitados se han intentado como fase dispersa, pero los únicos que han presentado características satisfactorias han sido los empleados en las Membranas Homogéneas, i.e., Haluros y Sulfuros de Plata y metales divalentes, lo que -- significa que las especies determinables con los EMIS de éste tipo son las mismas.-- Sin embargo, la membrana polimétrica representa algunas ventajas sobre todo en lo que se refiere a la facilidad de preparación, y la resistencia mecánica del conjunto. Los EMIS de éste tipo han sido caracterizados y evaluados en varias revisiones entre -- las que destacan la de Covington (192), y principalmente la de Pungor y Tóth -- (193).

El procedimiento típico para preparar éstas Membranas es como sigue: se homogeniza una mezcla del precipitado con Polisiloxano y luego se añade el Agente Curante, e.g., un derivado del Silano y un Catalizador; la mezcla resultante se conforma -- como una placa delgada con un rodillo, hasta un espesor de 0.3-0.5 cm., y se deja secar a Temperatura ambiente. Las Membranas se obtienen cortando pequeños --

círculos de la placa por medio de un sacabocados, las cuales se fija al cuerpo del electrodo con un pegamento de hule de silicón o epóxico.

Las características de la Membrana dependen de varios factores entre los que destacan sobre todo, la pureza del precipitado, razón por la que la mayoría de los autores recomiendan prepararlo por reacción directa y purificarlo por cristalizaciones sucesivas, ya que además así se obtiene una forma cristalina adecuada y homogénea; el tamaño del grano del precipitado, que debe ser de 5-15 μm ; y la proporción relativa de la fase activa y el Polisisiloxano, siendo la más usual 1:1 (m/m).

Las características operativas de los EMIS de Membrana Heterogénea con matriz polimérica, i.e., Selectividades, Interferencias y formas de Dependencia de sus Potenciales, son muy similares a los de los discutidos EMIS de Membrana Homogénea. Por otra parte, aquellos que incluyen Membranas de Haluros de Plata dispersos en Hule de Silicón, presentan una menor sensibilidad al Efecto Fotoeléctrico.

2.4.2.2. Electrodo de Grafito.

Como se verá en incisos posteriores, el desarrollo de EMIS con Membrana Líquida presenta como problema principal el diseño del Soporte Sólido del Intercambiador Líquido, o en su caso, de la solución de Portador Neutro, Este problema fué resuelto por algunos investigadores empleando Barras de Grafito Hidrofobizado con CCl_4 , Parafina, Aceite de Silicón, Mesetileno o Teflón, las cuales se impregnaban posteriormente con la fase líquida activa. Estudios posteriores demostraron que compuestos no solubles en la fase orgánica también activaban la Membrana, ya fuera dispersos previamente a la Hidrofobización de la Barra de Grafito, o bien como una delgada-

película de precipitado adsorbida en la superficie de la Membrana formada por discos cortados de la Barra; otra versión de éstos Electrodo consta de una pasta formada de Carbón Activado, el precipitado, y el agente hidrofobizante, que puede ser Hujol ó Parafina. En ambos casos se suprime el disolvente orgánico y el Electrolito Interno, sustituyéndolo por un alambre conectado directamente a la Membrana, que puede ser de Acero Inoxidable o de Pt. El primer tipo de éstos Electrodo fué desarrollado por Růžička et al (115, 116, 117, 118), y el segundo por Macarié y Diemou (194). Estos se muestran esquematizados en la (Fig. 2.17a, b.)

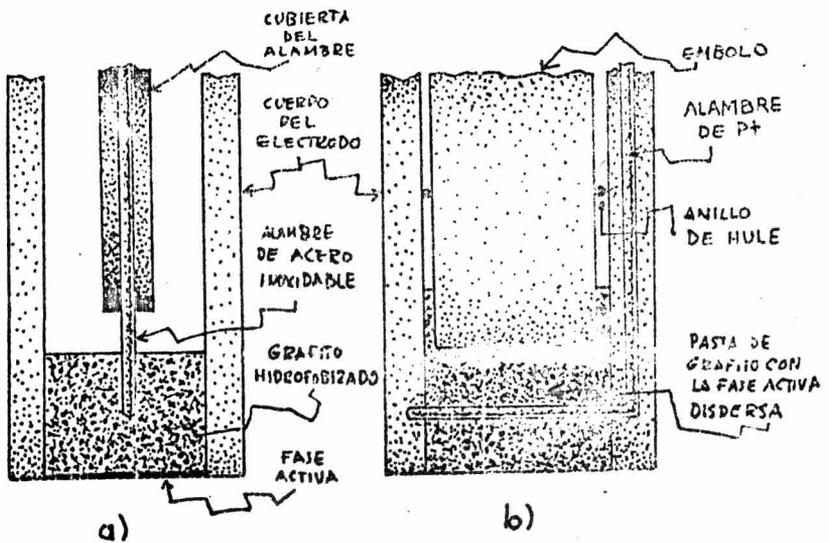


Fig. 2.17.

Los electrodos del tipo Růžička en su versión más reciente se han patentado bajo el nombre de " Selectrode TM , Electrodo de Estado Sólido Universales", debido a

que el Electrodo Inerte se puede activar o reactivar incluyendo, substituyendo o renovando la película de precipitado en la superficie de la Membrana. El Electrodo inerte consta de la Membrana de Grafito Hidrofobizado con Teflón, fija en un cuerpo del mismo material, y conectada por medio de un Alambre de Acero Inoxidable aislado. La activación se realiza frotando la superficie de la Membrana con el precipitado electrativo, seguida de un pulimiento manual con una tela suave de algodón o lino. La cantidad de precipitado adsorbida no es determinante, y puede ser suficiente 0.5 mg., aunque se recomienda trabajar con 2.0 mg.

Para preparar un Electrodo del tipo Mesarić, se prepara una mezcla de Carbón Activo Grado Espectral con Nujol 5:1 (m/V), o con Parafina 3:1 (m/m), y luego se homogeniza con el precipitado 1-30% m. La pasta así formada se coloca en un soporte de plexiglás como se ilustra en (Fig. 2.17b.), o en una versión modificada del electrodo con copa Adams, (Fig. 2.18).

Las ventajas de los Electroodos de Grafito radican, por una parte en su versatilidad, y por la otra en su durabilidad, dado que se trata de Membranas fáciles de preparar, renovar o reemplazar. Sus propiedades son comparativas iguales a las de aquellos hasta aquí discutidos, pero no presentan problemas de solubilidades complejas como en el caso de los Electroodos de AgS/MS, ya sea en membrana Homogénea o en matriz Polimérica.

2.4.2.3. Construcción.

Una simplificación del electrodo tipo Mesarić sería como sigue: como cuerpo de electrodo se puede utilizar el tubo de PVC empleado en (2.4.1.5), pero el

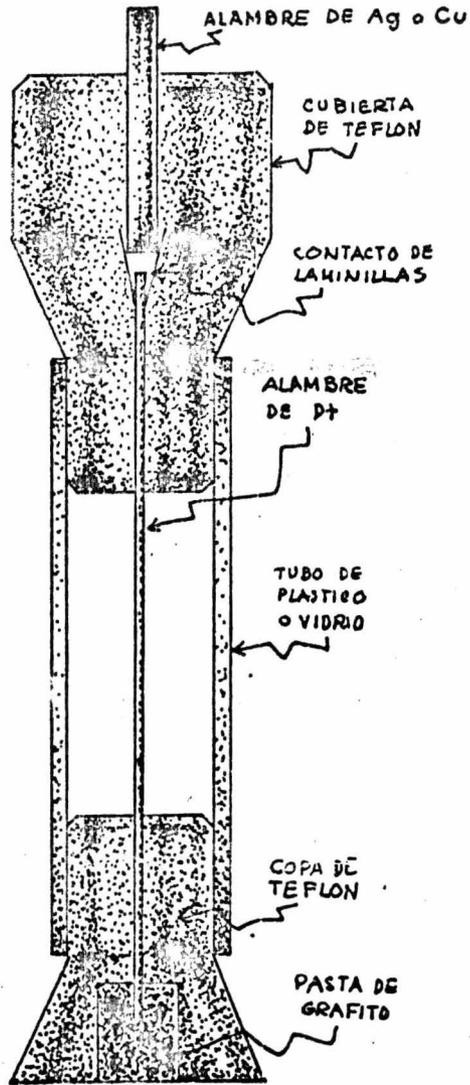


Fig.2.18.

arreglo sería diferente, se prepara un cilindro de plexiglás con un diámetro igual al interno del tubo y unos 2.0cm. de altura, y se le inserta un alambre de Pt 2.0 cm. más largo que el tubo, en el centro, de manera que penetre 2-3mm en el cuerpo del cilindro; con éste conjunto se sella el tubo por el extremo no roscado de manera que el alambre de Pt quede colocado en el centro del interior del tubo sobresaliendo por el extremo roscado, el cilindro debe penetrar 0.7-1.0 cm., en el tubo; el conjunto así formado se coloca en posición vertical sobre el extremo sobresaliente del cilindro de plexiglás, y se llena con parafina fundida hasta el borde y se espera a que solidifique, (Fig. 2.19).

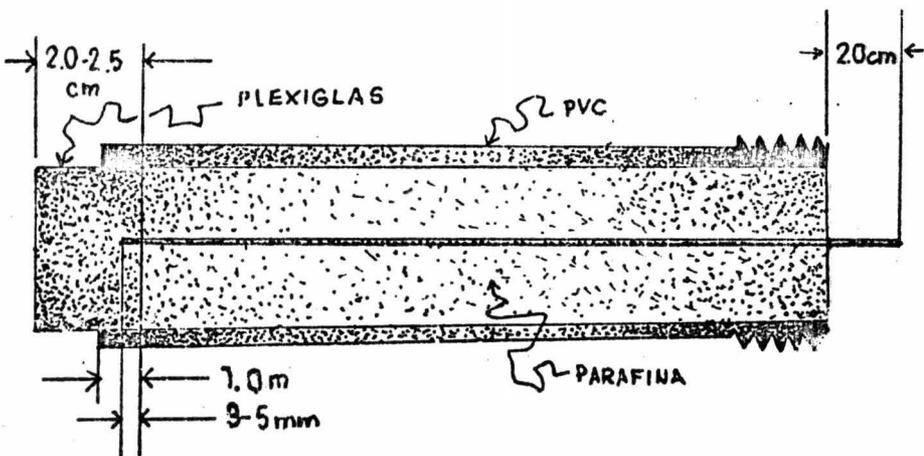


Fig.2.19.

Por separado, se prepara en un mortero de ágata una mezcla de carbón activado grado espectral y AgCl grado reactivo, 7:3 (m/m), y se homogeniza con Nujol, 5:1

(m/V). A continuación se separa el cilindro de plexiglás del tubo y el alambre, cuidando que la pequeña porción sobresaliente del último quede perpendicular a la superficie de la parafina. En el espacio así formado se coloca la pasta de grafito -- por medio de un papel filtro, presionando con cuidado de no doblar el alambre y no dejar aire encerrado. La superficie de la membrana se pule sobre papel satinado, -- plástico pulido o una lámina de acero inoxidable. Se coloca la tapa del tubo pasando el otro extremo del alambre por el orificio y se sella con parafina. De esta manera se tiene un electrodo selectivo para Cl^- , que no requiere un acondicionamiento posterior, (Fig. 2.20).

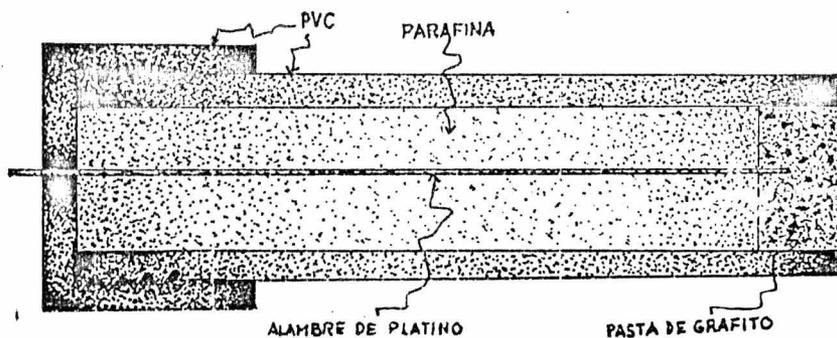


Fig. 2.20.

2.4.3. Electrodos de Membrana Líquida .

En estos EMIS, la fase activa es una solución que contiene Intercambiadores Ioniza-

dos o Portadores Electroneutrales, en un Solvente Orgánico inmiscible con el agua. -
 Algunas propiedades de estas sustancias se han mencionado en (2.1. 7, 8 y 9.), --
 siendo el aspecto determinante de su funcionamiento el Soporte Sólido, i.e., la forma
 en que se fija la solución en el cuerpo del Electrodo de manera que separe la muestra
 del Electrolito Interno. En efecto, si el arreglo se basa en una Membrana de Diálisis,
 la Resistencia Eléctrica es elevada y en consecuencia, el Tiempo de Respuesta se ---
 extiende, además, sus características mecánicas lo hacen endeble y poco práctico. --
 (Fig. 2,21a,), si se emplea un Disco Poroso de Vidrio, Cerámica o Acetato, la --
 Resistencia Eléctrica y el Tiempo de Respuesta se abaten, en tanto que la resistencia-
 mecánica se incrementa, lo mismo que su maniobrabilidad. (Fig. 2.21b.)

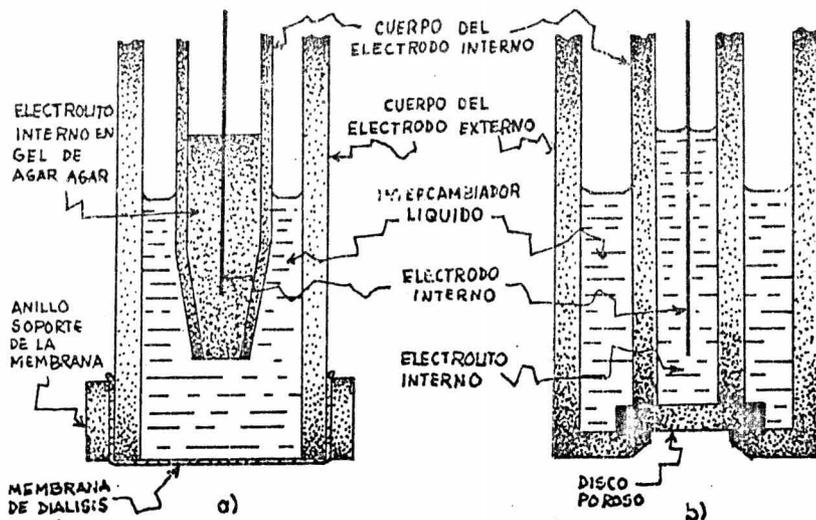


Fig. 2.21.

Ciertas membranas poliméricas, fibras de asbesto o dacrón y filtros de papel, se han intentado como soportes sólidos sin éxito, debido sobre todo a su resistencia eléctrica o su fragilidad.

2.4.3.1. Electrodo con Intercambiadores Ionizados.

Estas sustancias deben presentar una diferencia de solubilidades marcada con respecto a la muestra, el solvente orgánico, y el Electrolito Interno, i.e., deben ser insolubles en la primera y el último, y muy solubles en el segundo; por otra parte deben ser suficientemente móviles en éste, de manera que el Transporte de Carga y la Reacción de Intercambio se realicen rápidamente. Estas condiciones se satisfacen cuando la sustancia incluye Cadenas Alifáticas largas en la molécula. Uno de los factores que determinan la selectividad es la Estabilidad del Complejo que forma el Intercambiador con el Ión de Interés. En (2.1.8) se mencionaron algunas de las más importantes sustancias empleadas como Intercambiadores, y en (2.1.7) las empleadas como Soportes Líquidos. Los principales EMIS de Membrana Líquida con intercambiadores ionizados y algunas de sus propiedades se muestran en la (Fig. 2.22).

Se han propuesto electrodos de éste tipo para Cu(II) y Pb(II), pero resultan menos -- prácticos que los de Estado Sólido. Hirsch y Portock (195) propusieron un electrodo sensible al ReO_4^- , Haynes y WagenKnecht (196) y Back (197) investigaron EMIS para el Picrato y el Salicilato, y Baum et al. (198) uno para la Acetilcolina. Růžička et al. (199, 200, 201) han desarrollado EMIS denominados de " estado líquido ", que constan de una Matriz de Grafito Microfobizado, activada con Complejos metálicos de la *Ditizona disueltos en o-Xileno, selectivos para Hg(II), Ag(I),*

TIPO DE ELECTRODO	INTERCAMBIADOR	DISOLVENTE	ESPECIE INTERFERENTE	K_{xy}^{POT}	MARGEN DE pH	SENSIBILIDAD (mol dm ⁻³)
pCa(II)	Didecilsulfonato de Calcio	Dioctilfenilfosfonato	Zn(II)	3.2	5.5-11.0	10 ⁰ -10 ⁻⁵
			Fe(II)	10		
			Pb(II)	10		
			Mg(II)	10 ²		
	Tributilfosfato	Tianiltrifluoroacetona	Ba(II)	10 ²		
			H ⁺	10 ⁷		
			Na(I)	10 ³		
			K(I)	10 ³		
			NR ₄ ⁺	3-10 ³		
pM(II)	Didecilsulfonato de Calcio	Decanol-1	Na(I) K(I)	10 ² 10 ²	5.5-11.0	10 ⁰ -10 ⁻⁵
pK	Tetrafenilborato	-	Na(I)	10 ²	7-11	10 ⁰ -10 ⁻⁵
pNO ₃ ⁻	Metiltricaprilammonio (Aliquat-3365)	Decanol-1	Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ NO ₂ ⁻	5 10 ³ 2	2-12	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵
pNO ₃ ⁻	Ni(o-fenatr.) ₃ ²⁺	-	Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻	10 ³ 10 ⁴ 10 ²	2-12	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵
pClO ₄ ⁻	Fe(o-fenatr.) ₃ ²⁺	-	OH ⁻ NO ₂ ⁻ Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	10 ⁰ 10 ³ 10 ⁴	2-12	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵
pClO ₄ ⁻	Aliquat-3365	Decanol-1	NO ₃ ⁻ Cl ⁻ SO ₄ ²⁻	3 10 ³ 10 ²	4-11	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵
pCl ⁻	Diestearildimetilammonio	-	F ⁻ Br ⁻ I ⁻	10 1.6 17	1-12	10 ⁰ -10 ⁻⁵
pCl ⁻	Aliquat-3365	-	Br ⁻	3	2-10	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵
pBF ₄ ⁻	Ni(o-fenatr.) ₃ ²⁺	-	OH ⁻ I ⁻	10 ³ 20	2-12	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵
pCNS ⁻	Aliquat-3365	Decanol-1	Cl ⁻ NO ₂ ⁻	10 ⁴ 10 ²	2-12	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵

Fig. 2.22.

Cu(II), Zn(II), Pb(II), y para pH; Lal y Christian (202) han desarrollado Electrodo - similares con una Matriz de PVC plastizada con Difenilftalato e impregnada con el - Complejo de Difizona.

Algunas otras Membranas, tales como las de Sales de Aminoácidos con Aliquat 3365- y Metiltriaurilamonio, empleadas por Matsui y Fraser (203) para análisis de Aminoácidos, la de PVC plastizada con N, N-Dimetiloleamida desarrollada por Higuchi et al. (204) para iones Tetraquilamonio, y las de Aminas Cuaternarias de Cadena -- larga propuestas por Sollner y Shean (205, 206), son más bien selectivas hacia el - signo de la Carga que a la especie iónica, si bien los mismos Sollner y Shean (207), señalan que la selectividad obedece la serie Liofílica de Hofmeister. Algunos de éstos Electrodo - han sido objeto de revisiones por Ross (79), y Růžička y Tjell (199).

2.4.3.2. Electrodo - s con Portadores Electroneutrales.

Como se señaló en (2.7.9), existen tres grupos principales de sustancias neutras con propiedades Electroactivas, éstos son los Antibióticos Depsipéptidos, las Macrotetroli - das, y los Poliéteres cíclicos del tipo Pedersen. Algunas otras sustancias que presentan cierta selectividad han encontrado reducida aplicación o se encuentran en estudio, - tales como el polímero del Glicol Nonilfeniloxipolioxietilénico, conocido como -- Igepal Cd-880, estudiado por Levins (127) y que presenta selectividad hacia el -- Ba(II); otras sustancias incluyen la Gramicidina-S cíclica, las formas acíclicas de - las Gramicidinas A, B, y C, la Tirosidina A, la Antanamida, la Polietarina-A o - Nigericina, la Monesina y las Grisori xinas X-537A y X-206, que forman Complejos Estables con los Iones Alcalinos y presentan una cierta selectividad en disolventes

de Polaridad Media; estas sustancias han sido estudiadas por Gause y Brazhnikova -- (208), Ivanov et al. (209, 210), Wieland et al. (211), Schwyzer et al. (212), -- Haney y Höhn (213), Harned et al. (214), Berger et al. (215), Gachon et al. -- (216), Pioda (125, 126, 217), y Pressman et al. (218 , 219, 220, 221, 222).

Morf y Simon (223) explican la selectividad de la Membrana en relación con el cambio en la Energía de Gibbs para la Reacción de Transferencia -- Catiónica, o sea:

$$\Delta G_C^\ominus = \Delta G_L^\ominus - \Delta G_H^\ominus , \quad (2.64)$$

siendo ΔG_H^\ominus la Energía de Gibbs de Hidratación del Cation, y ΔG_L^\ominus la correspondiente a la Introducción del Ligando Macro-cíclico con el medio, que depende, -- entre otros factores, de la Interacción del Cation con los Dipolos del Ligando, la -- existente entre éstos Dipolos y la que se presenta entre los mismos y el Cation con -- el disolvente considerado como un Dieléctrico Continuo, i.e., No-estructural, de la -- Energía de Formación de la Cavity para el Ligando en el disolvente, y la relacio- -- nada con el cambio estructura del Ligando necesario para poder Secuestrar al Cation -- considerando, tanto como independiente del Tamaño Iónico, como en Función de éste, -- y del Cambio en el Volúmen del disolvente debido a la presencia de Iones.

Hasta la fecha, sólo se han podido preparar Membranas de éste tipo, debidamente caracte- -- rizadas, para K (I) y NH_4^+ , su composición y algunas de sus propiedades se mues- -- tran en la (Fig. 2.23).

Estas sustancias se han empleado en la preparación de Membranas sólidas selecti-

PORTADOR (mol dm ⁻³)	DISOLVENTE	TIPO DE ELECTRODO	ESPECIE INTERFE- RENTE	K _{XY} ^{POT}
Valinomicina (0.009)	Difeniléter	pK	Li(I) Na(I) NH ₄ ⁺ Ca(II) H ⁺	10 ⁴ 10 ⁴ 10 ² 10 ⁴ 10 ⁵
Nonactina (0.3)	Nujol, Octanol-2 (1:1)	pK	Li(I) Na(I) NH ₄ ⁺	10 ⁴ 10 ³ 2.5
Nonactina (0.04)	Difeniléter	pK	Na(I)	10 ²
Monactina (0.04)	Nujol, Octanol-2 (1:1)	pK	Na(I)	10 ²
Monactina (0.03)	Difeniléter	pK	Na(I)	10 ³
72% Nonactina (0.3) 28% Monactina (0.3)	Nujol, Octanol-2 (1:1)	pK	Na(I)	10 ²
72% Nonactina (sat.) 28% Monactina (sat.)	Tris-(2,etilhexil) fosfato	pNH ₄	Na(I) K(I)	10 ³ 10

Fig. 2.23.

vas hacia los mismos Cationes; Petráněk y Ryka (224) proponen una película plástica heterogénea por evaporación de una solución de PVC en Ciclohexanona, a la cual se agrega una solución del Portador en Difenilftalato. En éste tipo de Membranas han encontrado mayor aplicación los Poliéteres de Pedersen, que en el caso de Membranas Líquidas. Růžička et al. (225) han preparado EMIS para K(I) con soluciones de Valinomicina o el Eter Diciclohexil-8-Corona-6 en Mesetileno, adsorbidas en una Matriz de Grafito Hidrofobizado con Teflón. El Electrodo para Ba(II) propuesto por Levins(127) incluye una Membrana preparada por precipitación del derivado Glicólico en una solución acuosa de Ba(II) con Tetrafenilborato, y redisolviendo el precipitado en Etilbenceno. Gavach y Bertrand (226) han propuesto Membranas para Aniones de Detergentes que se basan en una solución de la Sal del Anión con Alquilpiridinió en Nitrobencono; Entwistle y Hayes (227) han propuesto un Electrodo para determinar U(VI).

2.4.3.3. Construcción.

La construcción de éste tipo de EMIS es bastante más complicada y costosa que las de los discutidos con anterioridad. En la (Fig. 2.17) se muestran dos arreglos posibles, ninguno de los cuales es fácil de preparar, o bien, son poco prácticos. Otros arreglos incluyen filtros de acetato, discos metálicos y dispositivos que mantienen una membrana de diálisis continuamente saturada con la solución intercambiadora; para una discusión completa, ver Pioda (216). No obstante, un arreglo sencillo adaptable para cualquier solución intercambiadora, requiere del aparato que se describe a continuación. El aparato consta de dos tubos de vidrio conectados por una junta ---

esmerilada; el tubo hembra incluye en el extremo no esmerilado un vidrio poroso grado F, en tanto que el tubo macho incluye en el extremo esmerilado un disco poroso grado C. (Fig. 2.24).

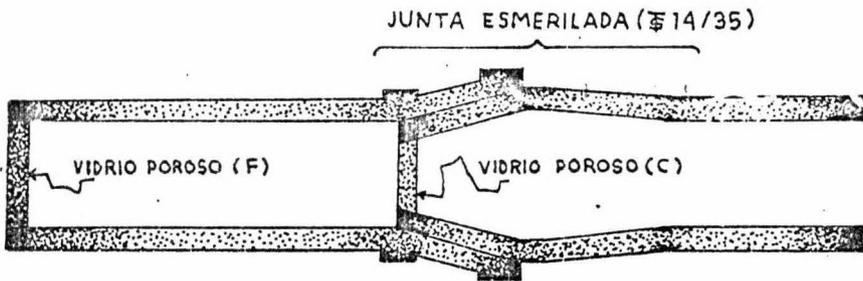


Fig. 2.24.

Con este sencillo aparato se pueden preparar electrodos de varios tipos además de EMIS, e.g., electrodos de referencia con unión doble, con sólo llenar los tubos con las soluciones adecuadas. Para preparar en EMIS para $K(I)$, el arreglo quedaría como el mostrado en la (Fig. 2.25).

El Electrolito de Referencia debe cumplir la condición que mantenga constantes las actividades del Ión de Interés y del Cl^- -si el Electrodo Interno es de $Ag/AgCl-$ o el correspondiente si se emplea otra referencia normal. Si se trata de un EMIS para $Ca(II)$, el electrolito de referencia deberá ser $CaCl_2$, sat., presaturado con $AgCl$, con la misma observación anterior.

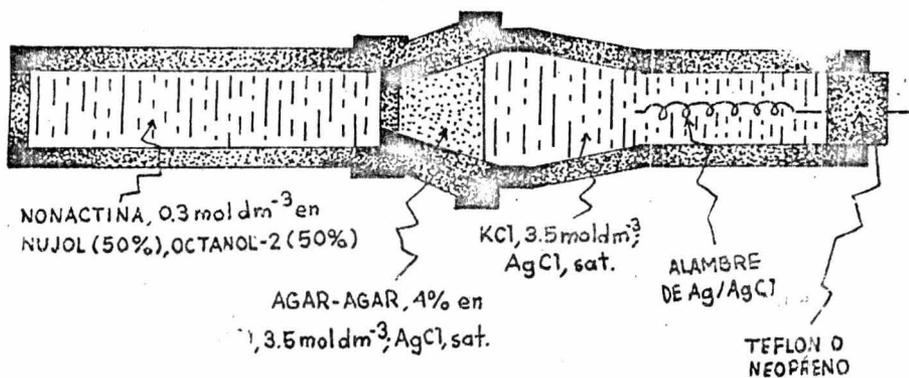


Fig. 2.25.

2.4.4. Electrodo Especial.

Estos EMIS no difieren de los descritos en los párrafos anteriores por cuanto se refiere a los materiales empleados en su construcción, o el tipo de Membrana sensible, -- sino en relación con los Elementos de Diseño y su Funcionamiento. En efecto, al -- estudiar las Membranas Líquidas en Matrices de PVC, Fraiser et al. (119, 120) en -- contraron que podrían preparar Electrodo selectivos para un gran número de Aniones con una solución de Alquat 336S en Decand-1, mezclada con otra solución de la Sal Sódica del Anión particular, adsorbidas en una matriz de PVC; varios arreglos con -- Membranas sólidas incluían una conexión directa del Alambre con la Membrana, y -- ya Staunton et al.(228, 229) habían propuesto un Electrodo formado por un alambre de Ag completamente recubierto con una Membrana de AgX ó Ag₂S. Con éstos antecedentes, Fraiser et al. (1119, 120) prepararon varios EMIS con un alambre de Pt --

recubierto con varios tipos de Membrana como las descritas.

Por otra parte, el Mecanismo de Transferencia de Carga en la Membrana, que puede ser Electrónico o Iónico, determina el Potencial Eléctrico en la Interfase Metal/Sal y que un Electrodo se catalogue como de Segunda Clase ó de Estado Sólido Total. Este Mecanismo depende, entre otros factores, de la Porosidad y el Espesor del recubrimiento.

Otros Electrodo especiales se conocen como Electrodo de Membrana Recubierta, se trata de EMIS convencionales en los que la superficie de la Membrana se encuentra recubierta de una película especial, semipermeable a Gases o que reacciona -- por medio de una Enzima o un Catalizador Inorgánico con alguna sustancia a la que el Electrodo no es sensible, para producir Estequiométricamente un especie a la que el Electrodo si es sensible. A éste tipo de Electrodo también se les denomina en ocasiones como Electrodo de Tercera Clase.

2.4.4.1. Electrodo de Alambre Recubierto.

Estos Electrodo fueron propuestos primeramente por Fraiser et al (119, 120) y consisten de un Alambre de Pt recubierto por una Membrana formada por PVC, Aliquat 336S, y una Sal Sódica del Anión de Interés. La técnica general es la siguiente: se prepara una solución de Aliquat 336S en CHCl_3 , 1:10 (V/V), y se hace reaccionar con una solución 1.0 mol dm^{-3} de la Sal Sódica del Anión, en una proporción 1:10 (V/V) en un Matraz de Separación; la mezcla se deja separar durante una noche y luego se decanta la fase orgánica filtrándola, se mezcla en porciones pesadas 10-30% (m/m) con una solución de PVC en Tetrahidrofurano (THF) ó ciclohexa

nona, usando la mínima cantidad de disolvente; en esta mezcla se sumerge repetidamente a un Alambre de Pt por un extremo con una pequeña Asa, hasta obtener un recubrimiento uniforme a lo largo de 2-3 cm., y se deja secar al aire; la porción de Alambre no recubierto se recubre posteriormente con parafina o PVC puro de manera que el alambre no entre en contacto directo con la muestra.

Fraiser et al. (119, 120) han reportado EMIS para Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , oxalato, benzoato, salicilato, p-Leucina y p-Fenilalanina. Ishibashi et al. (230, 231, 232, 233, 234) han reportado EMIS para HCO_3^- , SCN^- , Maleato, Ftalato, Trifluoroacetato y Sulfonatos Aromáticos. Se han reportado otros EMIS para HSO_3^- por Belinskaya et al. (235), para Picrato por Back (147), para Salicilato por Haynes y Wagenknecht (146), para HPO_4^{2-} por Nagelberg et al. (236); Scibona et al. (237) han reportado EMIS para CrO_4^{2-} , ZnCl_4^{2-} y PdCl_4^{2-} , y Baczuk y DuBois (238) para MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e IO_4^- , Catrall y Chin-Poh (239) han reportado un EMIS para FeCl_4^- .

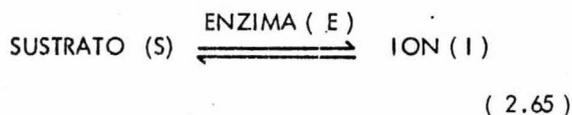
2.4.4.2. Electrodo de Estado Sólido Total.

Como se mencionó al inicio de éste párrafo, esta denominación se aplica a aquellos Electrodo que siguen un Mecanismo de Conducción Electrónica en la Membrana, y que además es Reversible. La Interfase puede ser Metal/Sal, No-Metal/Sal, Metal/Vidrio, Metal/Cerámica, e incluso con Membranas del llamado Estado Líquido, sobre todo las de matriz polimérica. En ejemplo típico son los Electrodo del tipo Stauton (228, 229), aunque el Electrodo Estudiado por Marton y Pungor (240) que

incluye una conexión con Hg., parece caer en ésta clasificación. Estos electrodos - han sido revisados y caracterizados por Buck (241, 242).

2.4.4.3. Electrodo con Enzimas.

Este tipo de Electrodo pertenecen a los Membrana Recubierta o de Tercera Clase; particularmente aquellos que incluyen en la película cobradora cierto tipo de Enzimas, - hacen posible la determinación directa de varias sustancias de importancia bioquímica. Su arreglo experimental consta de un EMIS convencional que tiene respuesta a una -- especie particular (I), al que se recubre la membrana con una película que contenga la Enzima adecuada (E) para transformar el Sustrato de Interés (S) en productos que - incluyan la especie (I) i.e., que lleva a efecto la reacción.

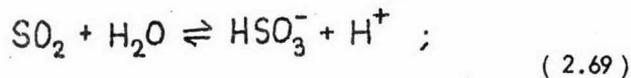
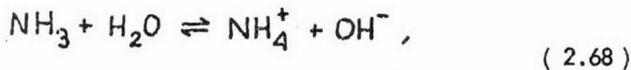
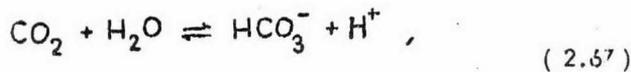


El recubrimiento de la Membrana se puede lograr por varios métodos; Updike y Hicks - (243) fijaron la Enzima en un Gel de Poliacrilamida, al igual que Guilbault et al. - (244, 245, 246, 247), una Fijación Química por medio de la reacción del Glutaral- dehído con Acido Poliacrílico fué realizada por Anfält y Granilly (248); la Enzima - también se puede fijar en un Arreglo Cruzado, ya sea mezclando la Enzima con un - Nutriente Proteico y un Agente Curante, o por Cruzamiento Directo de la Enzima con una Proteína Inerte, según el método propuesto por Broun et al. (249, 250, 251). Con alguna de estas técnicas se pueden determinar varias sustancias bioquímicas de -

SUSTRATO	ENZIMA	SENSOR
Urea Licina Leucina Tirosina Fenilalanina Penicilina Aepargina Glutamina	Ureasa Oxidasa Aminoacídica Penicilinas Asparginasa Glutaminasa	pNH_4^+ pCO_2
Amigdalina $S_2O_3^{2-}/CN^-$ L-cisteína	β -Glucosidasa Rhodanasa β -cianolaminasintasa	pCN
Colesterol β -D-Glucosa Hipoxantina Acido Urico H_2O_2 H_2O_2	Oxidasa Colesterólica Oxidasa Glucósica Oxidasa Hipoxantínica Uricasa Peroxidasa Catalasa	$pI,$ (O_2 amp.)
Acetilcolina	Colinesterasa	$pAcetilcolina$
Fluoruro de Difenilcarbamilo	α -quimiotripsina	pF

Fig.2.26.

Los EMIS sensibles a gases son del tipo de Membrana Recubierta como los discutidos anteriormente y el recubrimiento consta de una Membrana de Diálisis permeable a Gases; entre ésta y la superficie de la Membrana sensible se encuentra una película de una solución electrolítica que fija el Gas en una forma reactiva a la que sea sensible el Electrodo. Estos sensores son generalmente Electroodos para pH que registran la variación de éste originado por las reacciones:



de donde resulta claro que éstos sensores son capaces de determinar Concentraciones de CO_2 , SO_2 y NH_3 . El arreglo experimental más común de éste tipo de Electroodos se muestra en la (Fig. 2.27).

2.4.4.6. Construcción.

La construcción de los Electroodos Especiales como los discutidos en éste párrafo, como se habrá podido apreciar, no es de manera alguna sencillo, y son pocas las adaptaciones o simplificaciones que se pudieran hacer. Los Electroodos de Alambre Recubierto son, posiblemente, los que presentan un menor grado de dificultad, y ciertas modificaciones son válidas para desarrollar nuevas membranas sensitivas; el autor es de la opinión de que ésta es una de las direcciones más promisorias para la Investigación y el Desarrollo (R&D), en el campo de los EMIS. Para ilustrar éstas posibilidades, se -

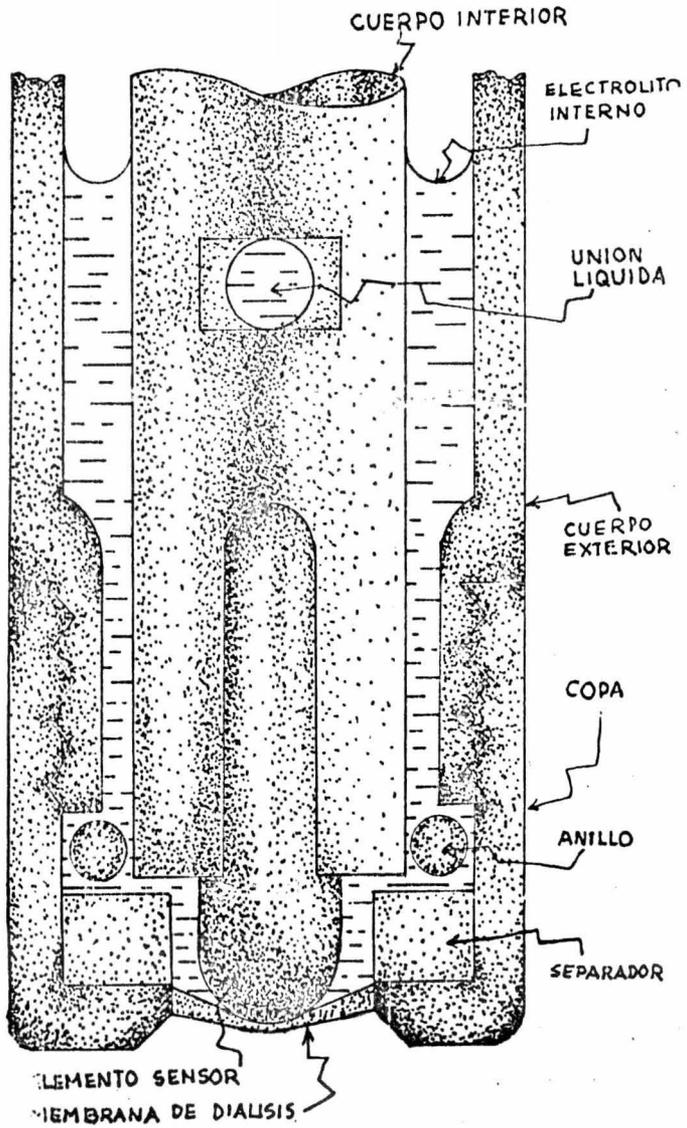


Fig. 2.27.

recomienda consultar el trabajo de Scibona et al. (237), que incorpora a la matriz de PVC Complejos Clorados de Iones de metales de transición, produciendo Membranas sensibles a los Iones de éstos metales. Un ejemplo reciente de la investigación orientada a éste sentido es el Electrodo de $\text{Fe}(\text{Cl})_4^-$, sensible al Fe (III) desarrollado por Catrall y Chin-Poh (239), que, por otra parte, resulta sumamente ilustrativo en cuanto a la técnica de preparación de éstos Electroodos, descrita en su forma general en (2.4.4.1.). Para una discusión completa de ésta materia, se recomienda consultar los trabajos de Freiser et al. (119.120) además de los ya citados.

5. Bibliografía.

Buck, R.P.; Roger Shepard, V., " Reversible Metal/Salt Interfaces on the Relation of Second Kind and ' All-Solid-State' Membrane Electrodes " *Anal. Chem.*, 46, -- (1974), 2097.

Cammann, K.

" Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden "

Berlin, (1973), Springer Verlag.

Carmack, G.D.; Freiser, H., " Electrical Charge Conduction Mechanism in Polymer Membrane Ion Selective Electrodes", *Anal. Chem.*, 47, (1975) 2249.

Covington, A.K. " Heterogeneous Membrane Electrodes ", en Durst, R.A. (Ed.) -- Op. cit.

Eisenman, G., " Theory of Membrane Electrode Potentials: an Examination of the Parameters determining the Selectivity of Solid and Liquid Ion Exchangers and of Neutral Ion-Sequestering Molecules ", en Durst R.A. (Ed.), op. cit.

James, H.; Carmack, G.D.; Freiser, H., " Coated Wire Ion Selective Electrodes ", - *Anal. Chem.*, 44, (1972), 856.

Koryta, J., " Theory and Applications of Ion-Selective Electrodes ", *Anal. Chim. Acta*, 61, (1972), 329.

Mesarić, Š.; Dahmen, A.M.F., " Ion-Selective Carbons-Paste Electrodes for Halides- and Silver (I) Ions ", *Anal.Chim.Acta*, 64, (1973), 431.

Pungor, E.; Tóth, K., " Precipitate-Based Ion-Selective Electrodes ", *Pure Appl. Chem.*, 34, (1973), 105.

Rechnitz, G.A., " Ion-Selective Electrodes", Chem. Eng. News, Jun.12,(1967),-
146.

Ibid., " New Directions for Ion-Selective Electrodes ", Anal. Chem. 41, (1969), 109A.

Ibid., " Ion-Selective Sensors ", Research/Development, Aug., (1973), 18.

Ibid., " Membrane Bioprobe Electrodes", Chem.Eng. News, Jan.27, (1975) 29.

Ross, J.W., " Solid-State and Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes", en --
Durst, R.A. (Ed.), op. cit.

Růžička, J.; Lamm, C.G.; Tjell, J.Chr., " Selectrode TM - The Universal Ion-Sele^c
tive Electrode. Part III. Concept, Construction and Materials ", Anal. Chim. Acta, -
62, (1972), 15.

Tenygl, J., " Ion-Selective Electrode Analysis", en West, T.S. (Ed.), Med. Tech.
Publ. Co., de Int. Rev. Sci.; Phys. Chem., Ser. One, 12 (1973), 123.

Tran-Minh, C. Broun, G., " Construction and Study of Electrodes Using Cross-Linked
Enzymes", Anal. Chem., 47, (1975), 1359.

Updike, S.J.; Shults, M.C.; Kosovich, J.K.; Treichel, I.; Treichel, P.M.; --
" Catalyst Electrode Specific for Peroxide ", Anal.Chem., 47, (1975), 1457.

3.- TECNOLOGIA ESPECIFICA.

3.1. Determinaciones Específicas.

3.1.1. Potenciometría Directa.

La Actividad del Ión de Interés se puede determinar a partir de la ecuación de Nernst. Si E_{MF} es la lectura del Potencial de la Celda completa registrada en el Potenciómetro, ésta es igual a:

$$E_{MF} = E_{EMIS} - E_{REF} + \Delta\phi_L, \quad (3.1.)$$

y aplicando la ecuación de Nernst para el Potencial del EMIS,

$$E_{MF} = E_o - \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 - E_{REF} + \Delta\phi_L, \quad (3.2)$$

de donde:

$$p_1 = -\log a_1 = \frac{z_1 F}{2.3RT} (E_{MF} - E_o + E_{REF} - \Delta\phi_L), \quad (3.3)$$

o bien,

$$a_1 = \text{antilog} \left(\frac{E_o - E_{MF} - E_{REF} + \Delta\phi_L}{0.1984 T} \right) \quad (3.4.)$$

Los términos (E_o) y ($\Delta\phi_L$) en la ecuación (3.4) se deben determinar para cada Electrodo, el primero por Calibración y el segundo como Función de la Composición de las Soluciones, teniendo ambos una variación con respecto al Tiempo,

se hacen necesarias recalibraciones periódicas. Por otra parte, es muy difícil obtener aproximaciones mejores de ± 0.1 mV en la medición de (E_{MF}), y el cálculo de los Coeficientes de Actividad implica una serie de aproximaciones y convenciones arbitrarias. Todos éstos factores se combinan para obtener un Porcentaje Relativo de Error en la determinación de Concentraciones Iónicas por Potenciometría Directa con EMIS que, según Koryta et al. (255), está dado por:

$$\% e.r. = 100 \Delta c_i / c_i \approx 4 |z_i| \Delta E_{MF} \text{ (mV)}. \quad (3.5)$$

Según se puede apreciar de (3.5), una variación en la medición de 1.0 mV origina un error de $\sim 4\%$ en el valor de c_i para especies monovalentes, en tanto que para especies divalentes se incrementa hasta $\sim 8\%$. De ésta manera, y sin tomar en cuenta el efecto de especies interferentes, el Límite de Precisión en la determinación por Potenciometría Directa derivada de la ecuación de Nernst es, según apreciaciones de Dürst (256), de $\pm 0.5\%$ sobre el valor de c_i .

Por todo lo anteriormente expuesto, la Potenciometría Directa no se constituye como una herramienta analítica de precisión y confiabilidad, por lo cual es necesario recurrir a técnicas auxiliares con el objeto de implementarla. Entre éstas técnicas destacan el uso de Celdas de Concentración y el de Adiciones Normales, que son el tema de los párrafos siguientes:

3.1.2. Uso de Amortiguadores de Fuerza Iónica.

Como se mencionó en (2.2.3) y (2.4.2.2), éstas soluciones se emplean como

un auxiliar en la reducción de interferencias. En general, el efecto de la Fuerza Iónica no es determinante sobre el resultado de la determinación, pero puede originar que éstos valores no sean reproducibles; por ello es preferible ajustar tal parámetro en aquellos casos en que se desconozca su valor aproximado. Una forma de lograr lo anterior es diluyendo la muestra 1:1 con la solución ISA (ingl. Ionic Strength Adjustor) adecuada al pH de la muestra. Las formulaciones de éstas soluciones ISA para tres márgenes de pH se ilustran en la (Fig. 3.1).

pH Muestra	ISA	FORMULACION, (mol dm ⁻³)
ALCALINO	I	Amortiguador de Acetatos, 2.0
NEUTRAL	II	KN ₃ , 2.0
ACIDO	III	CH ₃ COONa, 2.0

Fig.3.1.

Como se puede apreciar, éstas soluciones fijan el valor de la Fuerza Iónica de la Solución, pero también garantizan un exceso de Electrolito Indiferente, con esto, el valor del Coeficiente de Actividad permanece constante con un valor Cercano a la unidad. De ésta manera, la determinación de la Concentración por alguna de las técnicas que se describirán posteriormente, se vé implementada.

En la determinación de F⁻ con el EMIS de LaF₃, resulta igualmente necesario fijar el pH de la muestra en un valor de ~5.0-5.5 para evitar la interferencia de OH⁻, como enmascarar interferencias secundarias de especies que formen Complejos Estables con el F⁻. Esto se logra con el uso de las soluciones TISAB (ingl. Total Ion Strength Adjustment Buffer), propuestas por Frant y Ross (6), Harwood (257),

y Crosby et al. (258), cuyas formulaciones y características principales se muestran en la (Fig. 3.2).

TISAB	NaCl (mol dm ⁻³)	CH ₃ COOH (mol dm ⁻³)	CH ₃ COONa (mol dm ⁻³)	QUELATANTE (mol dm ⁻³)	pH	I (mol dm ⁻³)
I	1.0	0.25	0.75	NaCitr, 0.001	5.0	1.75
II	1.0	0.25	0.75	EDTA, 0.003	5.5	1.75
III	1.0	0.25	0.75	CDTA, 0.003	5.5	1.75
IV	1.0	0.25	0.75	CDTA, 0.015	5.5	2.0

Fig.3.2.

Estas soluciones se emplean en dilución 1:1 con la muestra, obteniéndose los mejores resultados con los TISAB III y IV, que incluyen como enmascarante el CDTA, Acido-Ciclohexandiaminotetraacético, minimizando la interferencia debida al Fe(III), el TISAB IV también minimiza la interferencia de Al (III) por lo cuál es una de las más empleadas.

3.1.3. Celdas de Concentración.

Se llama Celda de Concentración a una Celda Electroquímica en la que la Fuerza - Impulsora de la Reacción es un gradiente de Concentraciones; si en éste tipo de Celda no existe una Corriente Neta de Reacción, entonces existe una Transferencia de Masa Neta entre las regiones de diferente Concentración; si por el contrario, la Corriente de Reacción tiene un valor neto, el Transporte de Carga en las Reacciones de Electrodo, equilibran el Potencial de Difusión, y no hay una Transferencia de Masa Neta. Estas Celdas han sido utilizadas ampliamente para determinar Coeficientes de

Actividades por MacInnes et al. (259-63), Allmand y Pollack (264), Pearce -- y Hart (265), y Harned et al. (266, 267), éstos últimos también las han emplea- do en la determinación de Constantes de Ionización (268-70), lo mismo que Nims- et al. (271-73), sin embargo, las del primer tipo tienen su uso más extendido en la determinación de Concentraciones Iónicas, como lo ilustran en forma general -- Kolthoff y Fürman (274), y la modificación de Bouchère (275).

La técnica de Bouchère fué desarrollada posteriormente por Malmstadt et al. (276 - 79) y refinada por Durst y Taylor (280-3), quienes la denominan LNPP (ingl. -- Linear Null-Point Potentiometry) debido a que la determinación se realiza 'via ' una linealización de la relación (E_{MF}) vs. (c_1), i.e., (E_{MF}) vs. ($\log c_1$).

En esta técnica se emplean dos Electrodoes iguales, uno en contacto con la muestra y el otro con una solución normal del Ión de Interés, las soluciones se encuentran - en Contacto Electrolítico por medio de un Puente Salino. La (E_{MF}) de la Celda - así formada es, entonces:

$$E_{MF} = \Delta E_o - \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{\gamma_1(1) c_1(1)}{\gamma_1(2) c_1(2)} + \Delta \phi_L \quad , \quad (3.6)$$

donde (E_o) es la diferencia de las Constantes de ambos Electrodoes, ($\Delta \phi_L$) el Potencial de la Unión Líquida, y (1) y (2) se refieren a la muestra y la solu- ción normal, respectivamente. Si se tiene un exceso de Electrolito Indiferente, en- tonces, los Coeficientes de Actividad en las dos soluciones son iguales por el efecto de la Fuerza Iónica Constante, y el Potencial de la Unión Líquida se vuelve despre- ciable, en tales condiciones el valor de (E_{MF}) se reduce a:

$$E_{MF} = \Delta E_o - \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{c_1(1)}{c_1(2)} \quad (3.6)$$

Ahora bien, siendo (ΔE_o) un valor constante o minimizable, $c_1(2)$ se puede variar hasta igualarse con $c_1(1)$ adicionando solución normal o del Electrolito Inerte; entonces el Potencial de la Celda se vuelve Nulo, o sea

$$0 = \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{c_1(1)}{c_1(2)} ; \quad c_1(1) = c_1(2) \quad (3.7)$$

Este valor Nulo se puede lograr por dos métodos; en uno se adiciona solución normal o electrolito a (2) hasta que la lectura sea del valor deseado; en otro, se realizan éstas adiciones de manera tal que se obtengan valores previos y posteriores al valor Nulo, i.e., valores negativos y positivos de (E_{MF}), con respecto a la variación en $\log c_1(2)$, obteniéndose así una recta con pendiente $m = 59/z_1$ (mV/década, 25° C). El valor de $c_1(1)$ se obtiene interpolando hasta la intersección con ($E_{MF} = 0$), (Fig. 3.3).

Como se trata de una Adición Volumétrica, se deberá realizar una Corrección por Dilución para el valor de $c_1(2)$, de la forma,

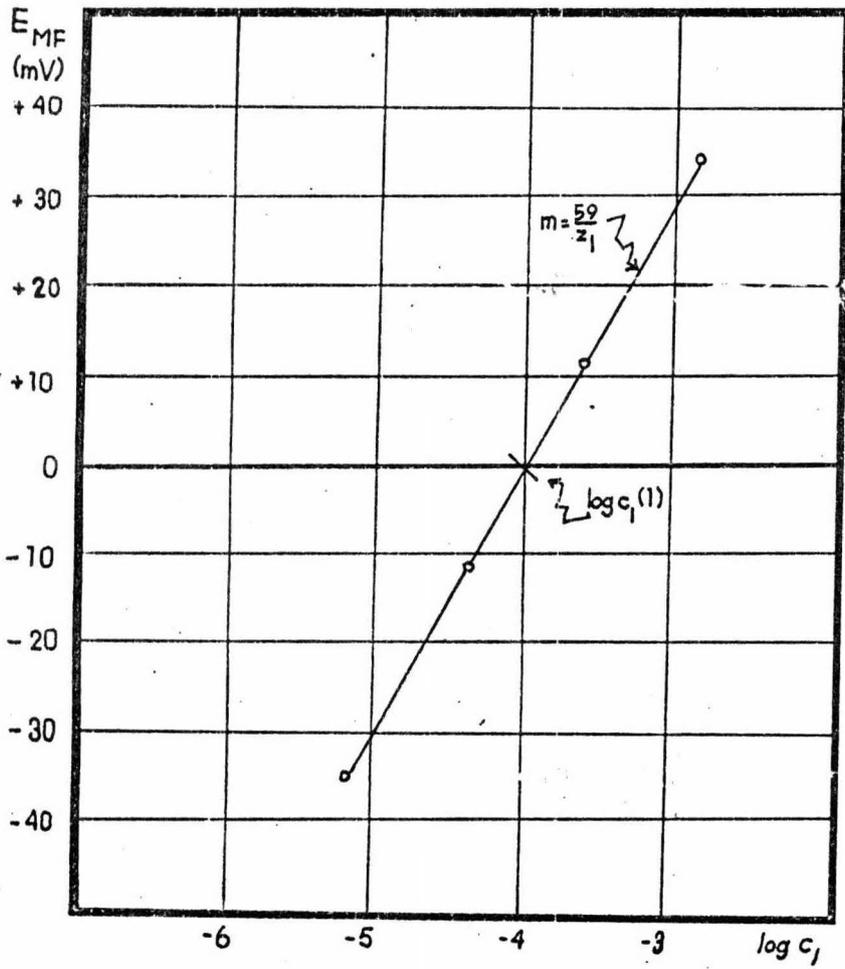


Fig. 3.3.

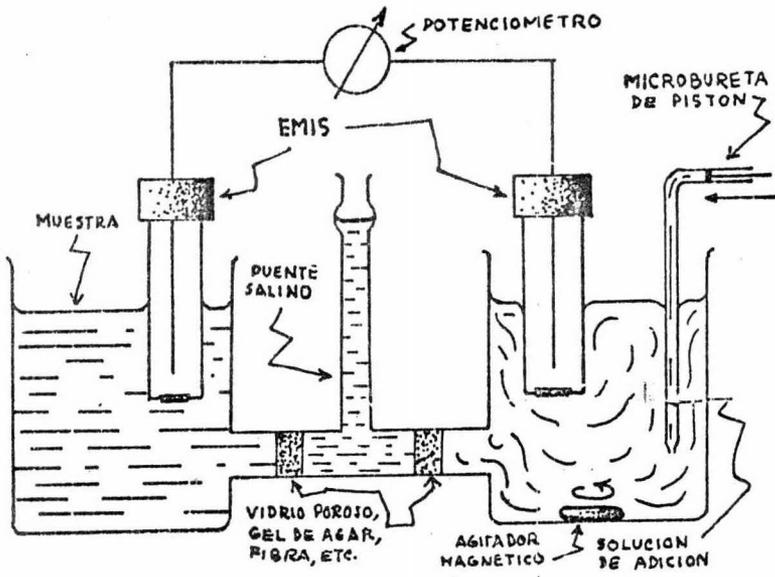


Fig.3.4.

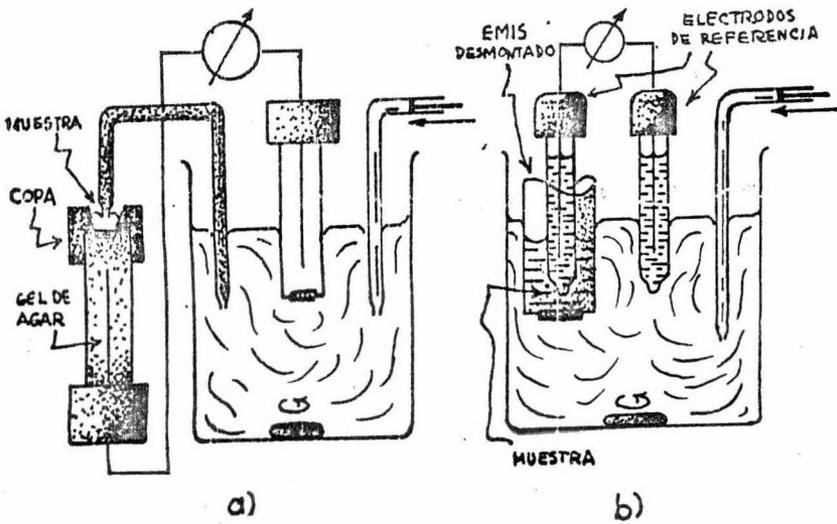


Fig.3.5.

3.1.4. Métodos de Adición y Sustracción.

Estos métodos se emplean con el objeto de minimizar las Incertidumbres propias de la Potenciometría Directa, al suprimir a la vez las Constantes de Electrodo, los Potenciales de Unión Líquida, y los Coeficientes de Actividad. En efecto, al adicionar un volumen medido de una solución normal del ión de interés a la muestra, la diferencia de lecturas está dada por:

$$\begin{aligned} \Delta E_{MF} = E_{MF}(2) - E_{MF}(1) = & (E_o(2) + S \ln c_1(2) \gamma_1(2) + \Delta \varphi_L(2)) - \\ & - (E_o(1) + S \ln c_1(1) \gamma_1(1) + \Delta \varphi_L(1)), \end{aligned} \quad (3.9)$$

o sea que,

$$\Delta E_{MF} = S \ln [(c_1(2) + \Delta c_1) - c_1(1)] = S \ln \frac{c_1(1) + \Delta c_1}{c_1(2)}; \quad (3.10)$$

donde,

$$\Delta c_1 = \frac{V(2) c_1(2)}{V(1)}, \quad (3.11)$$

y (2) se refiere a la solución de adición.

De la ecuación se tiene que,

$$c_1(1) = \Delta c_1 (10^{\Delta E_{MF}/S} - 1)^{-1} = \Delta c_1 \cdot A, \quad (3.12)$$

siendo (S) la constante de la ecuación de Nernst,

$$S = \frac{2.3RT}{z_1 F} \quad (3.13)$$

y,

$$A = (10^{\frac{\Delta E_{MF}}{S} - 1})^{-1}, \quad (3.14)$$

es el Factor de Adición.

La ecuación (3.12) es válida cuando se considera que no hay un cambio apreciable en el volumen de la muestra como resultado de la Adición, en caso contrario, se -- deberá incluir una Corrección por Dilución en la forma,

$$c_1(1) = c_1(2) \left[\frac{V(2)}{V(1)+V(2)} \right] \left[10^{\frac{\Delta E_{MF}}{S} - \left(\frac{V(1)+V(2)}{V(2)} \right)} \right]^{-1} \quad (3.15)$$

En las ecuaciones (3.12) y (3.14) es indiferente si la Adición aumenta la Concentración Inicial del Ión de Interés o la disminuye, e.g., si la Solución de Adición -- contiene una sustancia que secuestre o precipite el Ión de Interés, en este caso la -- técnica se conoce como sustracción Normal.

En ambos casos la adición se realiza en el sentido solución Normal a muestra, i.e., Titulante a Analato; la técnica inversa consiste en adicionar un volumen medido de Analato a la solución Normal. Este método fué propuesto por Durst (248) quien la designa como AAP (Ing. Analate Addition Potentiometry); en éste método la Concentración de la muestra esta dada por,

$$c_1(1) = c_1(2) \left[\left(\frac{V(2) + V(1)}{V(1)} \right) \cdot 10^{\Delta E_{ME}/S} - \left(\frac{V(2)}{V(1)} \right) \right] = c_1(2) A_a \quad (3.16)$$

siendo A_a el Factor de Adición correspondiente.

Cuando es el caso que se desconoce el valor de la constante de la ecuación de -- Nernst, e.g., por problemas en el control de la Temperatura, se puede recurrir al uso de otras técnicas que se conocen como Adición Doble y Adición Dilución.

En el método de Doble Adición, se hace uso de la ecuación (3.10) para cada Adición Sencilla, o sea,

$$\Delta E_2 = E_2 - E_1 = S \log \frac{c_1 + \Delta c}{c_1} \quad , \quad (3.17)$$

y,

$$\Delta E_3 = E_3 - E_1 = S \log \frac{c_1 + \Delta c}{c_1} \quad ; \quad (3.18)$$

dividiendo ahora (3.18) en (3.17), se tiene el parámetro (R), o sea,

$$R = \frac{\Delta E_3}{\Delta E_2} = \frac{\log[(c_1 + 2\Delta c)/c_1]}{\log[(c_1 + \Delta c)/c_1]} \quad ; \quad (3.19)$$

y la concentración de la muestra queda dada por,

$$c_1 = \Delta c (10^{R})^{-1} \quad . \quad (3.20)$$

Como resulta obvio, mientras mayor sea el incremento de volumen, aumentará la variación en la lectura provocada por tal. Para evitar ese inconveniente se recurre al -

segundo método, en el que después de una Adición Normal, se diluye la solución resultante 1:1 con un Electrolito Indiferente. Como resultado, se tiene un potencial de Dilución que se relaciona con S por,

$$S = \frac{\Delta E_d}{\log(V_f/V_0)} = \frac{\Delta E_d}{\log 2} = \frac{\Delta E_d}{0.301} \quad (3.21)$$

Con un nuevo parámetro (R_{ad}) definido por,

$$R_{ad} = \frac{\Delta E_a}{\Delta E_d} \quad (3.22)$$

la Concentración de la muestra queda como,

$$c_1 = \Delta c (10^{0.301 R_{ad}} - 1)^{-1} \quad (3.23)$$

La mayor parte de las firmas que producen EMIS, proporcionan tablas de valores de los Factores (A), (A_a), (R) y (R_{ad}), para diferentes valores de (ΔE) y (Δc_1) para especies mono y divalentes.

3.1.5. Curvas de Calibración.

Esta técnica sólo se hace necesaria cuando no se dispone de los medios necesarios para implementar una Celda de Concentración, o cuando la naturaleza de la muestra hace inconvenientes los métodos de Adición o Sustracción; en tales casos, la determinación de (E_0) se hace indispensable, y la aplicación de la Potenciometría Directa requiere de la construcción de una Curva de Calibración de (E_{MF}) vs. (a_1 , c_1 , $\log a_1$, $\log c_1$, et al.) contra soluciones con concentraciones Normales

del Ión de Interés, las cuales se pueden preparar o adquirir en el mercado, teniendo siempre cuidado que se encuentren dentro del margen de pH de operabilidad del EMIS.

En ocasiones resulta más importante determinar la Actividad Relativa de una especie iónica en un sistema dado, que la propia Concentración, pero de una u otra forma se requiere mantener un valor de Fuerza Iónica constante.

Como se discutió en (1.2.2.) el Coeficiente de Actividad tiende a la unidad a medida que la Concentración tiende a cero. Esto significa que, en soluciones diluidas, los valores de la Actividad y la Concentración sean aproximadamente iguales. Una curva típica de calibración se muestra en la (Fig. 3. 6).

3.1.6. Comparación con otras Técnicas Analíticas.

Como se pudo apreciar en (2.4), la sensibilidad de los EMIS oscila entre 10^0 - 10^{-5} mol dm^{-3} , aunque éste límite inferior se logra abatir en ocasiones hasta 10^{-20} mol dm^{-3} , lo que equivale a detectar menos de diez iones en un dm^3 de solución. Estos márgenes de sensibilidad son difícilmente igualables por métodos gravimétricos, volumétricos o espectrométricos convencionales que pudieran competir favorablemente, en cuanto a precio solamente, con la instrumentación requerida para una determinación con EMIS.

Por otra parte, el empleo de EMIS reduce mayormente, cuando no elimina, las preparaciones previas a la determinación en soluciones acuosas. Por regla general, sólo se requiere hacer diluciones con amortiguadores de fuerza iónica, y una o dos adiciones normales; en total, no más de cinco o seis lecturas de E_{MF} que no consu

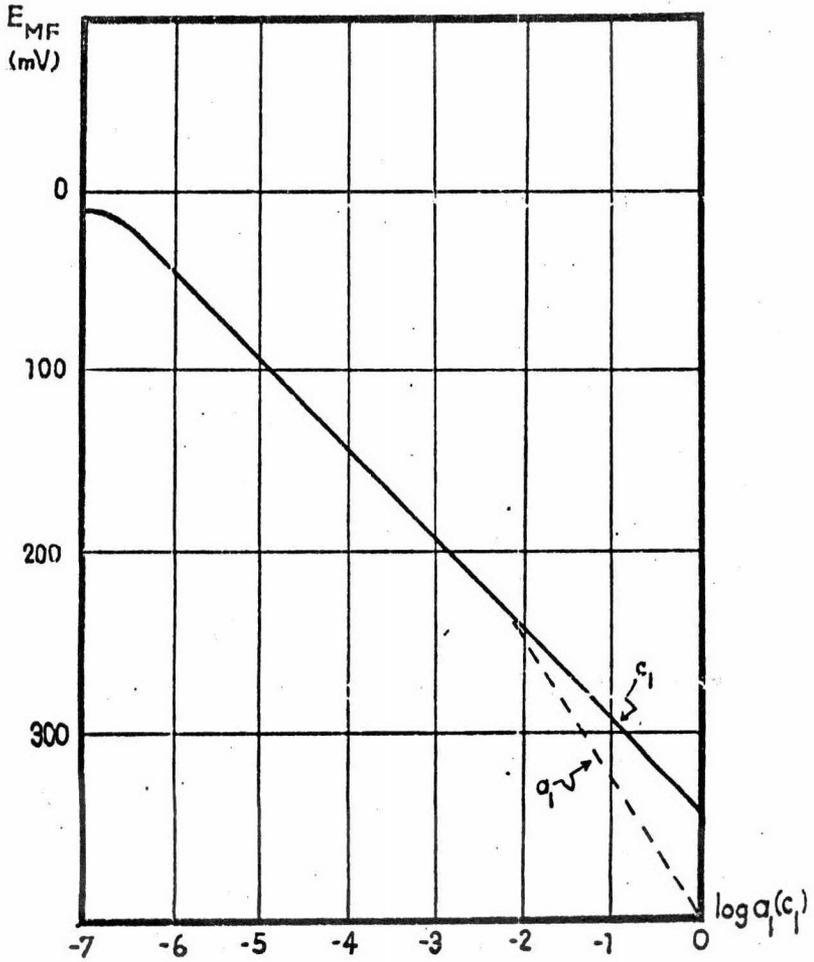


Fig.3.6.

men más del mismo número de minutos debido al tiempo de respuesta casi inmediato de éstos dispositivos. El volúmen de muestra requerido para una determinación normal es de $10\text{-}100\text{ cm}^3$, y con adaptaciones mínimas para microanálisis hasta de 10 mm^3 , con la ventaja adicional que se trata de pruebas no destructivas, i.e., no se altera la muestra para determinaciones subsecuentes; esto representa en ocasiones la posibilidad de un número indefinido de repeticiones.

En particular, el EMIS para NO_3^- resulta más sensible que el método colorimétrico de la Brucina (ver más adelante), y el EMIS de LaF_3 para determinaciones de F^- se ha constituido en corto tiempo, como una de las técnicas más precisas, exactas, sensibles, reproducibles, rápidas y versátiles, de entre las conocidas hasta la fecha. Una comparación de ésta técnica con algunas otras convencionales se puede encontrar en los trabajos de Harwood (257), y Patterson et al. (285).

Por supuesto que no todos los EMIS presentan características similares a los mencionados, y algunos otros compiten desfavorablemente con otros métodos conocidos, principalmente en lo que al efecto de especies interferentes se refiere, no obstante, pocos métodos se pueden comparar en lo concerniente a maniobrabilidad y adaptabilidad.

3.1.7. Instrumentación.

La instrumentación mínima requerida para efectuar una determinación con EMIS no se extiende más allá de un potenciómetro con escala expandida, i.e., con sensibilidad para 0.1 mV ; un electrodo de referencia apropiado, generalmente de Ag/AgCl - con unión sencilla o doble; y el propio EMIS. En el mercado se encuentran varios "

potenciómetros que cumplen con ese requisito, incluyendo los de lectura digital y los portátiles con escala de plón. Es común que las firmas productoras de EMIS -- ofrezcan asimismo los electrodos de referencia, los potenciómetros, soluciones -- patrón y amortiguadoras, y algunos auxiliares analíticos en conjunto que no exceden de cuatro a cinco veces el precio del propio EMIS, en condiciones normales de mercado.

Las técnicas de celdas de concentración y de adición normal requieren frecuentemente de microburetas de pistón, e.g., del tipo Kolbe, agitadores magnéticos, y registradores o graficadores. La inversión requerida en éstos aditamentos se vé altamente compensada si se tiene en cuenta que, con ellos, la aplicabilidad de los EMIS se -- amplía grandemente al hacer posible efectuar una gran variedad de titulaciones -- potenciométricas. Con un conjunto que incluya los mencionados aditamentos y una decena de EMIS es posible realizar determinaciones precisas, reproducibles y no - destructivas de unas cincuenta especies iónicas, que incluyen sustancias orgánicas y bioquímicas de gran importancia.

La manipulación de éste equipo, por su parte, no requiere de un cuidado extremo - o un entrenamiento especializado. Cualquier analista familiarizado con determinaciones pH, y de humedad por el método de Karl-Fischer puede, sin mayores complicaciones, efectuar determinaciones directas e indirectas con EMIS, siendo lo único susceptible de un desgaste considerable los propios electrodos.

3.1.8. BIBLIOGRAFIA.

Cammann, K.

" Das Arbeiten mit Ionesnselektiven Elektroden "

Berlin, (1973), Springer-Verlag.

Durst, R.A. " Fluoride Microanalysis by Linear Null-Point Potentiometry", Anal.-
Chem., 40, (1968), 931.

Ibid., " Determination of Fluoride by Analate Additions Potentiometry", Microchim.
Acta, 3, (1969), 611.

Ibid., Taylor, J.K., " Modification of the Fluoride Activity Electrode for Microchemi-
cal Analysis ", Anal. Chem., 39 (1967), 1483.

Frant, M.S. Ross, J.W. " Use of a Total Ionic Strength Adjustment

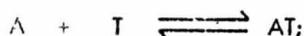
Buffer for Electrode Determination of Fluoride in water Supplies ", Anal. Chem. 40
(1968), 1169.

Harwood, J.E. " The Use of an Ion-Selective Electrode for Routine Analysis: in --
Water Samples ", Wat. Res. 3, (1969), 273.

3.2. Titulaciones Potenciométricas.

3.2.1. Curvas de Titulación.

El principio fundamental de cualquier Titulación, consiste en hacer reaccionar una especie (A) de interés, con otra especie (T), de una manera rápida, estequiométrica y completa,



(3.24)

al inicio de la Titulación, aún no existe (T) en el sistema y no se verifica la Reacción. Conforme se adiciona (T), éste reacciona con (A), y la cantidad inicial de éste último disminuye proporcionalmente al aumento de (AT). En el Equilibrio no existe exceso de (A) ó (T), y la cantidad de (T) agregada hasta entonces determina un Punto de Equivalencia en la Reacción de Titulación. Cualquier adición de (T) al sistema después del Punto de Equivalencia, provocará un exceso de ésta especie, al no quedar (A) para reaccionar.

Si se sigue el progreso de la Reacción como una Función de la variación en la Concentración de alguna de las especies que intervienen en la Reacción, ésta última se puede determinar Potenciométricamente, y como la variación en la Concentración es proporcional al volumen adicionado de una solución de (T), entonces, una forma de representar la Reacción de Titulación, es por medio de la Relación entre E_{MF} determinada se puede producir entre un EMIS sensible a (A) o (T), y un Electrodo de Referencia, de manera análoga al empleo del Electrodo -

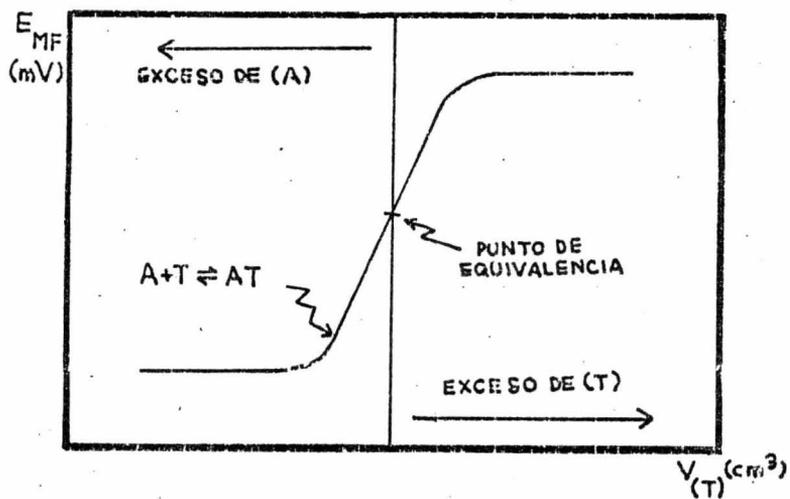


Fig.3.7.

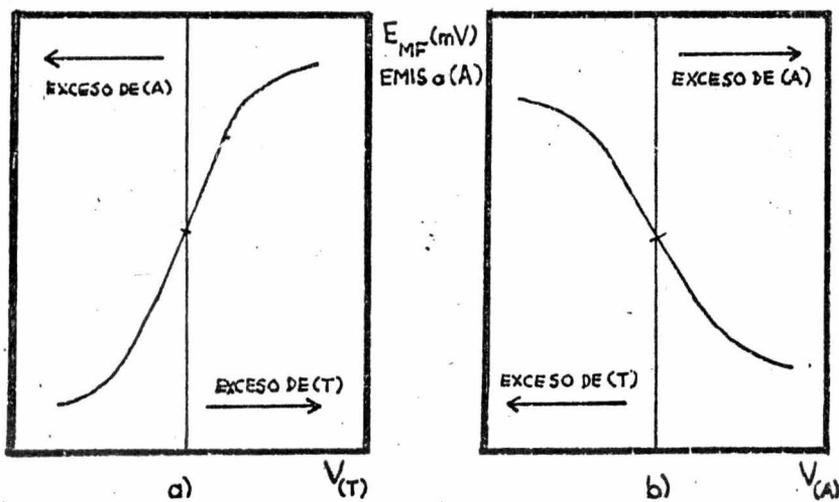


Fig.3.8.

para pH en una Reacción de Neutralización. La forma más común de la relación E_{MF} vs. V , se muestra en la (Fig. 3.7)

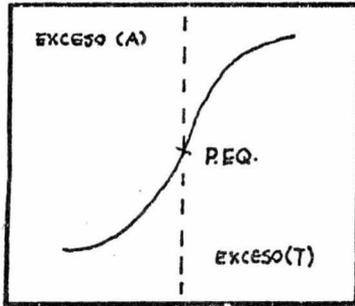
Si en la Titulación Potenciométrica se emplea un EMIS sensible a alguna de las especies que intervengan en la Reacción de Titulación, que pueden estar presentes en el Analato o en el Titulante, la Relación E_{MF} vs V puede ser ascendente o descendente, dependiendo si la especie a la que el EMIS es sensible, se encuentra presente en el Titulante o el Analato (Fig. 3.8a, b).

El Punto de Equivalencia de la Reacción de Titulación se corresponde en las Relaciones ilustradas como el Punto de Inflexión de su gráfica, i.e., cuando la Pendiente de la Tangente a la Curva alcanza un Valor Crítico; Máximo para la (Fig. 3.8a), y Mínimo para la (Fig. 3.8b). Las Curvas correspondientes a la Primera y Segunda Derivadas de E_{MF} con respecto a V , señalan el Punto de Equivalencia en una Forma más clara; en el caso de la Primera Derivada, éste corresponde al Máximo o al Mínimo; en el caso de la Segunda Derivada, el Punto de Equivalencia corresponde a la Intersección de la Porción Lineal, con la Reacta a la cual las Porciones No Lineales se vuelven Asintóticas. (Fig. 3.9a, b, c, d, e, f).

La determinación del Punto de Equivalencia en una Titulación Potenciométrica empleando como Electrodo Indicador un EMIS, se vé influenciada por el efecto de especies interferentes, que hacen desplazar o encubrir completamente los Puntos Notables de las Curvas de Titulación.

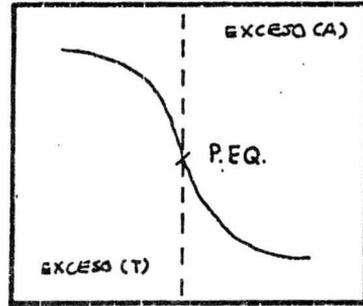
3.2.2. Método de Gran.

Este método está basado en una Linealización de la Curva de Titulación, y fue pro-

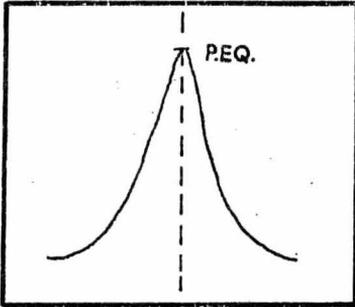


a) $V(T)$

E_{MF}

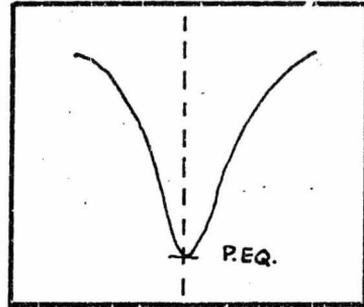


b) $V(A)$

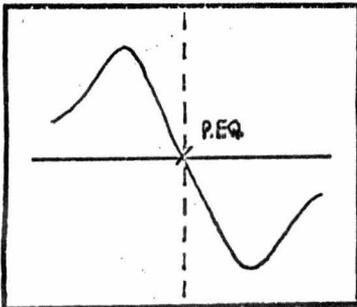


c) $V(T)$

$\frac{\Delta E_{MF}}{\Delta V}$

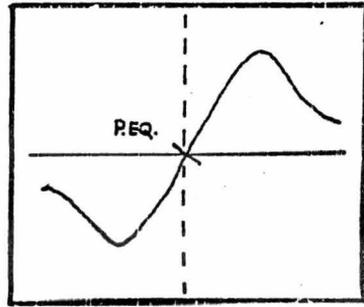


d) $V(A)$



$V(T)$

$\frac{\Delta^2 E_{MF}}{\Delta V^2}$



$V(A)$

Fig.3.9.

puesto en 1952 por el químico sueco Gran (286, 287). Rossotti y Rossotti hicieron una discusión de éste método (290), que ha sido empleado en Análisis de Aniones por Liberti y Mascini (298), y en una aplicación novedosa reciente realizada por Frazer et al. (299), con una Experimentación Interactiva con Tubos de Descarga, Simuladores, Minicomputadoras, y desde luego, EMIS.

De la forma general de la Ecuación de Nernst,

$$E_{MF} = E_o - S \log a_A + \Delta\phi_L, \quad (3.25)$$

se tiene, dividiendo entre S,

$$E_{MF}/S = E_o/S - \log a_A + \Delta\phi_L/S, \quad (3.26)$$

y

$$\log a_A = - E_{MF}/S + (E_o + \Delta\phi_L)/S, \quad (3.27)$$

o sea,

$$a_M = 10^{-E_{MF}/S} + \text{const.} \quad (3.28)$$

En el transcurso de la Titulación, la Fuerza Iónica se mantiene constante, así como $(\Delta\phi_L)$ y (γ_M) , pero la E_{MF} es alterada por la dilución correspondiente - al aumento de $V_{(T)}$. En éstas condiciones, la Ecuación de Nernst toma la forma,

$$E_{MF} = E_D - S \log (c_A V_{(A)} + c_T V_{(T)} / (V_{(A)} + V_{(T)})). \quad (3.29)$$

y la Linealización de Gran como

$$(V_{(A)} + V_{(T)}) 10^{-E_{MF}/S} = c_o (c_A V_{(A)} + c_T V_T) \quad (3.30)$$

de ésta manera, el Progreso de la Reacción se puede seguir como una relación de $(V_{(A)} + V_{(T)}) 10^{-E/S}$ vs. $V_{(T)}$, obteniéndose una o dos Porciones Lineales -- que intersectan el Eje de las Abscisas en el Punto de Equivalencia. Unas formas -- típicas de las Reactas de Gran se ilustran en la (Fig. 3.10a,b), para el caso de -- una Adición Normal en (a), y en (b) para una Titulación Potenciométrica.

Las ventajas de éste método consisten en que, por una parte, minimizan los efectos derivados de la presencia de especies interferentes en el Analato o el Titulante, -- siendo igualmente aplicable a Titulaciones Redox, de Precipitación, o Complejomé-- ticas; y por otra parte, a que sólo se requiere determinar unos pocos puntos: antes o después del Punto de Equivalencia, y el cálculo de éste se efectúa por una Extra-- polación hasta la Intersección con el Eje- $V_{(T)}$. El cálculo del término $(V_o + V) 10^{-E/S}$ se puede evitar por medio de una carta que incluya una correc-- ción por (S) y (V_{ad}) sobre la (E_{MF}) medida, en el Eje de las Ordenadas; una -- carta así para determinaciones a 25°C, se encuentra en el mercado.

3.2.3. Reacciones de Precipitación.

La presencia de especies interferentes en una Titulación Potenciométrica con un --- EMIS como Electrodo Indicador origina, como se señaló en el párrafo precedente -- que el Punto de Equivalencia presente una Desviación ó Encubrimiento, y sea impo

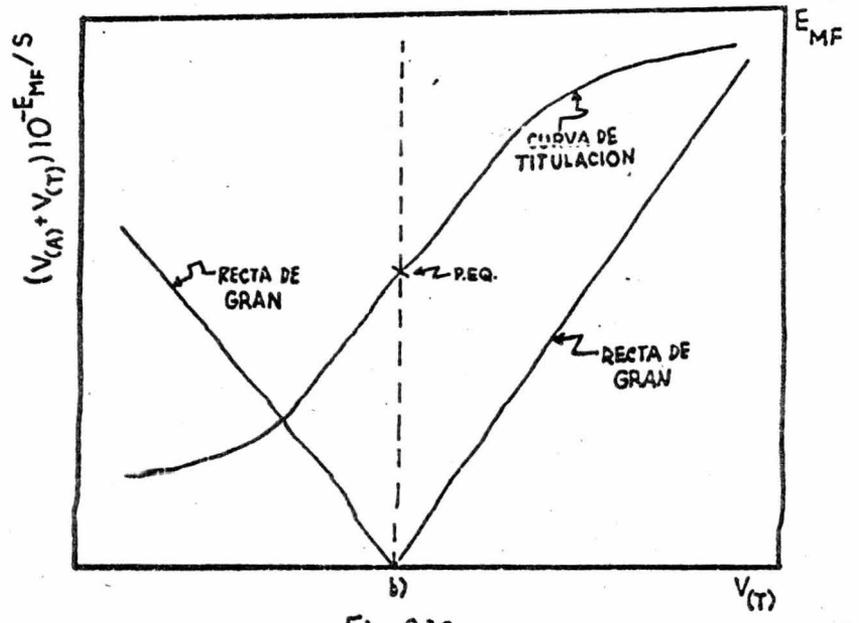
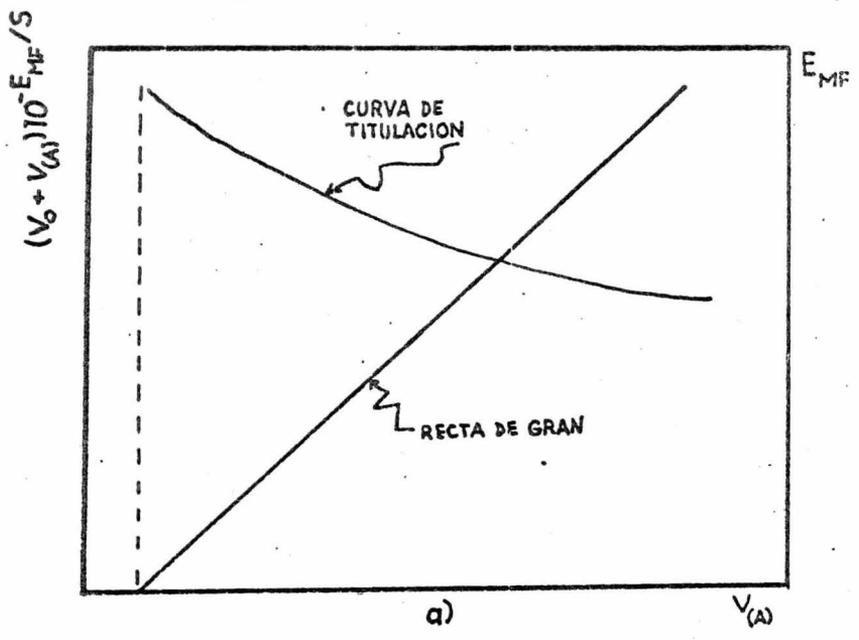


Fig. 3.10.

sible de determinar. Para una Reacción de Precipitación, la interferencia depende de dos factores principales: la Solubilidad de Precipitado formado, y los Coeficientes de Selectividad de la Membrana para cada especie interferente individual; -- éste efecto fué caracterizado por Carr (291, 292) para el caso de especies interferentes en el Analato, por su parte Schultz (293) lo hizo para los tres casos posibles, i.e., en el Analato, en el Titulante, y en ambos. Para cada caso considerado, la Concentración estimada del Ión de Interés depende de dos o más parámetros relacionados con la Solubilidad del Precipitado y las Selectividades relativas hacia las especies interferentes.

En el primer caso, en que las especies interferentes se encuentran presentes en el Analato, la dependencia de la E_{MF} medida tiene la forma

$$-\Delta E_{MF}/S = \log \left\{ \frac{1}{2} [\alpha + (\alpha^2 + 4P_{AT})^{\frac{1}{2}}] + A/(1+rf) \right\}, \quad (3.31)$$

donde:

$$\alpha = (1-f)C_0A/(1+rf), \quad (3.32)$$

$$f = c_T V_{(T)} / [C_{0(A)} V_{0(A)}], \quad (3.33)$$

$$r = C_0A/c_T \quad (3.34)$$

y

$$A = \sum_I K_{(A),I}^{POT} c_I; \quad V_{(T)} = 0, \quad (3.35)$$

indicando (A) la especie de interés, (T) el Titulante, (o) inicial, e (I) la -

especie interferente considerada.

En éste caso y en los que siguen, la Concentración de (A) está dada por:

$$c_A = \frac{1}{2} [\alpha + (\alpha^2 + 4P_{AT})^{\frac{1}{2}}] \quad (3.36)$$

y la ecuación (3.31) se reduce a:

$$-\Delta E_{MF}/S = \log c_A + \log [A/(1+rf)] ; \quad (3.37)$$

(r) se conoce como Factor de Dilución, y (f) como Fracción Titulada.

Cuando las especies interferentes se encuentran en el Titulante, la dependencia de E_{MF} tienen la forma,

$$-\Delta E_{MF}/S = \log c_A + \log [rfL/(1+rf)], \quad (3.38)$$

donde:

$$L = \sum_I K_{(A),I}^{POT} c_I \quad (3.39)$$

se emplea para diferenciarla de (A) para el Análisis.

Para el caso en que las interferencias se encuentran presentes tanto en el Analito -- como en el Titulante, la dependencia de E_{MF} es el resultado de la combinación de las contribuciones particulares,

$$-\Delta E_{MF}/S = \log c_A + \log [A/(1+rf)] + \log [rfL/(1+rf)] . \quad (3.40)$$

El trabajo de Schultz (293), incluye los Errores Porcentuales Relativos a la varia

ción de cuatro factores, i.e., (c_I) , (c_A) , (K_{eq}) , y (r) para los tres casos estudiados.

3.2.4. Complejometrías.

En el caso de las Titulaciones Potenciométricas por formación de Complejos, los efectos derivados de la presencia de especies interferentes dependen también de dos factores: la Constante de Estabilidad del Complejo, y las Selectividades hacia cada especie interferente particular, de manera análoga a las Titulaciones por Precipitación. Las formas de dependencia para estas Titulaciones fueron investigadas por Schultz (294), y tienen como fundamento ecuaciones similares a las derivadas por Meites et al. (259-8) para las Curvas de Titulación en general, considerando los tres casos discutidos en su trabajo anterior.

Para la Reacción de Formación del Complejo,



la Constante de Equilibrio está dada por la Estabilidad del Complejo,

$$K_{eq} = K_{EC} = \frac{C_A C_Y}{C_{AY}} \quad (3.42)$$

La Concentración de A durante la Titulación está dada por,

$$C_A = \frac{1}{2} \left[\beta + (\beta^2 + 4K_{EC}C_{o(A)}(1+rf))^{1/2} \right] \quad (3.43)$$

donde,

$$\beta = C_{o(A)} \left[\frac{(1-f)}{(1+rf)} \right] - K_{EC} \quad (3.44)$$

Considerando ahora que, en general, las especies interferentes poseen un Número de Carga diferente que la especie de Interés, se redefinen los parámetros A y L en

la forma

$$A = \sum_I K_{(A)I}^{POT} C_I^{z_A/z_I} = \sum_I A_I \left[\frac{V_{o(A)}}{V_{o(A)} + V_Y} \right]^{z_A/z_I} = \sum_I A_I / (1+rf)^{z_A/z_I} \quad (3.45)$$

y,

$$L = \sum_I K_{(A)I}^{POT} C_I^{z_A/z_I} = \sum_I L_I \left[\frac{V_Y}{V_{o(A)} + V_Y} \right]^{z_A/z_I} = \sum_I L_I \left(\frac{rf}{1+rf} \right)^{z_A/z_I}; \quad (3.46)$$

entonces, se tiene la dependencia total de la E_{MF} , como la interacción de los dos casos aislados.

$$-\Delta E_{MF}/S = \log C_A + \log \sum_I A_I / (1+rf)^{z_A/z_I} + \log \sum_I L_I \left(\frac{rf}{1+rf} \right)^{z_A/z_I} \quad (3.47)$$

Al igual que en su anterior trabajo, Schultz presenta una Tabla de errores Porcentuales Relativos a la variación de C_o y K_{EC} , para especies con Número de Carga uno y dos, en los tres casos estudiados.

3.2.5. Instrumentación.

El equipo necesario para efectuar Titulaciones Potenciométricas con EMIS como Electrodo Indicadores, es esencialmente el mismo enlistado en (3.1.7); sin embargo, -

según se discutió en (3.2.1. y 2) el Método de Gran es el más confiable y preciso para determinar Puntos de Equivalencia. Esto hace posible la supresión del Registrador ó el Graficador. El uso del Papel semi-Gran elimina el cálculo del término volumétrico, y el número de determinaciones, con la consiguiente reducción del tiempo global.

3.7.6. Bibliografia.

Cammann, K.

" Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden "

Berlin, (1973), Springer-Verlag.

Durst, R.A., " Analytical Techniques and Applications of Ion-Selective Electrodes",
en Durst, R.A. (Ed.), op.cit.

Frazer, J.W., Kray, A.M., Selig, W., Lim, R., "Interactive-Experimentation -
Employing Ion-Selective Electrodes", *Anal. Chem.*, 47, (1975), 869.

Gran, G., " Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations" -
Analyst, 77, (1952), 661.

Liberti, A., Mascini, M., " Anion Determination with Ion-Selective Electrodes --
Using Gran's Plots. Application to Fluoride", *Anal. Chem.*, 41, (1969), 676.

Meites, L., Meites, T., " Theory of Titration Curves. Part VI. The Slopes of --
Potentiometric Chelometric Titration Curves ", *Anal. Chim. Acta*, 37, (1967), 1.

Rossotti, F.J.C., Rossotti, H. " Potentiometric Titrations Using Gran Plots. A. -
Textbook Omission", *J. Chem. Ed.* 42, (1965), 676.

Schultz, F.A., " Titration Errors and Curve Shapes in Potentiometric Titrations --
Employing Ion-Selective Electrodes", *Anal. Chem.*, 43 (1971), 502.

Ibid., " Titration Errors in Chelometric Titrations Employing Ion-Selective Indicator
Electrodes", *Anal. Chem.* 43, (1971), 1523.

3.3. Algunas Aplicaciones Analíticas.

3.3.1. Fluoruros.

El EMIS de LaF_3 para la determinación del pF es, con mucho, el más notable de -- éstos ingenios, y el que mayor atención ha recibido por parte de investigadores y -- usuarios, como lo atestigua el enorme volúmen de Literatura con él relacionado. -- Este fenómeno obedece, a juicio del autor, a dos factores principales. Por una --- parte, se debe considerar que fué el primer EMIS exitoso preparado desde la apari- ción del Electrodo de Vidrio para pH a principios de Siglo, lo que provocó un súbi- to interés en el medio relacionado, y el subsecuente número de estudios y búsquedas de aplicaciones; además éste Electrodo es único en su tipo de entre los existentes en el mercado, i.e., con Membrana de Monocristal. Por otra partem el Fluoruro -- es un lón de interés especial en varios campos y los métodos convencionales para -- su determinación, e.g., Destilación en un medio drástico con ulterior estimación -- Colorimétrica, a más de tediosos son pocos precisos; no es por tanto sorprendente, que un método seguro, rápido y confiable, acaparase la atención de tales campos, acto- seguido a su aparición.

La Determinación de Fluoruros por medio del EMIS de LaF_3 ha sido ilustrada en la -- discusión de varios Métodos Analíticos, e.g., (3.1.1-4), donde también se han -- mencionado sus características. De entre ellos, la Adición Normal implementada -- por el Método de Gran parece ser el más confiable, especialmente con las técnicas especiales de AAP y LNPP. Con éstas técnicas es posible realizar determinaciones en Tamaños de Muestra de 10 mm^3 , con un % e.r., menor o igual a 1% en el rango

de ng.

Un gran número de Aplicaciones de éste Electrodo, y en general de todo el campo relacionado con EMIS, Electrodo de Referencia y Potenciometría, se puede encontrar en las revisiones de Buck (241, 299), en el Número Especial del mes de Abril de cada año par, de Anal. Chem.; es de esperarse que la próxima edición de ésta - revisión (1976), incluya un número incrementado de aplicaciones de éste Electrodo, entre otros temas.

Una versión del EMIS de LaF_3 ha sido utilizado por el autor, con una técnica de -- Adición Normal sencilla y fijando la Fuerza Iónica del Analato con soluciones ISA, durante su trabajo de Análisis Rutinario de muestras acuosas en el Laboratorio de la C.F.E., con resultados satisfactorios. Las determinaciones así efectuadas, al compararse con las obtenidas por Colorimetría con Amarillo de Alizarina previa Destilación en un Medio Sulfúrico Drástico, resultaron más precisas y reproducibles que las últimas, y se encuentran a disposición de quién lo solicite. El EMIS, el Electrodo de Referencia y el Potenciómetro Digital empleados por el autor, provienen de una misma Firma de Membrecia Suiza. La Técnica de Adición empleada es una de las recomendadas en el Instructivo del EMIS proporcionado por el Proveedor; las soluciones ISA empleadas han sido preparadas 'in situ' con agua bidestilada en un destilador de vidrio, y reactivos analíticos de una Firma Alemana, según las Formulaciones contenidas en el mismo Instructivo. Tanto el EMIS como el Electrodo de Referencia se mantienen hidratados en una Solución Normal de Fluoruro cuando no están en uso y, como - el Método de Adición se basa en diferencias relativas de E_{MF} ; no se ha considerado

necesaria una recalibración periódica.

3.3.2. Otros Halogenuros.

Las determinaciones de pCl, pBr, y pI con EMIS sensibles a éstas especies, no parecen ser tan confiables como las de pF, debido a que cada una es interferente de las otras dos, y los métodos normales para su reducción no resultan suficientemente efectivos. La Presaturación del Analato con el Haluro de Plata particular ofrece una opción adecuada, no obstante se considera preferible recurrir a una Adición Normal previa Dilución 1:1 con una ISA, con el objeto de evitar introducir en la muestra especies posiblemente interferentes en otras determinaciones. Este método no requiere de calibraciones y los valores del Factor de Incremento (A) son igualmente aplicables a todos los Halogenuros, en virtud de que se trata de especies monovalentes. El autor ha realizado determinaciones con EMIS para pCl, pBr, y pI, de la misma Firma Suiza del caso del EMIS para pF mencionada en el párrafo anterior con un Método de Adición Análogo, obteniendo, para el caso del Cloruro, resultados similares a la Volumetría con AgNO_3 . Estos resultados se encuentran, asimismo, a disposición de quien lo solicite.

3.3.3. Boro.

No existe reportado un EMIS sensible a alguna especie iónica de B, e.g., Borato; sin embargo, se puede utilizar una Membrana Líquida adaptada con Respuesta al BF_4^- , según el Método propuesto por Carlson y Paul (300-1), para la determinación de Boro en muestras agrícolas. La preparación de la Membrana y el Acondicionamiento del Analato requieren de un exceso de HF, por lo que se necesita proteger

el Electrodo de Referencia con un recubrimiento de Polietileno o Parafina, y emplear recipientes y medidas de Polipropileno. Con éste Método es posible determinar Concentraciones de Boro hasta de 10^{-5} mol dm^{-3} .

3.3.4. Calcio y Magnesio.

Las concentraciones de éstos Cationes resultan de una importancia especial en todo el campo relacionado con el Tratamiento y el Abastecimiento de Agua para usos Industrial y Municipal, ya que el contenido de sus sales determinan el Tipo y el Grado de la Dureza del Fluído. Varios EMIS para pCa se encuentran en el mercado, y una firma Norteamericana ofrece otro para Concentración Total de metales Divalentes. Sin embargo, el uso de EMIS para éstos Cationes, no ofrece alguna ventaja definitiva sobre las Volumetrías Complejométricas con EDTA, excepto en el caso de Registro Continuo y la Investigación Biomédica del pCa, dada la importancia de éste Cación en los Sistemas Biológicos, y las propias características del EMIS. Algunas aplicaciones en éstos campos serán discutidas en párrafos posteriores.

3.3.5. Tiocinato.

El EMIS de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgSCN}$ para pSCN presenta una sensibilidad de 10^{-5} mol dm^{-3} de SCN^- , pero también la desventaja de ser particularmente susceptible a la acción de Medios Alcalinos, o fuertemente Reductores. La versión de Freiser parece no tener éstos inconvenientes, pero no se ha encontrado en la Literatura consulta suficiente material para sostener tal afirmación.

3.3.6. Hierro, Cobre y Vanadio.

La importancia de las especies iónicas que son capaces de formar éstos metales se encuentra fuera de discusión, sin embargo, los Métodos Volumétricos y Colorimétricos comúnmente empleados para su determinación presentan una sensibilidad poco marcada, y las interferencias los hacen poco confiables, aún en el caso de sofisticaciones como las AAS (Espectrometría de Absorción Atómica), y la Fluorescencia de Rayos Röntgen (Aplicable sólo a Muestras Sólidas).

Cattrall y Chin-Poh reportaron recientemente (239), un EMIS de Alambre Recubierto con una Membrana de Respuesta al FeCl_4^- , para determinaciones de Fe(III) en Concentraciones hasta de $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, comparativamente superior a Técnicas Volumétricas, e igual a la Fluorescencia de Rayos Röntgen en muestras sólidas posteriormente disueltas. El EMIS de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ para Cu(II) ha demostrado ser suficientemente sensible y confiable para determinaciones de hasta $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu(II) , sin interferencias apreciables. Este Electrodo, por otra parte, ofrece una forma de determinar V(V) por Titulación Potenciométrica con Cu(II) en presencia de EDTA, técnica anteriormente poco confiable por falta de un indicador adecuado. La Sensibilidad obtenida por éste Método es análoga a la del caso del Cu(II) , y asimismo, sin interferencias apreciables.

3.3.7. Sodio y Potasio.

Desde la introducción del Electrodo de Vidrio para pH hasta la preparación de Membranas Vítreas selectivas al Na(I) , y en general a Cationes Alcalinos, transcurrió

casi medio Siglo, según se mencionó en (2.1.1) y (2.4.1.1), resultando infructuosos los intentos realizados, hasta la fecha de preparar una Formulación selectiva para el Potasio en presencia de Sodio. Por otra parte, en (2.1.9) y (2.4.3.2) se discutió sobre cómo la acción permanente de ciertos Antibióticos Macro-cíclicos en Membranas de Organos Celulares, condujo a la preparación de Membranas Líquidas para el K(I) sin interferencias apreciables por parte del Na(I), sobre todo con Portadores Neutrales como la Valinomicina, la Nonactina, y ciertos Poliéteres de Pedersen, puros o en mezclados entre sí.

Siendo el Potasio la principal interferencia en la determinación del Sodio por Técnicas convencionales, y viceversa, el empleo de EMIS de Vidrio y Estado Líquido con Portadores Neutros para determinaciones de Sodio y Potasio, respectivamente, en muestras que contengan ambos Iones, parece satisfacer las condiciones de un Método limpio, rápido y seguro. Las Sensibilidades de ambos Electrodo, varían de 10^0 a 10^{-6} mol dm^{-3} del Cation particular, sin mayores problemas que el control de pH.

3.3.8. Nitratos.

El EMIS de Membrana Líquida selectiva para pNO_3 , ha demostrado mayor Sensibilidad que el Método Colorimétrico de la Drucina, según determinaciones reportadas por Paul y Carlson (302). Este Método es, además, directamente aplicable en el Análisis de Suelos, Productos Agrícolas, y Aguas Naturales contaminadas, y en problemas en los que no se recomienda la Filtración o la Extracción de la muestra. El (%E) con éste Método es del orden de ± 5 , en el rango de $2-30mg\ dm^{-3}$ como N; comparativamente igual al Método del Acido Fenoldisulfónico.

3.3.9. Bibliografía.

Buck, R.P., " Ion Selective Electrodes, Potentiometry, and Potentiometric Titrations " *Anal. Chem.*, 46, (1974), 28 R.

Cammann, K.

"Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden "

Berlin, (1973), Springer-Verlag.

Carlson, R.M., Paul, J.L. " Potentiometric Determination for Boron as Tetrafluoroborate ", *Anal. Chem.*, 40, (1968), 1292.

Durst, R.A. " Analytical Techniques and Applications of Ion-Selective Electrodes ", en Durst, R.A. (Ed.), *op. cit.*

Koryta, J., " Theory and Applications for Ion-Selective Electrodes ", *Anal. Chim. Acta*, 61, (1972), 329.

Ross, J.W. " Solid-State and Liquid-Membrane Ion-Selective Electrodes ", en Durst, R.A. (Ed.), *op. cit.*

Tomysl, J., " Ion-Selective Electrode Analysis ", en West, T.S. (Ed.), *Med. tech., Publ. Co., de Int. Rev. Sci., : Phys. Chem., Ser. One*, 12, (1973), 123.

3.4. Técnicas Especiales en Pruebas de Campo.

3.4.1. Determinación de Contaminantes Atmosféricos.

La técnica comúnmente empleada para la Determinación de Contaminantes Atmosféricos en muestras de Gases de Escape o directas, consiste en la Fijación del Contaminante particular en una solución adecuada, e.g., para Acidos Halogenhídricos en soluciones de NaOH, 0.1 mol dm^{-3} . (Fig. 3.11).

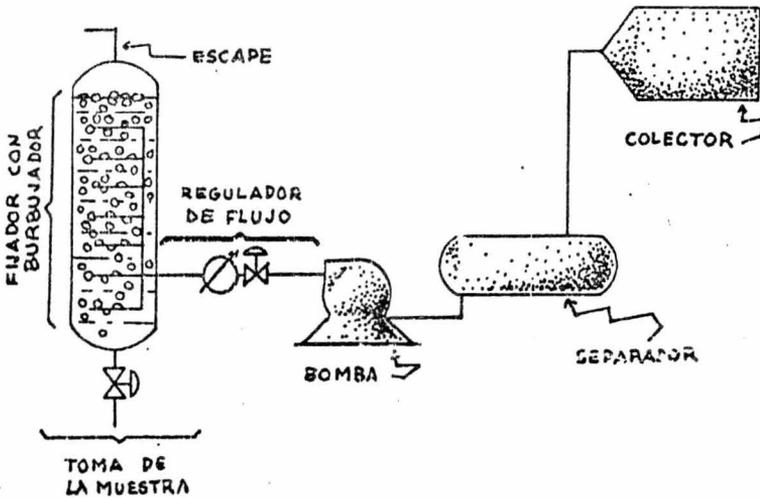


Fig. 3.11.

En ocasiones se requiere acondicionar el Analato previo a la Determinación con EMIS, e.g., en el caso de Fluoruros, es necesario neutralizar la solución alcalina -

con CH_3COOH , para evitar la interferencia del OH^- . La Determinación se realiza preferentemente con una Adición Normal implementada con el Método de Gran; de esta manera, se pueden emplear EMIS de pF, pCl, pNO_3 , pHSO_3 , y pSO_4 , para detectar HF, HCl, NO_2 , SO_2 y SO_3 , incluyendo Método de Registro continuo. La Fijación de CO se hace en una solución de I_2O_5 , y la Determinación incluye el uso de dos Electrodo de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgCl}$ en una técnica que será discutida con posterioridad; la de SO_2 se efectúa en una solución alcalina de I_2 , detectando el I^- producido con dos Electrodo de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$, y resulta más conveniente que el empleo del EMIS para SO_2 mencionado en (2.4.4.5). En los casos del CO_2 y el NH_3 sí resultan convenientes los Electrodo Sensibles a Gases, y la técnica se simplifica puesto que ambos gases se pueden absorber en agua destilada.

3.4.2. Análisis de Aguas Residuales.

Como se mencionó en (3.3.8); el EMIS para pNO_3 demostró ser más sensible que el Método de la Brucina y directamente aplicable en Aguas Naturales contaminadas. Otros EMIS presentan características similares para la detección de contaminantes de importancia, e.g., Fluoruros con el EMIS de LaF_3 . De acuerdo con la Literatura consultada, aún no se ha reportado un Electrodo sensible a pPO_4 , a excepción de los propuestos por Buchanan y Seago (305), y Morazzani-Pelletier y Baffier (306), con pobres características; sin embargo, Negelberg et al. (236) han reportado uno para pHPO_4 del tipo Freiser. Otra posibilidad de Investigación sería el empleo de películas Enzimáticas, apoyada por la singular importancia que tienen sus Grupos (PO_3 —) y (— PO_2 —) en los sistemas bioquímicos, e.g. Acidos Nucléicos, --

Fosfolípidos, TPN, ATP, et al., en procesos dirigidos o enlazados por Actividad Enzimática; esto, según el criterio del autor. Con la salvedad del Fosfato, la Determinación directa en Efluentes Industriales y Aguas Naturales contaminadas, se puede realizar para los principales contaminantes hidrosféricos, e.g., NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CrO_4^- , BO_3^{3-} , Na(I) , K(I) , Ca(II) , NH_4^+ , Pb(II) , Cu(II) , Hg(I) y (II) , Zn(II) , Cd(II) , Fe(II) y (III) , y Alquilulfonatos Detergentes, con Sensibilidades y Selectividades satisfactorias. Estas determinaciones se pueden hacer 'in situ' con el auxilio de un Potenciómetro Portátil con Escala Expandida o Calibrada para plón; de ésta manera y con una colección adecuada de EMIS, la Potenciometría Directa en el Curso o el Depósito de Interés, o los Método de Adición simplificados resultan bastante cómodos y seguros. (Fig. 3.12.).

3.4.3. Pruebas Oceanológicas y Limnológicas.

El Agua de Mar es uno de los Medios Naturales más apropiados para el empleo de EMIS, ya que garantiza un Exceso de Electrolito Inerte y mantiene una Fuerza Iónica constante; además, las especies determinables con EMIS se encuentran en un margen de Concentraciones que concuerda con la Sensibilidad relativa de éstos dispositivos. La rápida Respuesta de los EMIS, y el uso de un Potenciómetro Portátil con Escala Expandida y Compensador Termostático, hacen factible la Determinación de Contenidos Iónicos a lo largo de un Perfil Oceanológico de Interés, de una manera simple.

En efecto, una Embarcación de pequeño Desplazamiento provista de un Cabrestante con un cabo de Acero Inoxidable es suficiente; el Cable se lastra con una Plomada -

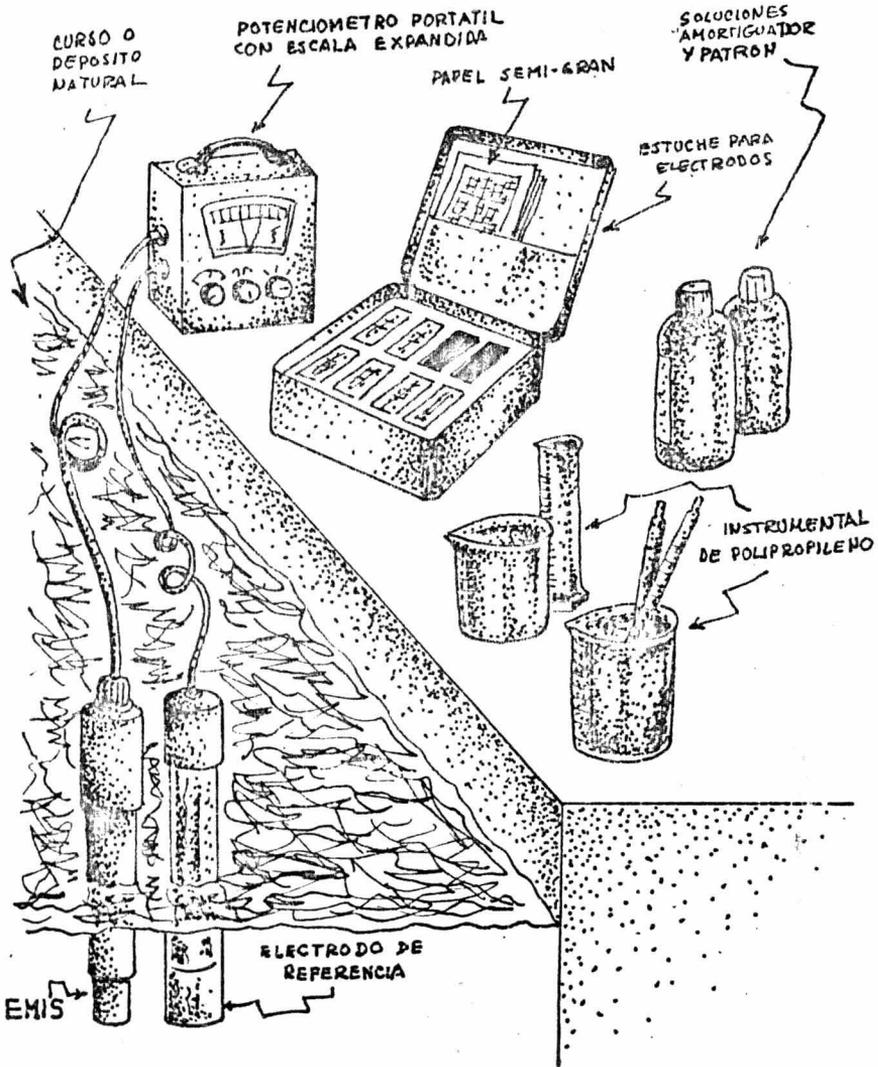


Fig. 3.12.

y se le fija un conjunto de EMIS y Electrodo de Referencia, con la Cubierta y la Co ne x i o n Ex te r n a debidamente aisladas con Parafina ó Cinta de Teflón, y provistos --
de un Alambre especial recubierto de un aislante resistente al medio y con una longi-
tud de acuerdo a la profundidad deseada. Se suelta el cable suficiente y se conectan
al Potenciómetro cada par de alambres correspondientes al conjunto EMIS-Electrodo-
de referencia para una determinación dada. De esta manera se pueden realizar tan-
tas determinaciones de especies ionizadas como se EMIS individuales se dispersen. Se
debe tener cuidado de sellar los orificios de llenado de Referencia Interna en aque-
llos Electrodo que la presenten, y de proteger con un tubo de Polietileno los Electro-
do de Cuerpo de Vidrio. (Fig. 3.13).

Si la Embarcación es de Mediano Desplazamiento y se dispone de personal no tripu-
lantes suficiente, las Determinaciones se pueden simplificar muestreando con botellas
Nanssen o VanDorn, efectuándolas inmediatamente y por separado, con Adiciones --
Normales.

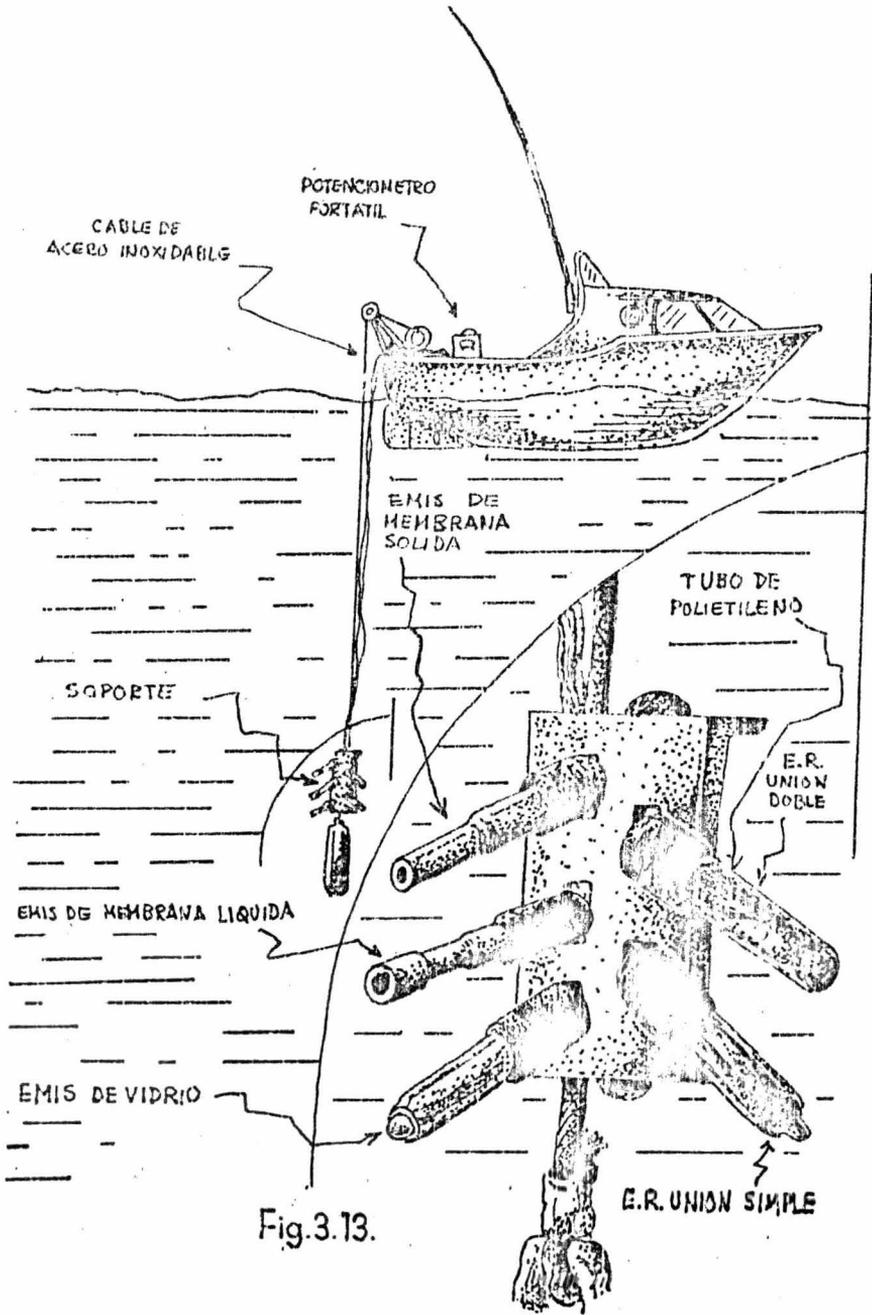


Fig. 3.13.

3.4.4. Bibliografic.

Ibid. (3.3.9)

3.5. Pruebas en Sistemas Biológicos.

3.5.1. Determinaciones en Fluidos Extracelulares.

Una variedad de especies iónicas, tales como Cationes Alcalinos y Alcalinotérreos, - e, g., Na^+ , K^+ y Ca^{2+} ; Halógenos como Cl^- , y F^- ; y fundamentalmente la relación H^+ / OH^- , i.e., pH; resultan determinantes en gran número de Procesos Bioenergéticos y Metabólicos. La Determinación de éstas especies con un Mínimo de Error -- comprende la doble utilidad de poder investigar con mayor profundidad el Mecanismo de éstos procesos, y la detección de sus alteraciones patológicas, -diagnósis.

Esta doble importancia es igualmente aplicable en lo que se refiere al Nivel de la Concentración o la Actividad de Sustancias Bioquímicas de importancia, como es el caso de Aminoácidos, Ácidos Nucleicos, Glúcidos, Fosfolípidos, Enzimas y Hormonas, entre otras.

Una serie de investigaciones en los Campos de la Fisiología, La Inmunología, La -- Biología Celular, y afines, han demostrado que la Conducción de Impulsos Eléctricos en las Neuronas, los Mecanismos del Transporte de Masa y Energía durante el Metabolismo, la Transferencia de Información Genética y, en general, casi todos los Procesos Biológicos conocidos, dependen en gran parte de fenómenos electroquímicos gobernados por los correspondientes gradientes del Potencial Electroquímico en las diferentes Regiones Intra ó Extracelulares de Interés.

Como resulta claro de todo lo anterior, la Tecnología de los EMIS reviste acaso mayor importancia en los Sistemas Biológicos, que en todos los demás campos en que -- encuentra aplicabilidad, actual o eventual. En particular, cuatro desarrollos de la -

Tecnología Específica de éstos Ingenios, han resultado determinantes en la Investigación Biomédica. *ñ.s.*, las Celdas de Flujo, los Electrodo de Membrana Recubierta, las - - Técnicas de Microanálisis - particularmente la preparación de Mini y Microelectrodos y el empleo de Circuitos de Medición Eléctrica de Alta Impedancia.

Las Celdas de Flujo resultan particularmente importantes cuando se requiere el Control Continuo del Nivel de Concentración de alguna sustancia, presente en márgenes Micromolares y Submicromolares, tamaños de muestra reducidos, e intervalos de tiempos dados. El elemento de diseño principal consiste en la modificación de la parte sensible del EMIS, de manera tal que la Membrana Selectiva se encuentre en contacto con un Flujo Continuo de Analato; algunas de éstas adaptaciones se muestran en las - - (Figs. 3.14a., b, c, d, e).

Un arreglo comúnmente empleado en la Determinación de Enzimas o Sustratos, que -- incluye en el Arreglo Electrodo Celdas de Flujo, se muestra en la (Fig. 3.15).

Otra de las técnicas de Microanálisis esta basada en una adaptación en el EMIS análoga a la empleada en el Método LNPP, cf.(3.1.3), para tamaños de muestra en 10mm^3 , una Microcopa que, en este caso, incluye una película de Poliacrilamida con la Enzima dispersa; la Celda se completa con un Minielectrodo de Referencia.

Una versión de este arreglo, para Determinaciones de Amigdalina, se muestra en la - (Fig. 3. 16).

Sobre el Desarrollo de Minielectrodos, éste se encuentra íntimamente relacionado -- casi incluido, con el de los Microelectrodos empleados en la Determinación de Actividades Iónicas Intracelulares, que es el tema del siguiente párrafo. Por tal razón, el

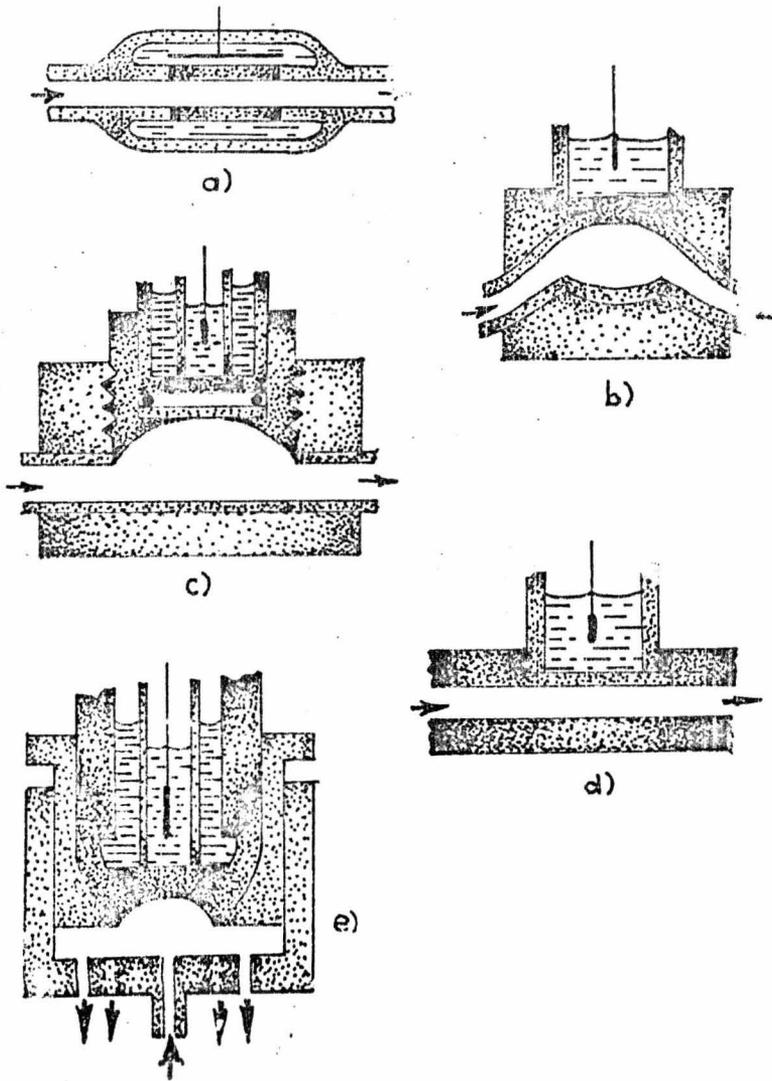


Fig.3.14.

material correspondiente a éstos será incluido ahí.

Los circuitos de Medición Eléctrica de Alta Impedancia son necesarios para el trabajo con Mini y Microelectrodos, debido a que la resistencia eléctrica de éstos dispositivos aumenta bruscamente con la reducción del diámetro de la membrana sensible, no es raro trabajar con valores de ca. $10^9 - 10^{11} \Omega$, según Rechnitz (307-8). Las técnicas ilustradas en éste párrafo son aplicables para determinaciones 'in vitro' - pero los arreglos que incluyen Mini electrodos con Registradores de Alta Impedancia, y algunos Electrodo de Membrana Recubierta, pueden ser utilizados para Mediciones 'in vivo', no sólo en Tejidos y Conductos Sanguíneos o Plasmáticos, sino en Células de tamaño medio, e.g., ciertas Neuronas con volumen total de 0.5 mm^3 ; éstos ingenios serán discutidos en el próximo párrafo tomando en consideración que, siendo -- implantables en el interior de Células, su empleo fuera de ellas resulta más fácil, y es utilizado frecuentemente. Existen revisiones muy completas del material relacionado con ésta sección, cf. Moore (309), Khuri (310), Walker (311), Rechnitz (307-8), y Thomas y Partridge (312).

3.5.2. Determinación de Actividades Iónicas Intracelulares.

La implantación de Microelectrodos capaces de detectar actividades iónicas en el interior de Células vivas, resulta difícil de ser creído. Sin embargo, no se trata únicamente del caso de unos pocos desarrollos logrados por algunos investigadores en circunstancias especiales, sino que existen ya en el mercado varias versiones de éstos Sensores. Este proceso ha sido posible por el progreso logrado en la Tecnología de la

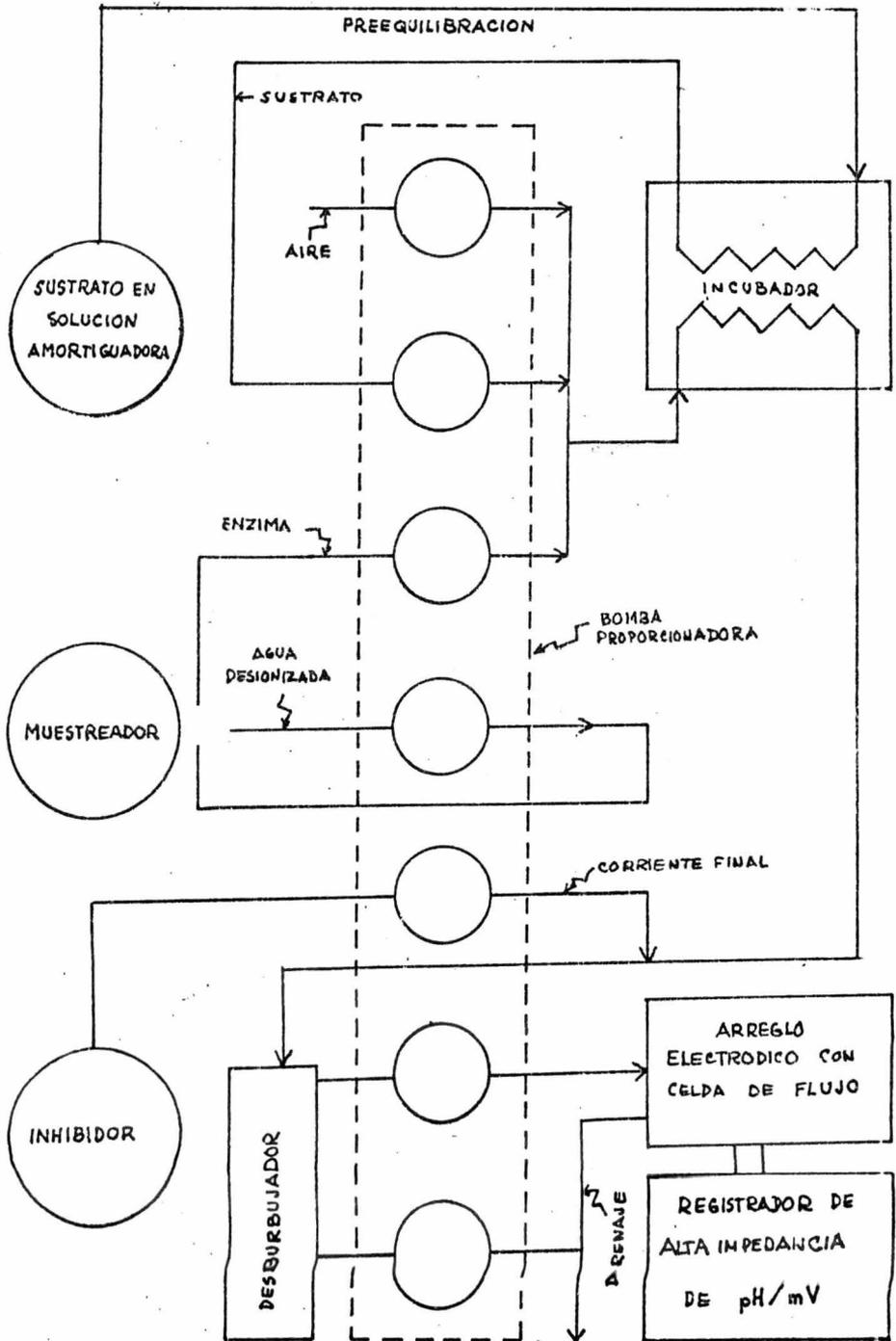


Fig. 3.15.

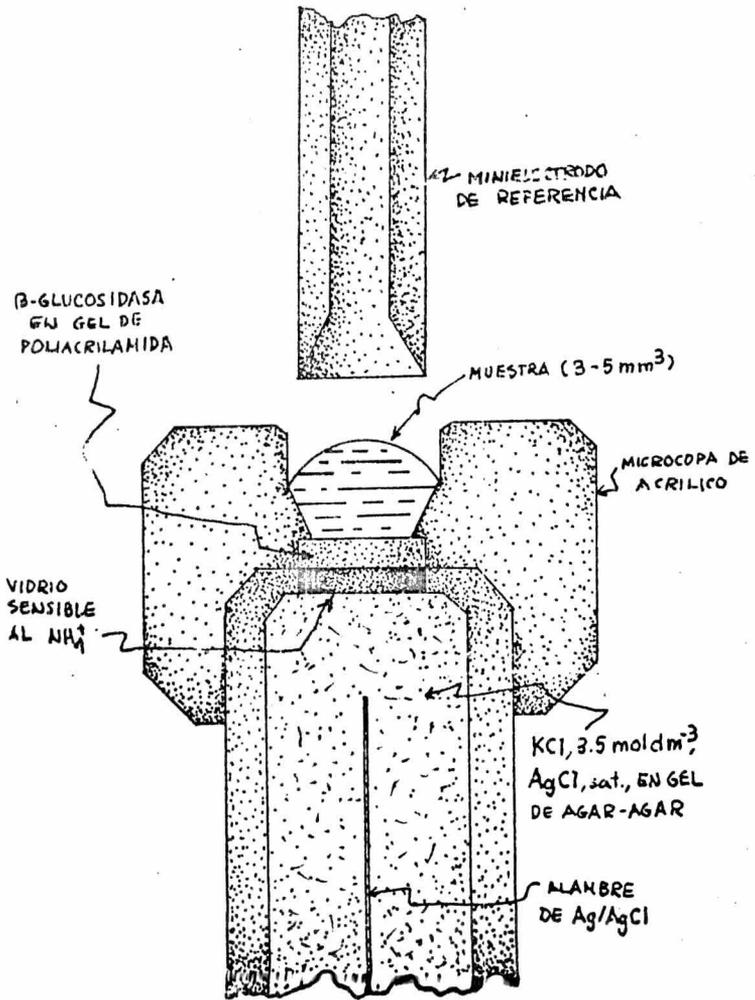


Fig. 3.16.

Miniaturización aplicada a la Electrónica y la Investigación Especial .

Los Minielectrodos de Vidrio mencionados en (2.4.1.1.), con diámetro de membrana del orden de $100-500 \mu m$, parecen un tanto burdos en comparación de los Microelectrodos del mismo material, con diámetros de membrana cien veces menores, recientemente reportados por Armstrong y Lee (313), y Gebert y Friedman (314). -

Los Electrodo de Micropipeta rellenables con intercambiadores líquidos, reportados por Walker (311), tienen un diámetro de punta de $0.5-1.0 \mu m$, en tanto que los desarrollados por Brown y Fleming (315), lo han reducido a $0.1 \mu m$, con una geometría más apropiada para la penetración de la Membrana Celular. Con éstos dispositivos se han podido penetrar las capas de la retina de tortugas, para realizar determinaciones en los fotorreceptores, células con un diámetro de $8-12 \mu m$.

Para apreciar mejor este orden de tamaños, basta recordar que $0.1 \mu m$ equivale a $1/10\ 000$ del mm, i.e., $100\ nm$, que corresponde a las Longitudes de onda del UV cercano. El Control de Calidad de la superficie y la abertura de éstos submicroelectrodos 'strictusensu' , se tiene que realizar por la observación directa en un microscopio Electrónico. El arreglo típico de éstos ingenios se muestra en la (Fig. 3.17).

Los minielectrodos de Vidrio - el antecedente 'burdo' de los microelectrodos, son implantables en tejidos y en vasos capilares sanguíneos, por medio del empleo de agujas hipodérmicas, como se muestra en la (Fig. 3. 18).

La fabricación y la evaluación de éstos minielectrodos se encuentra discutida en el trabajo de Czaban y Rechnitz (316). La preparación de Mini o Microelectrodos con Membrana de Ag_2S hace posible la identificación de Proteínas con Grupos Sulfura

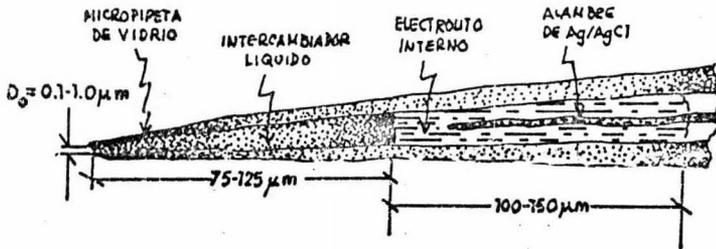


Fig. 3.17.

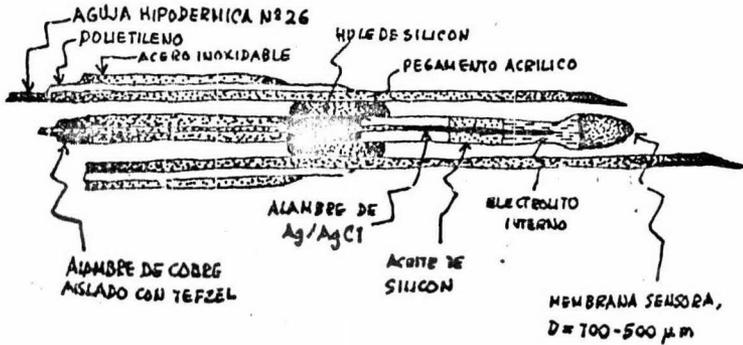


Fig. 3.18.

dos, por un mecanismo aún no bien dilucidado, pero que parece se relaciona con la deformación de la Nube Iónica de los Iones $Ag(I)$ en presencia de éstas Macromoléculas; cuando éstos Electrodo se combinan con Sistemas (ac/ag), i.e., anticuerpo - antígeno, se acentúa la discriminación entre diferentes proteínas sulfuradas. Los experimentos relacionados con éste fenómeno se describen en los trabajos de Alexander y Rechnitz (317-8).

3.5.3. Bibliografía.

Cammann, K.

"Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden"

Berlin, (1973), Springer-Verlag.

Czaban, J.D., Rechnitz, G.A., " Fabrication and Evaluation for Glass Microbulb Electrodes", Anal, Chem., 47, (1975), 1967 .

Khuri, R.N. " Ion-Selective Electrodes in Biomedical Research ", en Durst, R.A. -- (Ed.), op. cit.

Moore, E.W. " Studies with Ion-Exchange Calcium Electrodes en Biological Fluids: Some Applications in Biomedical Research and Clinical Medicine", en Durst, R.A. - (Ed.), op. cit.

Rechnitz, G.A., " Ion-Selective Sensors ", Resarch/Development, Aug., (1973), 18.

Ibid., "Membrane Bioprobe Electrodes", Chem. Eng. News, Jan. 27, (1975), 29.

3.6. Determinaciones en Proceso Continuo.

3.6.1. Determinaciones Múltiples.

Un ejemplo sencillo de determinación en Proceso Continuo, lo constituyen las Celdas de Flujo mencionadas en la Sección anterior. En general, aquellos sistemas en que interesa el Control del Nivel de Concentraciones en una Corriente de Alimentación o de salida, como acontece en un gran número de procesos industriales, representan un campo de aplicación de los EMIS como indicadores para una detección electroquímica de esas concentraciones.

Si un proceso comprende la dosificación de un reactivo (B) en una línea de alimentación (A), entonces se puede efectuar una derivación (D) en la que se adapta el detector (C), con un EMIS, (E), sensible a (B), un Electrodo de referencia apropiado (R), y un Compensador de temperatura (T); la salida de éstos tres detectores se alimenta a un Amplificador/Convertidor (A/C) que transforma el impulso y lo alimenta a un registrador analítico (RA), y a un Control de proceso (CP) conectado al dosificador (DB) de (B), cf. (Fig. 3.19).

Otro arreglo, que se emplea cuando (A) y (B) deben reaccionar, incluye una Cámara de Reacción (CR), y los Electrodo s se conectan directamente a la Línea de Producto (P). (Fig. 3.20).

En éste caso, (B) puede considerarse como Titulante de (A), y viceversa; y el Control de la Titulación se puede realizar por medio de una interesante técnica propuesta por Fleet y Ho (304), que se denomina *Potenciometría de Gradiente*, (GP); basada en la Generación del Reactivo Titulante, con Concentración creciente o

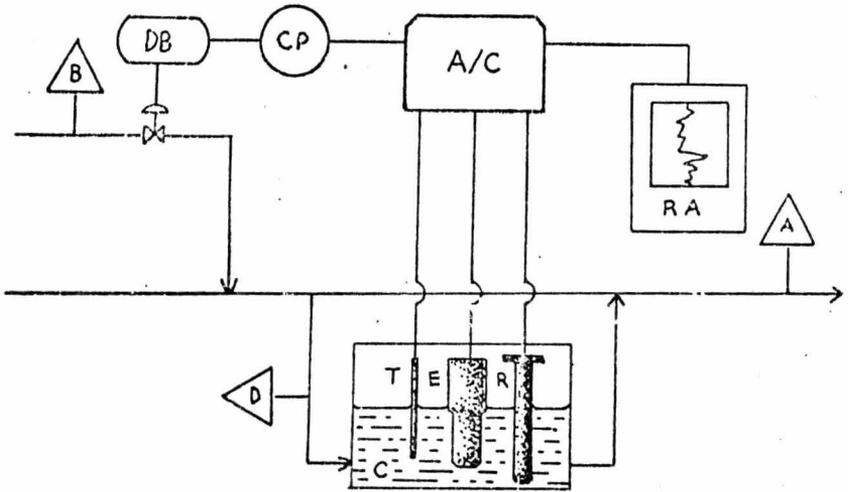


Fig.3.19.

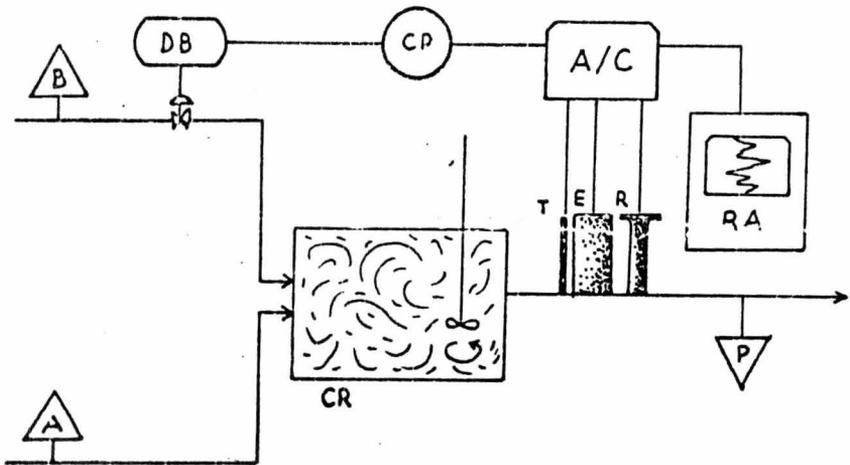


Fig.3.20.

decreciente en ocho posible combinaciones lineales, de manera que, a la inversa de la Titulación Normal en que la concentración es constante y el volumen variable, se produzca un gradiente de concentraciones con volumen constante (Fig. 3.21).

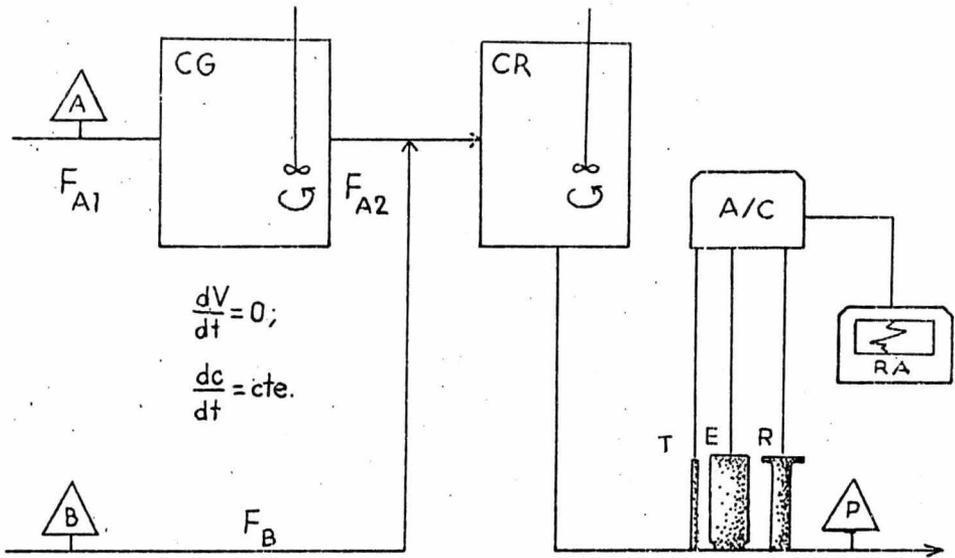


Fig.3.21.

Las Determinaciones múltiples no difieren de las hasta aquí mencionadas, sino en que se incrementa el número de EMIS utilizados, de uno hasta los necesarios y asequibles para el control del proceso; esto implica un incremento de señales e información, cuyo número se optimiza con el control computizado. Un ejemplo de éstos sistemas es el -

trabajo de Zipper et al. (319).

3.6.2. Mediciones sin Electrodo de Referencia.

Este tipo de determinaciones constituye una aplicación del principio de las Celdas de Concentración al Control de Procesos Continuos. El arreglo básico se ilustra en la (Fig. 3.22).

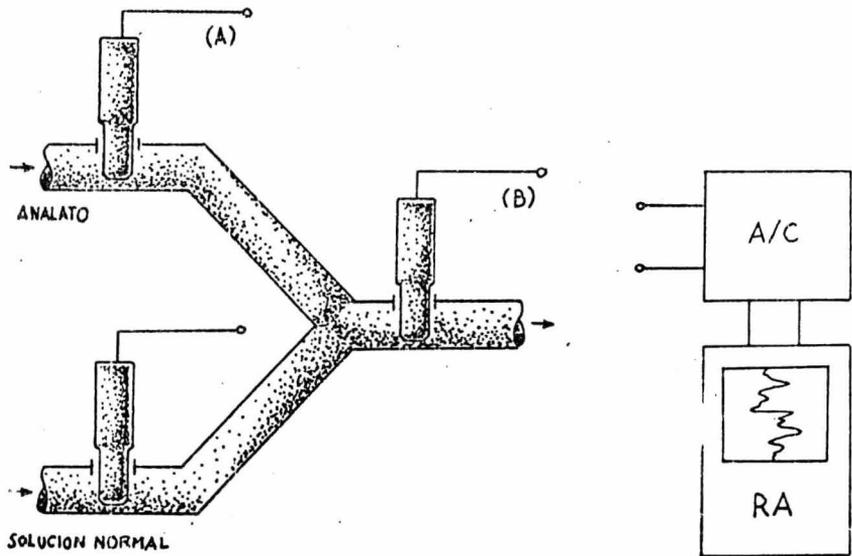


Fig. 3.22.

Cuando se alimenta el Amplificador/Convertidor con las señales procedentes de (A)

y (C), se tiene una determinación por Potenciometría Directa; si las señales provienen de (A) y (B), es el caso de una adición Normal, por último, si las señales proceden de (B) y (C), se tiene una Adición de Analato.

El empleo de estas técnicas es muy útil en el registro continuo de contaminantes atmosféricos; los arreglos correspondientes a la determinación de contenidos de CO y SO₂, - cf(3.4.1), se ilustran en las (Figs. 3.23a, b).

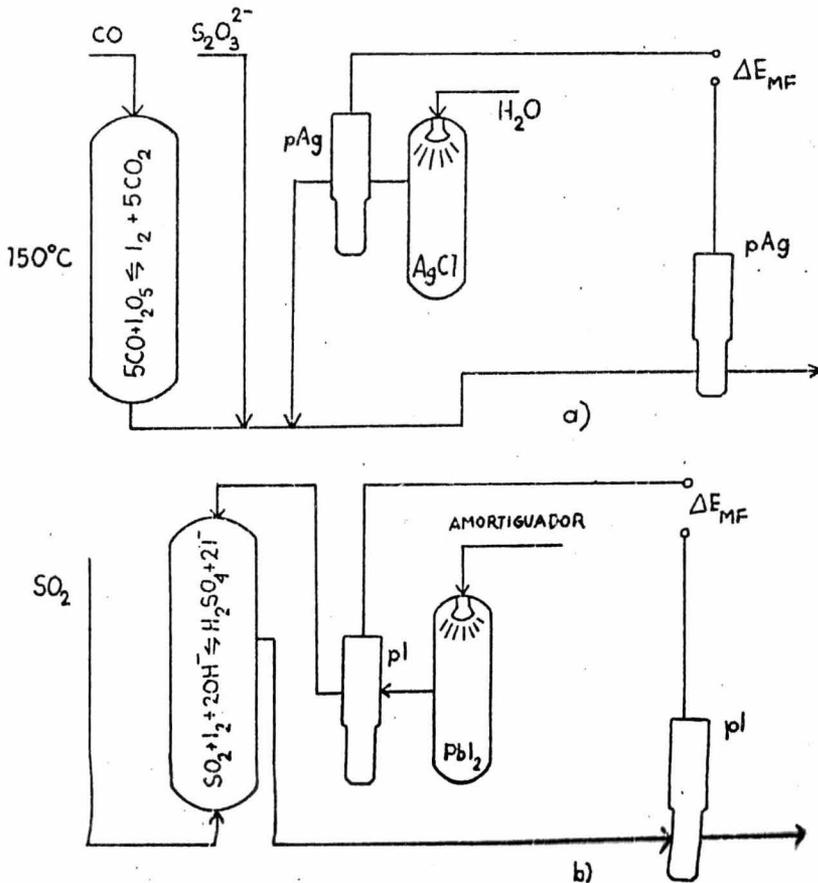


Fig. 3.23.

3.6.3. Bibliografia.

Cammann, K.

"Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden"

Berlin, (1973), Springer-Verlag.

Fleet, B., Ho, A.Y.W., "Gradient Titration - A Novel Approach to Continuous - -
Monitoring Using Ion-Selective Electrodes" , Anal. Chem., 46 , (1974). 9.

Light, T.S. " Industrial Analysis and Control with Ion-Selective Electrodes", en --
Durst, R.A. (Ed.), op. Cit.

Zipper, J.J., Fleet, B., Perone, S.P., " Computer-Controlled Monitoring and Data Reduction
for Multiple Ion-Selective Electrodes in a Flowing System", Anal. Chem. 46, (1974)
2111.

CONCLUSION.

En el desarrollo del presente trabajo, el autor experimentó un creciente interés no sólo por lo directamente relacionado con los Ingenios tema del mismo, sino con los principios subyacentes, y sus propias aplicaciones potenciales. La Electroquímica es una Ciencia en re-formación-acaso en formación; pasada la Época Heroica de los pioneros, su desarrollo cayó en un Marasmo-similar al experimentado por la Física -- en su periodo pre-Cuántica y pre-Relativista, que abarca de la segunda a la quinta década del Siglo, en que la Comprensión profundizada de los Fenómenos Electrónicos se identifica como una de las causas principales de su Renacimiento. Este Renacimiento puede considerarse como uno de sus más importantes logros el desarrollo de los EMIS, que por otra parte, constituyen uno de los pocos avances en la Instrumentación Analítica que no proviene de Campos extra-Químicos, e.g., Electrónica y Física, en los últimos varios años.

No obstante lo anterior, se puede considerar que los avances logrados en el Campo de las Membranas Permosselectivas por parte de Investigadores provenientes de la Biología y la Fisiología, principalmente, constituyen una forma de retribución al impulso que en otro tiempo recibieron estas ciencias, por parte de Investigadores formados en la Química. Es en ésta época, más que en cualquiera anterior, que el trabajo efectivo requiere de la Colaboración Interdisciplinaria, desarróllese ésta en una o más cabezas - parafraseando a Hanns Sachs; y que es también aquella en que las Disciplinas se redefinen, es innegable.

Hasta fechas lamentablemente recientes, la Electroquímica considerada como una Unidad Científico-Tecnológica encontraba circunscrita su esfera de influencia y aplicación, a unos pocos Procesos Industriales de escasa Relevancia Económica - porque los Desarrollos logrados en el Control y la Prevención de la Corrosión se han de considerar realmente modestos. Hoy en día, la Electroquímica aborda con Seriedad y Eficacia, problemas de tanta trascendencia como lo pueden ser la investigación y el Desarrollo de Celdas de Combustible, y de formas de Aprovechamiento de la Energía Solar, la única fuente inagotable -por lo menos en los próximos Millares de Millones de Años.

Por lo que concierne a la Tecnología de las Membranas, sus mayores logros se reducen a los Procesos sofisticados y de escasa rentabilidad de Purificación de Líquidos por medio de las diferentes formas de Ultrafiltración-Electrodialisis, Osmosis Inversa, et al. Sin embargo, el uso potencial de las Membranas Permeosselectivas en Química Preparativa o Industrial, fué apuntado por Sollner en 1949 (322), donde incluía la Transformación de Sales Orgánicas en sus respectivas Formas Ácidas 'vía' Hidrólisis en la Membrana, y la regeneración de Efluentes Industriales con Membranas de Intercambio Iónico, por medio de una Reconcentración a partir de Soluciones de desecho con menor Concentración del Electrolito de Interés, todo ello sin un Desplazamiento Osmótico apreciable. En la opinión del autor, el Empleo de éste tipo de Membranas pudiera ser la respuesta a la búsqueda de un Proceso Económico, poco Complejo y Rápido, para la Desalación Fraccionada de Aguas Salinas -incluso de Mar, obteniendo

como Subproductos Soluciones concentradas de Aniones, Cationes y Sales casi, 'ad arbitrium', y una eventual fuente de Corriente Directa de Alta Tensión -que constituye una Alternativa Tecnológica atractiva para la Optimización de la Generación de - - Energía Eléctrica, con una mera Renovación Periódica de la Alimentación y las Fracciones Sobresaturadas.

En lo relativo a los EMIS propiamente dichos, ciertas apreciaciones del autor se encuentran incluidas en la correspondiente fracción del texto, y se pueden resumir en la Investigación orientada al Desarrollo de versiones del tipo de Alambre Recubierto para Iones de Metales de Transición, Lantánidos y Actínidos, cf. (2.4.4.6), y de Membrana Recubierta para Fosfatos y Compuestos Bioquímicos Fosfatados, cf.(3.4.2), -- cuya Importancia sería obvia.

En gran parte debido a las dificultades para conjuntar una bibliografía del Tema, el autor está convencido de que su modesto esfuerzo representa -con sus limitaciones- el primer trabajo en Castellano que aborda el Campo de los EMIS. Hasta la fecha, sólo ha tenido noticia de dos Monografías en Inglés (323, 324), una en Alemán (325) -- una en Húngaro (326), y otra en Checo (331), dedicadas a éste Tema; las anunciadas traducciones al Inglés de las dos últimas se han visto retrasadas sin mayores explicaciones, y la obtención de las versiones originales resulta sumamente complicadas -- por motivos extra-académicos de sobra conocidos. Eisenman editó en el último trimestre de 1975, una Monografía en dos Volúmenes bajo el título de Membranas (153) -- y se anuncia para mediados de 1976 un trabajo sobre EMIS editado por Ross (332). -

Un gran número de Textos sobre Fisicoquímica y Análisis Instrumental editados a partir de 1973, incluyen algunos párrafos dedicados a éstos Ingenios, y las Revisiones y Artículos relacionados con el Tema están a la orden del día en casi todas las Revistas Científicas -aún las dedicadas disciplinas tales como Oceanología, Fisiología, Meteorología y Cibernética. Si algún mérito tiene el presente trabajo, el autor cree que la Lista de Referencias incluídas, pudiera reclamarlo justamente.

Cualquier Tema, en tanto que se avanza sobre él, resulta inagotable, y los EMIS no son una excepción a ésta verdad de Perogrullo. Por otra parte, el compendio de las Virtudes de cualquier concepto resulta a la larga más ilustrativo y edificante, que la recopilación de sus Defectos y limitaciones, y el buen tratamiento de un Tema requiere de la parcialidad como una 'conditio sine qua non'. Por tanto, la Conclusión Final de éste trabajo debe ser forzosamente optimista. El Análisis con EMIS posee las características de otras Técnicas Instrumentales mucho más caras y sofisticadas, y su aplicación es de lo más versátil; los Principios Teóricos que comprende resultan de mayor importancia en la comprensión de los Mecanismos Biológicos, y sus aplicaciones en Escala Industrial de una Proyección altamente promisorias; finalmente, la Investigación y el Desarrollo de sus Tecnologías Básica y Específica constituyen uno de los casos más felices de estímulo mutuo, y un ejemplo claro que el Trabajo del hombre no reconoce límites mayores de aquellos que del mismo impone a su Imaginación y su Voluntad.

APENDICES.

A1. Nomenclatura, Simbología y Unidades de la IUPAC.

Este Apéndice es un extracto de las Convenciones Generales de la IUPAC sobre Símbolos y Terminología para Cantidades y Unidades Físicoquímicas, tomado del Manual - publicado por esa Organización (327), y el Apéndice III del mismo para Nomenclatura Electroquímica (328). Estos Documentos están basados en el Sistema Si, adoptado por la ISO (329), y la IUPAP (330).

Una Cantidad Física se define como el producto de un Valor Numérico, i.e., un Número Puro, y una Unidad. Las Cantidades Físicas Básicas, sus Símbolos recomendados, las Unidades Básicas SI correspondientes, y el Símbolo Normal de éstas, son:

CANTIDAD FISICA BASICA.	SIMBOLO	UNIDAD SI	SIMBOLO
Longitud	l	metro	m
Masa	m	kilogramo	kg
Tiempo	t	segundo	s
Corriente Eléc. (Int.)	I	ampere	A
Temperatura Termodinám.	T	kelvin	K
Intensidad Luminosa	I_v	candela	cd
Cantidad de Sustancia.	n	mole	mol

La mayor parte de estas Unidades son conocidas o usadas en forma errónea, e.g., - el kelvin (K) es referido comúnmente como "Grado Kelvin (° K)" o " Grado - Centígrado Absoluto (° C_{abs}), ambas designaciones erróneas y que deberán abandonarse progresivamente.

Por otra parte, para referirse a un Grupo Especificado de Unidades Elementales, Partículas de una Sustancia, y en general, Especies Químicas, se define la Cantidad - Física " Cantidad de Sustancia ", con Unidad Básica SI el, ó la, mole (mol). Por tanto, carece de sentido referirse a un 'número de moles', como lo sería a un 'número de metros ', o un "número de amperes " .

Algunas Cantidades Físicas Derivadas, sus Símbolos y Unidades SI, y su definición de entre las que tuvieron mayor empleo en el presente trabajo, se enlistan a continuación.

CANTIDAD FISICA DERIVADA SIMBOLO UNIDAD (S) DEFINICION

Densidad	ρ	kg m^{-3}	$\rho = m/V$
Fuerza	F	Newton(N)	$N = \text{kg m s}^{-2}$
Energía	E	Joules (J)	$J = N \text{ m}$
Presión	P	Pascal (Pa)	$\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$
Masa Molar de B	M_B	kg mol^{-1}	$M_B = m_B n_B^{-1}$
Fracción Molar de B	$x_B (y_B)$	----	$x_B = n_B (\sum K^n K)^{-1}$
Molalidad de B	m_B	mol kg^{-1}	$m_B = n_B m_A^{-1}$
Concentración de B	c_B	mol dm^{-3}	$c_B = n_B V_A^{-1}$
Conc. en Masa de B	ρ_B	g dm^{-3}	$\rho_B = m_B V_A^{-1}$
Potencial Químico de B	μ_B	J mol^{-1}	$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_{A \neq B}}$
Actividad Absoluta de B	λ_B	----	$\lambda_B = \exp(\mu_B / RT)$
Coefficiente de Actividad de B (Base F.M.)	f_B	----	$a_B = f_B x_B$
Coefficiente de Act. de B. (Mold.) γ_B	γ_B	----	$a_B = \gamma_B m_B$
Coef. de Act. de B. (Conc.)	γ_B	----	$a_B = \gamma_B c_B$
Grado de Reacción.	ξ	mol	$d\xi = dn_B / \nu_B$
Tasa de Reacción.	$\dot{\xi}, (J)$	mol s^{-1}	$\dot{\xi} = d\xi / dt$
Número de Carga de B	z_B	----	-----
Fuerza Electromotriz.	E_{MF}	Vol (V)	$V = J A^{-1} s^{-1}$
Pot. Electroquímico de B	B	J mol^{-1}	$B = B^+ z_B F$

Conduct. Electrica.	κ	$S\ m^{-1}$	$\kappa = \rho^{-1}$
Sobrepotencial	η	V	$\eta = \Delta E - I\Delta R$
Potencial Interno (Galvani)	φ	V	-----
Potencial Externo.	ψ	V	-----
Pot. Superficial (Volta)	χ	V	$\chi = \varphi - \psi$

NOTA: Para cualquier consulta o ampliación cf. (327 - 30)

VALOR DE ALGUNAS CONSTANTES FUNDAMENTALES.

Constante de Avogadro.	L	$(6.02252 \pm 0.00028) \times 10^{23}\ mol^{-1}$
Constante de Faraday	F	$(9.64870 \pm 0.00016) \times 10^4\ A\ s^{-1}\ mol^{-1}$
Constante de los Gases	R	$(8.31433 \pm 0.00044) \times 10^0\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

NOTA: Para cualquier consulta o ampliación cf. (327 - 30)

PREFIJOS SI

FRACCION	PREFIJO	SIMBOLO	MULTIPLO	PREFIJO	SIMBOLO
10^{-1}	deci	d	10	deca	da
10^{-2}	centi	c	10^2	hecto	h
10^{-3}	mili	m	10^3	kilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^6	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^9	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	---	---	---
10^{-18}	atto	a	---	---	---

Conduct. Electrica.	κ	$S\ m^{-1}$	$\kappa = \rho^{-1}$
Sobrepotencial	η	V	$\eta = \Delta E - \Delta R$
Potencial Interno (Galvani)	φ	V	-----
Potencial Externo.	ψ	V	-----
Pot. Superficial (Volta)	χ	V	$\chi = \varphi - \psi$

NOTA: Para cualquier consulta o ampliación cf. (327 - 30)

VALOR DE ALGUNAS CONSTANTES FUNDAMENTALES.

Constante de Avogadro.	L	$(6.02252 \pm 0.00028) \times 10^{23}\ mol^{-1}$
Constante de Faraday	F	$(9.64870 \pm 0.00016) \times 10^4\ A\ s^{-1}\ mol^{-1}$
Constante de los Gases	R	$(8.31433 \pm 0.00044) \times 10^0\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

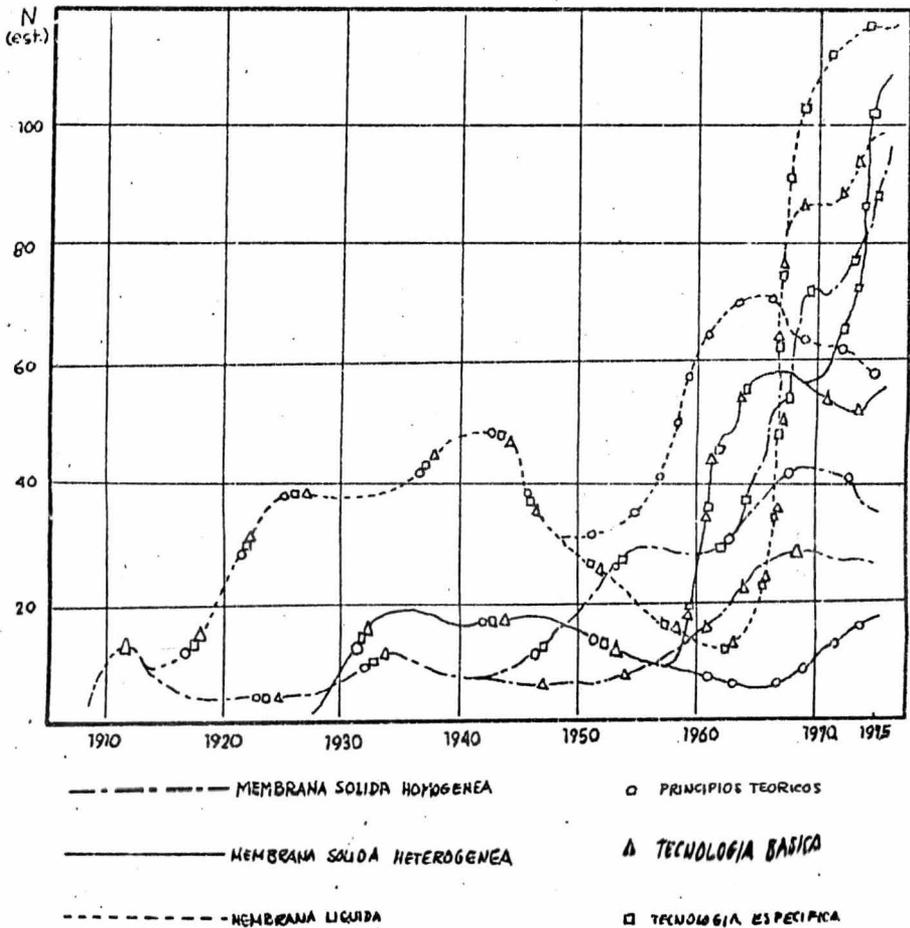
NOTA: Para cualquier consulta o ampliación cf. (327 - 30)

PREFIJOS SI

FRACCION	PREFIJO	SIMBOLO	MÚLTIPLO	PREFIJO	SIMBOLO
10^{-1}	deci	d	10^0	deca	da
10^{-2}	centi	c	10^2	hecto	h
10^{-3}	mili	m	10^3	kilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^6	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^9	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	---	---	---
10^{-18}	atto	a	---	---	---

A2. Cronología de los EMIS.

La Investigación y el Desarrollo de los EMIS a partir de sus antecedentes Históricos Directos, i.e., Concepto de pH y Empleo del Electrodo de Vidrio, se ilustran en éste Apéndice como una Relación entre el Número aproximado de trabajos con Resultados Positivos, y el Número de Años transcurridos desde 1909 a la fecha.



REFERENCIAS.

- (1) Soerensen, S.P.L., *Compt.Rend.Lab.Carlberg*, 8, (1909), 1.
- (2) Crémer, M., *Z.Biol.*, 47, (1906), 562.
- (3) Haber, F., Clemeniewicz, Z., *Z.Phys.Chem.*, 67, (1909), 385.
- (4) Eisenman, G.(Ed.), "Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations", New York, (1967), Marcel Dekker.
- (5) Frant, M.S., U.S. Patent 3 431 182, (1968).
- (6) Frant, M.S., Ross, J.W., *Science*, 156, (1967), 1378.
- (7) Gibbs, J.W., *Trans.Conn.Acad.Sci.*, 3, (1876), 228.
- (8) Guggenheim, E.A., *J.Phys.Chem.*, 33, (1929), 842.
- (9) Debye, P., Hückel, E.Z., *Z.Phys.Chem.*, 24, (1923), 145.
- (10) Lewis, G.N., Randall, M., *J.Am.Chem.Soc.*, 43, (1921), 1112.
- (11) Debye, P., Hückel, E.Z., *Z.Phys.*, 24, (1923), 305.
- (12) Bonino, G.B., Centola, G., *Mem.Accad.Italia*, 4, (1933), 445.
- (13) Brüll, L., *Gazz.Chim.Ital.*, 54, (1934), 624.
- (14) Grimm, H.G., Wolff, H., *Z.Phys.Chem.* 119, (1926), 254.
- (15) Born, M., Heisenberg, W., *Z.Phys.*, 23, (1924), 388.
- (16) Kielland, J., *J.Am.Chem.Soc.*, 59, (1937), 1675.
- (17) Bates, R.G., Staples, B.R., Robinson, R.A., *Anal.Chem.*, 42, (1970), 867.
- (18) Stokes, R.H., Robinson, R.A., *J.Am.Chem.Soc.*, 70, (1948), 1870.
- (19) Nernst, W., *Z.Phys.Chem.*, 59, (1888), 613.
- (20) Henderson, P., *Z.Phys.Chem.*, 59, (1907), 118.
- (21) *Ibid.*, 63, (1908), 325.
- (22) Planck, M., *Ann.Phys.Chem.N.F.*, 39, (1890), 196.
- (23) *Ibid.*, 40, (1890), 561.
- (24) Goldman, D.E., *J.Gen.Physiol.*, 27, (1943), 37.
- (25) Nernst, W., *Z.Phys.Chem.*, 4, (1889), 129.
- (26) *Ibid.*, Risenfeld, E.H., *Ann.Phys.*, 9, (1902), 616.
- (27) Helmholtz, H., *Wied.Ann.*, 7, (1879), 337.

- (28) Perrin, J., *J.Chem.Phys.*, 2, (1904), 601.
- (29) Gouy, G., *J.Chim.Phys.*, 29, (1903), 145.
- (30) *Ibid.*, *J. de Phys.*, 9, (1910), 457.
- (31) Chapman, D.L., *Phil.Mag.*, 25, (1913), 475.
- (32) Stern, O., *Z.Elektrochem.*, 30, (1924), 508.
- (33) Grahame, D.C., *Chem.Rev.*, 41, (1947), 441.
- (34) Bockris, J.O'M., Devanathan, M.A.V., Muller, K., *Proc.Roy.Soc.*, A274, (1963), 55.
- (35) Andersen, T.N., Bockris, J.O'M., *Electrochim.Acta*, 9, (1969), 347.
- (36) deDonder, T., *Bull.Soc.Chim.Belg.*, 2, (1922), 104.
- (37) Tafel, J., *Z.Phys.Chem.*, 50, (1905), 641.
- (38) Eyring, H., *J.Chem.Phys.*, 3, (1935), 107.
- (39) Wynne-Jones, W.F.K., Eyring, H., *Idem.*, 492.
- (40) Eyring, H., *Chem.Revs.*, 17, (1935), 65.
- (41) Butler, J.A.V., *Trans.Faraday Soc.*, 19, (1924), 729.
- (42) Erdey-Gruz, T., Volmer, M., *Z.Phys.Chem.*, 150, (1930), 203.
- (43) Stern, O., *Ibid.*, *Z.Phys.*, 20, (1930), 203.
- (44) Gulberg, C.M., Waage, P., "Etudes sur les affinités chimiques", Christiania, (1867), Bröger & Christie.
- (45) Hills, G.J., Ives, D.J.G., en Ives, D.J.G., Janz, G.J.(Eds.), "Reference Electrodes", New York, (1961), Academic Press.
- (46) Bates, R.G.(Ed.), "Determination of pH", 2nd Ed., New York, (1973), Wiley-Interscience.
- (47) Hwang, S.-T., Kammermeyer, K., "Membranes in Separations", *Idem.*
- (48) Sollner, K., *J.Macromol.Sci.-Chem.*, A3, (1969), 1.
- (49) Planck, M., *Ann.Phys.*, 17, (1919), 383.
- (50) Buck, R.P., *Anal.Chem.*, 40, (1968), 1432.
- (51) Nikolsky, B.P., *Zh.Fiz.Khim.*, 10, (1937), 495.
- (52) *Ibid.*, 27, (1953), 724.
- (53) Jaenicke, W., *Z.Electrochem.*, 55, (1951), 648.
- (54) Donnan, F.G., *Ibid.*, 17, (1911), 572.
- (55) Planck, M., *Ann.Phys.*, 39, (1890), 161.

- (56) Ibid., 40, (1890), 161.
- (57) Henderson, P., Z.Phys.Chem., 63, (1908), 325.
- (58) Smyrl, W.H., Newman, J., J.Phys.Chem., 72, (1968), 4660.
- (59) cf.(24)
- (60) Hodgkin, A.L., Proc.Roy.Soc., B148, (1958),1.
- (61) Ibid., Huxley, F.A., J.Physiol., 117, (1952), 500.
- (62) Ibid., Katz, B., Idem., 108, (1949), 37.
- (63) Katz, B., "Nerve, Muscle and Synapse", New York, (1966), McGraw-Hill.
- (64) Michaelis, L., Fujita, A., Biochem.Z., 158, (1925), 164.
- (65) Michaelis, L., J.Gen.Physiol., 8, (1925), 33.
- (66) Sollner, K., Z.Elektrochem., 36, (1930), 36.
- (67) Teorell, T., Trans.Faraday Soc., 33, (1937), 1073.
- (68) Meyer, K.H., Sievers, J.F., Helv.Chim.Acta, 19, (1936), 649.
- (69) Ibidem., Trans.Faraday Soc., 33, (1937), 1073.
- (70) Hughes, W.S., J.Chem.Soc., (1928), 491.
- (71) MacInnes, D.A., Dole, M., J.Amer.Chem.Soc., 43, (1925), 2563.
- (72) Sokolov, S.I., Passynsky, A.H., Z.Phys.Chem., A160, (1932), 366.
- (73) Lengyel, B., Blum, E., Trans.Faraday Soc., 30, (1934), 461.
- (74) Eisenman, G.(Ed.), "The Glass Electrode", New York, (1965), Wiley-Interscience.
- (75) Ibid., Ciani, S., Szbo, G., J.Memb.Biol., 1, (1969), 294.
- (76) Sher, A., Solomon, R., Lee, K., Muller, M.W., Phys.Rev., 144, (1966), 593.
- (77) Bergveld, P., IEEE Trans,BioMed.Eng., BME-17, (1970), 70.
- (78) Ibid., BME-19, (1972), 342.
- (79) Ross, J.W., "Solid-State and Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes", en Durst, R.A.(Ed.), "Ion-Selective Electrodes", NBS Sp.Publ. 314, Washington, (1969), U.S.Gov.Print.Off.
- (80) Ibid., Frant, M.S., Eastern Analytical Symp., New York, (1966).
- (81) Tendelhoo, H.J.C., Krips, A., Rec.Trav.Chim., 76, (1957), 703.
- (82) Ibid., 946.
- (83) Michaelis, L., Weech, A.A., J.Gen.Physiol., 10, (1927), 671.

- (84) *Ibidem.*, 11, (1927), 147.
- (85) Michaelis, L., Hayashi, K., *Biochem.Z.*, 173, (1926), 411.
- (86) Bethe, A., Toropoff, T., *Z.Phys.Chem.*, 88, (1914), 686.
- (87) *Ibidem.*, 89, (1915), 547.
- (88) Loeb, J., *J.Gen.Physiol.*, 1, (1919), 716.
- (89) *Ibid.*, 2, (1920), 563.
- (90) *Ibid.*, 6, (1924), 105.
- (91) Grollman, A., Sollner, K., *Trans.Electrochem.Soc.*, 61, (1932), 477
- (92) *Ibidem.*, 487.
- (93) Sollner, K., Abrams, I., *J.Gen.Physiol.*, 24, (1940), 1.
- (94) *Ibidem.*, Carr, C.W., *Idem.*, 24, (1941), 467.
- (95) *Ibidem.*, 25, (1942), 411.
- (96) Wylie, M.R., Patnode, H.W., *J.Phys.Chem.*, 54, (1950), 204.
- (97) Bose, S.K., *J.Indian Chem.Soc.*, 37, (1960), 465.
- (98) Basu, A.S., *Idem.*, 39, (1962), 619.
- (99) Hale, D.K., McCauley, D.J., *Trans.Faraday Soc.*, 57, (1961), 135.
- (100) Joshi, K.M., Suryanarayana, N.P., *J.Indian Chem.Soc.*, 45,
(1968), 537.
- (101) Parsons, J.S., *Anal.Chem.*, 30, (1958), 1262.
- (102) Pungor, E., Havas, J., *Acta Chim.Hung.*, 50, (1966), 77.
- (103) *Ibidem.*, Tóth, K., *Hung.Sci.Inst.*, 3, (1965), 2.
- (104) *Ibidem.*, *Acta ChimHung.*, 41, (1964), 239.
- (105) *Ibidem.*, 48, (1966), 17.
- (106) Gilman, J.J., en *Sci.Am.* (Eds.), "Materials", San Francisco,
(1967), W.H. Freeman.
- (107) Marshall, C.F., Bergman, W.E., *J.Am.Chem.Soc.*, 63, (1941), 1911.
- (108) *Ibidem.*, *J.Phys.Chem.*, 46, (1942), 325.
- (109) Hirata, H., Higashiyama, K., *Anal.Chim.Acta*, 54, (1971), 415.
- (110) *Ibidem.*, Date, K., *Idem.*, 51, (1970), 209.
- (111) Pungor, E., Hallós-Rokosinyi, E., *Acta Chim.Hung.*, 27, (1961), 63
- (112) *Ibidem.*, *Anal.Chem.*, 39, (1967), 28A.
- (113) *Ibidem.*, Tóth, K., *Analyst*, 95, (1970), 625.
- (114) *Ibidem.*, Havas, J., *Mikrochim.Acta*, 4, (1966), 689.

- (115) Ružička, J., Tjell, J.C., *Anal.Chim.Acta*, 47, (1969), 475.
- (116) Ibidem., 49, (1970), 346.
- (117) Ibidem., 51, (1970), 1.
- (118) Ibidem., Lamm, C.G., Idem., 62, (1972), 15.
- (119) Cattrall, R.W., Freiser, H., *Anal.Chem.*, 43, (1971), 1905.
- (120) James, H., Carmack, G.D., Freiser, H., Idem., 44, (1972), 856.
- (121) Ružička, J., Lamm, C.G., *Anal.Chim.Acta*, 53, (1971), 206.
- (122) Grekovich, A.L., Materova, E.A., Belinskaya, F.A., *Elektrochimia*, 8, (1971), 1275.
- (123) Ross, J.W., *Science*, 156, (1967), 1378.
- (124) Shatkay, A., *Anal.Chem.*, 39, (1967), 1056.
- (125) Simon, W., Wuhrman, H.F., Vasák, M., Pioda, L.A.R., Dohner, R., Štefanac, Z., *Angew.Chem.-Int.Ed.*, 9, (1970), 445.
- (126) Pioda, L.A.R., Stankova, V., Simon, W., *Anal.Lett.*, 2, (1969), 665.
- (127) Levins, R.J., *Anal.Chem.*, 43, (1971), 1045.
- (128) Coetzee, C.J., Basson, A.J., *Anal.Chim.Acta*, 57, (1971), 478.
- (129) Ibidem., 56, (1971), 321.
- (130) Moore, C., Pressmañ, B.C., *Biochem.Biophys.Res.Comm.*, 15, (1964), 562.
- (131) Lev, A.A., Buzhinsky, E.P., *Tsitol.*, 9, (1967), 106.
- (132) Mueller, P., Rudin, D.O., *Biochem.Biophys.Res.Comm.*, 26, (1967), 398.
- (133) Štefanac, Z., Simon, W., *Microchem.J.*, 12, (1967), 125.
- (134) Eisenman, G., Ciani, S., Szabo, G., *Fed.Proc.*, 27, (1968), 1289.
- (135) Ibidem., *Proc. of the Coral Gables Conf. on the Phys.Princ. of Bio.Memb.*, (1968), Gordon & Breach.
- (136) Pedersen, C.J., *J.Am.Chem.Soc.*, 89, (1967), 7017.
- (137) Brockman, H., Schmidt-Kastner, G., *Chem.Ber.*, 88, (1955), 57.
- (138) MacDonald, J.C., Slater, G.P., *Can.J.Biochem.*, 46, (1968), 573.
- (139) Dominguez, J., Danitz, J.D., Gerloch, H., Prelog, V., *Helv. Chim.Acta*, 45, (1962), 129.
- (140) Eisenman, G., *Ann.N.Y.Acad.Sci.*, 148, (1968), 573.
- (141) Ibid., Rudin, D.O., Casby, J., *Science*, 53, (1957), 831.

- (142) Ibid., Anal.Chem., 40, (1968), 310.
- (143) Pungor, E., Tóth, K.: Anal.Chim.Acta, 47, (1969), 291.
- (144) Ibidem., Hung.Sci.Inst., 3, (1970), 1.
- (145) Rechnitz, G.A., Kresz, M.R., Anal.Chem., 38, (1966), 1786.
- (146) Srinivasan, K., Rechnitz, G.A., Idem., 41, (1969), 1203.
- (147) Havas, J., Proc.Snd.Conf,Appl,Phys.Chem., 631, Veszprém.
- (148) Rangarajan, R., Rechnitz, G.A., Anal.Chem., 47, (1975), 324.
- (149) Morf, W.E., Lindner, E., Simon, W., Anal.Chem., 47, (1975), 1596.
- (150) Bates, R.G., J.Res.Nat.Bur.Std., A66, (1962), 179.
- (151) Ibid., Alfenaar, M., en Durst, R.A.(Ed.), op.cit.
- (152) Ibid., Guggenheim, G.A., Pure Appl.Chem., 1, (1960), 163.
- (153) Eisenman, G.(Ed.), "Membranes", New York, (1973), M.Dekker.
- (154) Rechnitz, G.A., Chem.Eng.News, Jun.12, (1967), 146.
- (155) Isard, J.O., en cf.(4)
- (156) Eisenman, G., Biophys.J., 2, (1962), 259.
- (157) Corning-EEL Scientific Inst.-"pH and I-S Electrodes".
- (158) Beckman Nr. 39278.
- (159) Eisenman, G., en Durst, R.A.(Ed.), op.cit.
- (160) Stefanac, Z., Simon, W., Anal.Lett., 1, (1967), 1.
- (161) Eisenman, G., en cf.(4).
- (162) Ibid. cf.(154).
- (163) Belyustin, A.A., Lev, A.A., Chem. in Nat.Sci., Leningrad State University, 32, (1965).
- (164) Ibid. cf.(159).
- (165) Ibid. cf. (141).
- (166) Ibid. cf.(154).
- (167) Ibid.
- (168) Ibid.
- (169) Ibid. cf.(161).
- (170) Guilbault, G.G., Birgnac, P.J., Anal.Chem., 41, (1969), 1136.
- (171) Ibidem., Anal.Chim.Acta, 56, (1971), 139.
- (172) Ibid., Hrabánková, A., Anal.Chem., 42, (1970), 1779.
- (173) Ibidem., Anal.Chim.Acta, 52, (1970), 287.

- (174) Ibidem., Anal.Lett., 3, (1970), 53.
- (175) Ibid., Montalvo, J., Idem., 2, (1969), 283.
- (176) Ibidem., J.Am.Chem.Soc., 91, (1969), 2164.
- (177) Ibidem., 92, (1970), 2533.
- (178) Ibidem., Smith, R.K., Anal.Chem., 41, (1969), 600.
- (179) Ibidem., Shu, F.R., Anal.Chim.Acta, 56, (1971), 333.
- (180) cf.(5).
- (181) Anfält, T., Jagner, D., Anal.Chim.Acta, 50, (1970), 23.
- (182) Butler, J.N., en Durst, R.A.(Ed.), op.cit.
- (183) Kolthoff, I.M., Sanders, H.L., J.Am.Chem.Soc., 59, (1937), 416.
- (184) Weiss, D., Chem.Listy, 63, (1969), 1152.
- (185) Haber, F., Ann.Phys., 26, (1908), 927.
- (186) Tendelloo, H.J.C., Krips, A., Rec.Trav.Chim., 76, (1957), 703.
- (187) Pungor, E., Havas, J., Tóth, K., Acta Chim.Hung., 41, (1964), 239.
- (188) Mascini, M., Liberti, A., Anal.Chim.Acta, 47, (1969), 291.
- (189) Ibidem., 51, (1970), 231.
- (190) Hirata, H., Date, K., Talanta, 17, (1970), 883.
- (191) Ibidem., Anal.Chem., 43, (1971), 279.
- (192) Covington, A.K., en Durst, R.A.(Ed.), op.cit.
- (193) Pungor, E. Tóth, K.; Pure Appl.Chem., 34, (1973), 105.
- (194) Mesarić, S., Dahmen, A.M.F., Anal.Chim.Acta, 64, (1973), 431.
- (195) Hirsch, R.F., Portock, J.D., Anal.Lett., 2, (1969), 295.
- (196) Haynes, D.H., Wagenknecht, J.H., Idem., 4, (1971), 491.
- (197) Back, S.G., Idem., 793.
- (198) Baum, G., Ward, F.B., Anal.Chem., 43, (1971), 947.
- (199) Růžička, J., Tjell, J.C., Anal.Chim.Acta, 51, (1970), 1.
- (200) Ibidem., 47, (1969), 475.
- (201) Ibidem., 49, (1970), 346.
- (202) Lal, S., Christian, G.D., Anal.Chem., 43, (1971), 410.
- (203) Matsui, M., Freiser, H., Anal.Lett., 3, (1970), 191.
- (204) Higuchi, T., Illian, C.R., Tossoanian, J.I., An.Chem. 42(1970)1614.
- (205) Shean, G.M., Sollner, K., Ann.N.Y.Acad.Sci., 137, (1966), 759.
- (206) Ibidem., Protoplasma, 63, (1967), 174.

- (207) *Ibidem.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, (1964), 1901.
- (208) Gause, G.F., Brazhinkova, M.G., *Lancet*, 247, (1944), 715.
- (209) Ivanov, V.I., Laine, I.A., Abdulayev, N.D., Senyabina, L.B., Popov, E.M., Orchinnikov, Y.A., Shemayukin, M.M., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 34, (1969), 803.
- (210) *Ibid*, Miroshnikov, A.I., *Ibid*, *Ibid*, Arkhipova, S.F., *Ibid*, Uvarova, N.N., Kaliulina, K.K., Bystrov, V.F., *Idem.*, 42, (1971), 654.
- (211) Wieland, T., Lüben, G., Ottenheim, H., Fässel, J., deVries, J.A., Konz, W., Prox, A., Schmied, J., *Angew. Chem.*, 80, (1968), 204.
- (212) Schwyzer, R., Tun-Kyi, A., Gaviezel, M., Moser, P., *Helv. Chim. Acta*, 53, (1970), 15.
- (213) Haney, M.E., Höhn, M.M., "Antimicrobial Agents (chemotherapy", (1967).
- (214) Harned, R.L., Hidy, P.H., Corum, C.J., Jones, K.L., *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 59, (1950), 38.
- (215) Berger, J., Rachlin, A.I., Scott, W.E., Sternbach, C.H., Goldberg, M.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, (1951), 5295.
- (216) Gachon, P., Kergomard, A., Veschambre, H., *Chem. Commun.*, (1970), 1421.
- (217) Pioda, L.A.R., Thesis, E.T.H., Zürich-1969, Zürich, (1969), Juris Verlag.
- (218) Pressman, B.C., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, (1969), 28.
- (219) *Ibid.*, *Fed. Proc.*, 27, (1968), 1283.
- (220) *Ibid.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 53, (1965), 1076.
- (221) *Ibid.*, Harris, E.J., Lager, W.S., Johnson, J.H., *Id.*, 58 (1967) 1949
- (222) *Ibid.*, en Bolis, L., Pethica, B.A. (Eds.), "Mode of Action of Transport-Mediating Antibiotics, Membrane Models and Formation of Biological Membranes", Amsterdam, (1968), Noth-Holland.
- (223) Morf, E.W., Simon, W., *Helv. Chim. Acta*, 54, (1971), 2683.
- (224) Petráněk, J., Ryba, O., *cf.* (153).
- (225) Růžička, J., *Proc. Fth. Int. Symp. Microtech.*, Graz, (1970).
- (226) Gavach, C., Bertrand, C., *Anal. Chim. Acta*, 55, (1971), 365.

- (227) Entwistle, J.R., Hayes, T.J., Proc.I.U.P.A.C.Symp.Sel.-Ion-Sen. Electt., Cardiff, (1973).
- (228) Stauton, J.J., Ger.Pat., 2 002 676, (1970).
- (229) Farren, G.M., Stauton, J.J., Ger.Pat., 1 940 353, (1970).
- (230) Ishibashi, N., Kina, K., Bull.Chem.Soc.Jap., 46, (1973), 2454.
- (231) Ibidem., Mackawa, N., Chem.Lett., (1973), 119.
- (232) Ibid., Jyo, A., Microchem.J., 18, (1973), 220.
- (233) Ibidem., Yonemitsu, M., Chem.Lett., (1973), 483.
- (234) Ibid., Kohara, H., Horinouchi, K., Talanta, 20, (1973), 867.
- (235) Belinskaya, F.A., Krunachak, V.G., Rodichev, A.G., Sosnovskii, R.I., Otkrytyya Izobret.Prom.Obratzsy, Tovarnye Znaki, 49, (1972), 168.
- (236) Nagelberg, I., Bradock, C.I., Barbero, G.J., Science 166(1969)1403.
- (237) Scibona, G., Mantella, L., Danesi, P.R., Anal.Chem., 42(1970) 844.
- (238) Baczuk, R.J., DuBois, R.J., Idem, 40, (1968), 685.
- (239) Cattrall, R.W., Chin-Poh, P., Anal.Chem., 47, (1975), 93.
- (240) Marton, A., Pungor, E., Anal.Chim.Acta, 54, (1971), 209.
- (241) Buck, R.P., Anal.Chem., 46, (1974), 28R..
- (242) Ibid., Rogers Shepard, V., Anal.Chem., 46, (1974), 2097.
- (243) Updike, S.J., Hicks, G.P., Science, 270, (1967), 158.
- (244) cf.(170-9)
- (245) Guilbault, G., Biotechnol.Bioeng.Symp., 3, (1972), 361.
- (246) Ibid., Nagy, G., Anal.Lett., 6, (1973), 301.
- (247) Ibid., Tarp, M., Anal.Chim.Acta, 73, (1974), 355.
- (248) Anfält, T., Granilly, A., Wagner, D., Anal.Lett., 6, (1973), 301.
- (249) Tran-Minh, C., Broun, G., C.R.Acad.Sci.Paris, 276D, (1973), 969.
- (250) Ibidem., Anal.Chem., 47, (1975), 1359.
- (251) Ibidem., Selegny, E., Biochimie, 54, (1972), 229.
- (252) Updike, S.J., Shults, M.C., Kosovich, J.K., Treichel, I., Treichel, P.M., Anal.Chem., 47, (1975), 1457.
- (253) Clark, L.C., Weld, R.G., Taylor, Z., J.Appl.Physiol., 6(1953)189.
- (254) Carritt, D.E., Kanwisher, J.W., Anal.Chem., 31, (1959), 5.
- (255) Koryta, J., Dvořák, J., Boháčková, V., "Electrochemistry", London, (1970), Methuen.

- (256) Durst, R.A., en Ibid(Ed.), op.cit.
- (257) Harwood, J.E., Wat.Res., 3, (1969), 273.
- (258) Crosby, N.T., Dennis, A.L., Stevens, J.G., *Analyst*, 93, (1966), 643.
- (259) MacInnes, D.A., Parker, K., J.Am.Chem.Soc., 37, (1915), 1445.
- (260) Ibid, Beattie, J.A., Idem, 42, (1920), 1117.
- (261) Ibid, Brown, A.S., Chem.Rev., 18, (1936), 335.
- (262) Ibidem, J.Am.Chem.Soc., 57, (1935), 1356.
- (263) Ibid, Sheldovsky, T., Idem, 58, (1936), 1970.
- (264) Allmand, A.J., Polack, W.J., J.Chem.Soc., 115, (1919), 1020.
- (265) Pearce, J.N., Hart, H.B., J.Am.Chem.Soc., 43, (1921), 2483.
- (266) Harned, H.S., Idem, 51, (1929), 416.
- (267) Ibid, Nims, L.F., Idem, 54, (1932), 423.
- (268) Ibid, Ehlers, R.W., Idem, 1350.
- (269) Ibid, Embree, N.D., Idem, 58, (1936), 987.
- (270) Ibidem, 57, (1935), 1669.
- (271) Nims, L.F., Idem, 58, (1936), 987.
- (272) Ibid, Smith, P.K., J.Biol.Chem., 113, (1936), 145.
- (273) Ibidem, 101, (1933), 401.
- (274) Kolthoff, I.M., Furman, N.H., "Potentiometric Titrations",
New York, (1931), John Wiley.
- (275) de Brouchère, L., Bull.Soc.Chim.Belg., 7, (1928), 103.
- (276) Mallmstadt, H.V., Prdue, H.L., Anal.Chem., 32, (1960), 1034.
- (277) Ibidem, Hadjiioanou, T.P., Idem, 1039.
- (278) Ibid, Winefordner, J.D., Anal.Chim.Acta, 20, (1959), 283.
- (279) Ibidem, 24, (1961), 91.
- (280) Durst, R.A., Anal.Chem., 40, (1968), 931.
- (281) Ibid, Taylor, J.K., Idem, 39, (1967), 1374.
- (282) Ibidem, 1483.
- (283) Ibidem, May, E.L., Idem, 40, (1968), 977.
- (284) Ibid, Microchim.Acta, 3, (1969), 611.
- (285) Patterson, S.J., Bunton, N.G., Crosby, N.T., Wat.Treat.Exam.,
18, (1969), 182.
- (286) Gran, G., Acta Chem.Scand., 4, (1950), 559.
- (287) Ibid, Analyst, 77, (1952), 661.

- (288) Liberti, A., Mascini, M., *Anal.Chem.*, 41, (1969), 677.
- (289) Frazer, J.W., Kray, A.M., Selig, W., Lim, R., *Idem*, 47, (1975)869.
- (290) Rossotti, F.J.C., Rossotti, H., *J.Chem.Ed.*, 42, (1965), 375.
- (291) Carr, P.w., *Anal.Chem.*, 43, (1971), 425.
- (292) *Ibidem*, 44, (1972), 452.
- (293) Schultz, F.A., *Idem*, 43, (1971), 502.
- (294) *Ibidem*, 1523.
- (295) Meites, L., Goldman, J.A., *Anal.Chim.Acta*, 29, (1963), 472.
- (296) *Ibidem*, 30, (1964), 18.
- (297) *Ibidem*, 200.
- (298) *Ibid*, Meites, T., *Idem*, 37, (1967), 1.
- (299) Buck, R.P., *Anal.Chem.*, 44, (1972), 270R.
- (300) Carlson, R.M., Paul, J.L., *Idem*, 40, (1968), 1292.
- (301) *Ibidem*, *Soil Sci.*, 108, (1969), 266.
- (302) *Ibidem*, *J.Agr.Food Chem.*, 16, (1968), 766.
- (303) cf.(256).
- (304) Fleet, B., Ho, J.W., *Anal.Chem.*, 46, (1974), 9.
- (305) Buchannan, E.B., Seago, J.L., *Idem*, 40, (1968), 517.
- (306) Morazzani-Pelletier, S., Baffier, M., *Chim.Phys.*, 62, (1965), 429.
- (307) Rechnitz, G.A., *Res./Dev.*, Aug., (1973), 18.
- (308) *Ibid*, *Che.Eng.News*, Jan.27, (1975), 29.
- (309) Moore, E.W., en Durst, R.A.(Ed.), *op.cit.*
- (310) Khuri, R.N., *Idem*.
- (311) Walker, J.L., *Anal.Chem.*, 43, (1971), 89A.
- (312) Thomas, R.C., Partridge, L.D., *Nature*, 250, (1974), 531.
- (313) Armstrong, W.M., Lee, C.O., *Science*, 171, (1971), 413.
- (314) Gebert, G., Friedman, D.G., *J.Appl.Physiol.*, 34, (1973), 693.
- (315) Brown, K.T., Flaming, D.G., *Science*, 185, (1974), 693.
- (316) Czaban, J.D., Rechnitz, G.A., *Anal.Chem.*, 47, (1975), 1787.
- (317) Alexander, P.W., Rechnitz, G.A., *Idem*, 46, (1974), 860.
- (318) *Ibidem*, 1253.
- (319) Zipper, J.J., Fleet, B., Perone, S.P., *Idem*, 2111.
- (320) Light, T.S., cf.(79).

- (321) Abresch, K., Claasen, I., "Die Coulometrische Analyse",
Winheim, (1961), Verlag Chemie.
- (322) Sollner, K., cf.(48).
- (323) cf.(79).
- (324) Moody, G.J., Thomas, J.D.R., "Selective Ion-Sensitive Elec-
trodes", Merrow, (1971), Merrow Technical Library.
- (325) Cammann, K., "Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden",
Berlin (1973), Springer Verlag.
- (326) Pungor, E.(Ed.), "Ion-Selective Electrodes", Budapest, (1973),
Akademiai Kiado.
- (327) McGlashan, M.L.(Ed.), Pure Appl.Chem., 21, (1970), 1.
- (328) Parsons, R.(Ed.), Idem, 37, (1974), 499.
- (329) International Organization for Standardization, (ISO/TC 12),
Recomendation R31.
- (330) I.U.P.A.P., "Symbols, Units and Nomenclature in Physics",
Document UIPII, (SUN 65-3).
- (331) Koryta, J., "Ion-Selective Membrane Electrodes", Praga, (1972),
Academia.
- (332) Ross, J.W.(Ed.), "Ion-Selective Electrodes", New York, (En
Preparación), Marcel Dekker.