

Electrodos de referencia

Electroquímica 1540 y
Fisicoquímica de Iónica y Electrónica 1401

Dra. Karina Cruz Hernández



Electrodos de Referencia

Para poder medir esta diferencia de potencial se adoptó un electrodo normal de hidrógeno, al cual, por convención y cualquier temperatura, se le asignó el valor cero.

Este electrodo está constituido por una lámina de platino-platinado, sobre la cual se hace burbujear gas hidrógeno a 1 atmósfera de presión, sumergida en una solución ácida (electrolito), cuya actividad de iones H_2 a 25 °C y de acuerdo con la reacción de equilibrio y el potencial de este electrodo es únicamente en función del pH:



$$E = 0.059 \text{ pH}$$

Medición de Potenciales

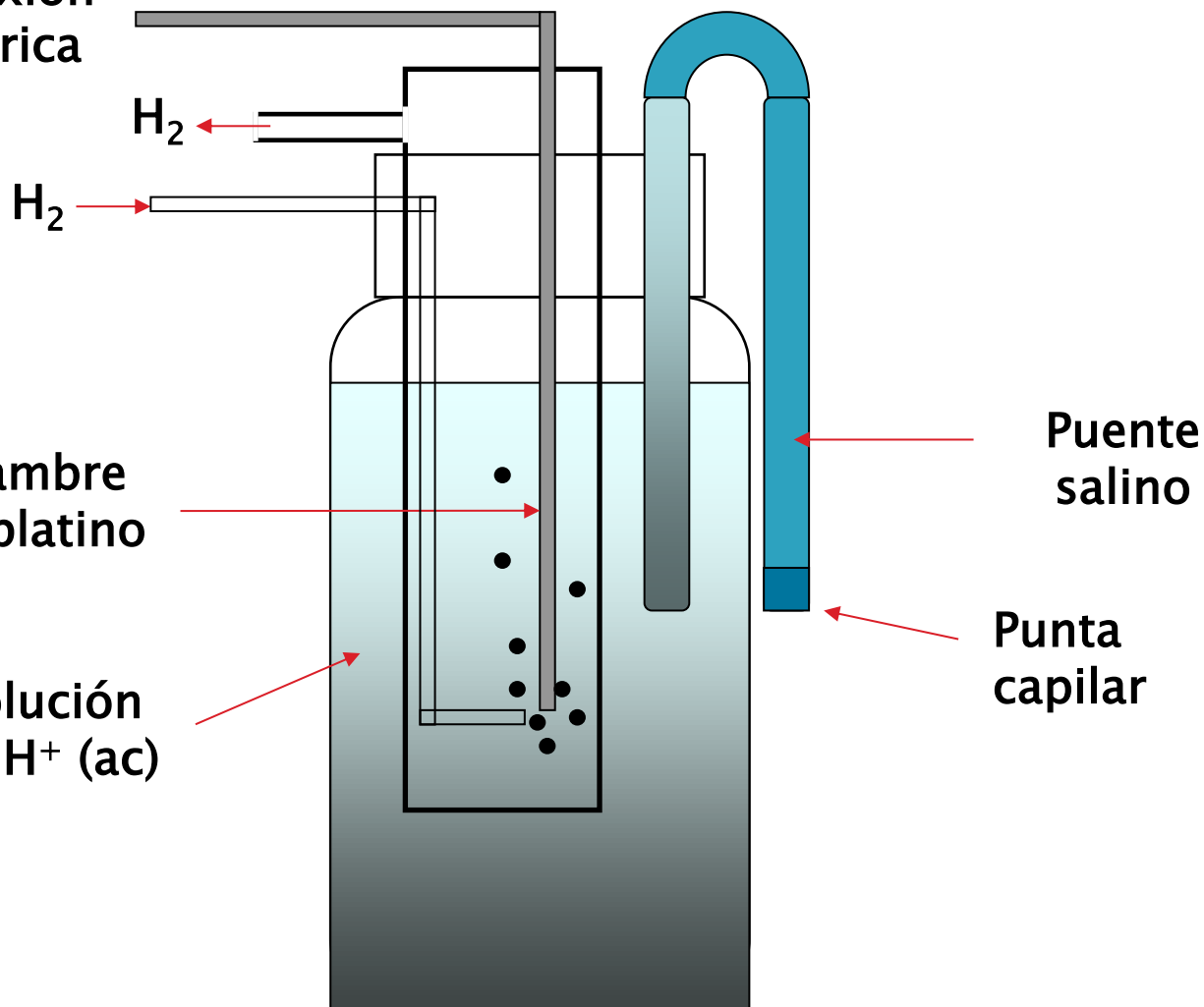
En estas condiciones, el valor del potencial del electrodo que se desea medir se deduce de su comparación con el del electrodo escogido como referencia.

Así se crea la serie electroquímica de los metales o serie electromotriz.



Electrodo Normal de Hidrógeno.

Conexión eléctrica





<i>Sistema</i>	<i>Semirreacción</i>	<i>Potencial E°, V A</i> 25°C	
Li + / Li	Li + 1e ⁻	Li	-3.045
K ⁺ / K	K ⁺ + 1e ⁻	K	-2.925
Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + 1e ⁻	Cs	-2.923
Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻	Ba	-2.90
Sr ²⁺ / Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻	Sr	-2.89
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻	Ca	-2.87
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1e ⁻	Na	-2.714
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻	Mg	-2.37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻	Al	-1.66
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻	Mn	-1.18
Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻	Cr	-0.913
V ³⁺ / V	V ³⁺ + 3e ⁻	V	-0.876
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻	Zn	-0.762
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻	Cr	-0.74
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻	Fe	-0.44
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻	Cd	-0.402
In ³⁺ / In	In ³⁺ + 3e ⁻	In	-0.342
Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⁻	Co	-0.277
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻	Ni	-0.250
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻	Sn	-0.136
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻	Pb	-0.126
Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻	Fe	-0.036
H ⁺ / H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂	0.000
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻	Cu	0.337
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻	2 Hg	0.789
Ag ²⁺ / Ag	Ag ²⁺ + 1e ⁻	Ag	0.799
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻	Hg	0.857
Pd ²⁺ / Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻	Pd	0.987
Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻	Pt	1.19
Au ³⁺ / Au	Au ²⁺ + 3e ⁻	Au	1.50



Electrodos de Referencia

Las dificultades operatorias con un electrodo de gas hidrógeno han motivado el desarrollo de electrodos patrones o de referencia más práctico y versátiles que cumplan la condición de mantener su potencial fijo respecto al H_2 .

CARACTERISTICAS DE LOS ELECTRODOS DE REFERENCIA

- No polarizable, es decir que su potencial de equilibrio de la reacción óxido-reducción que tenga lugar en ellos, permanezca constante respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).
- Fácil construcción.
- Fácil manejo.



Electrodos de Referencia

Son varios los electrodos de referencia utilizados en la práctica, dependiendo de las necesidades experimentales que surgen en el laboratorio o en el campo. A continuación se describen los más importantes:

Electrodo de calomelanos

Desde hace tiempo el electrodo de calomelanos ha sido el más utilizado en el laboratorio. Está compuesto de mercurio en equilibrio con Hg_2^{2+} , estando determinada su actividad por la solubilidad del Hg_2Cl_2 (cloruro mercurioso o de calomelano). La reacción de la semipila es:



$$E^\circ = -0.244 V$$

La reacción de intercambio electrónico es:

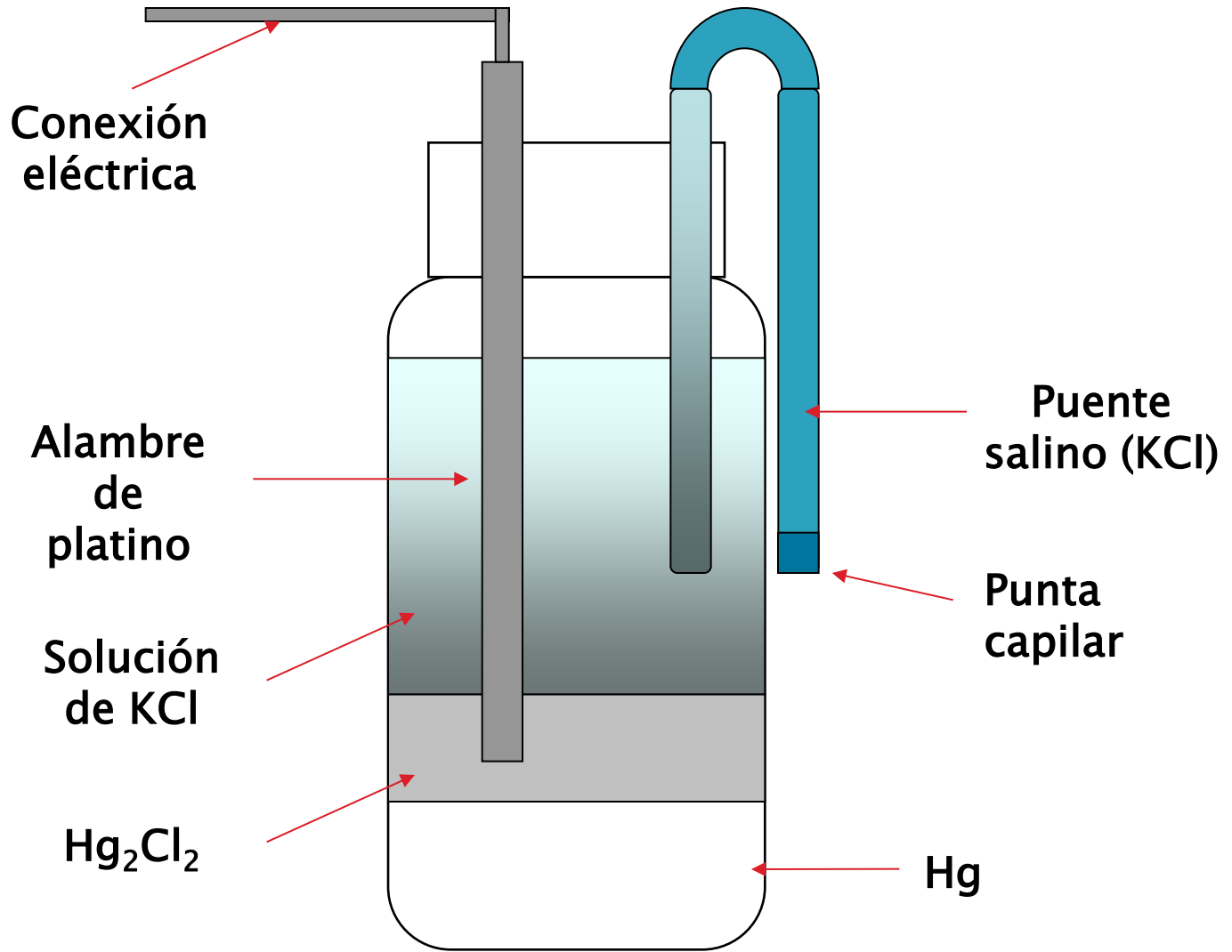


y la concentración de Hg_2^{2+} se establece a partir de:





Electrodo de mercurio-cloruro mercúrico (calomel)





Electrodos de Referencia

Electrodo de plata-cloruro de plata

El electrodo se prepara plateando por electrólisis, un alambre de platino sellado en un tubo de vidrio, empleando como electrolito cianuro de plata de alta pureza.

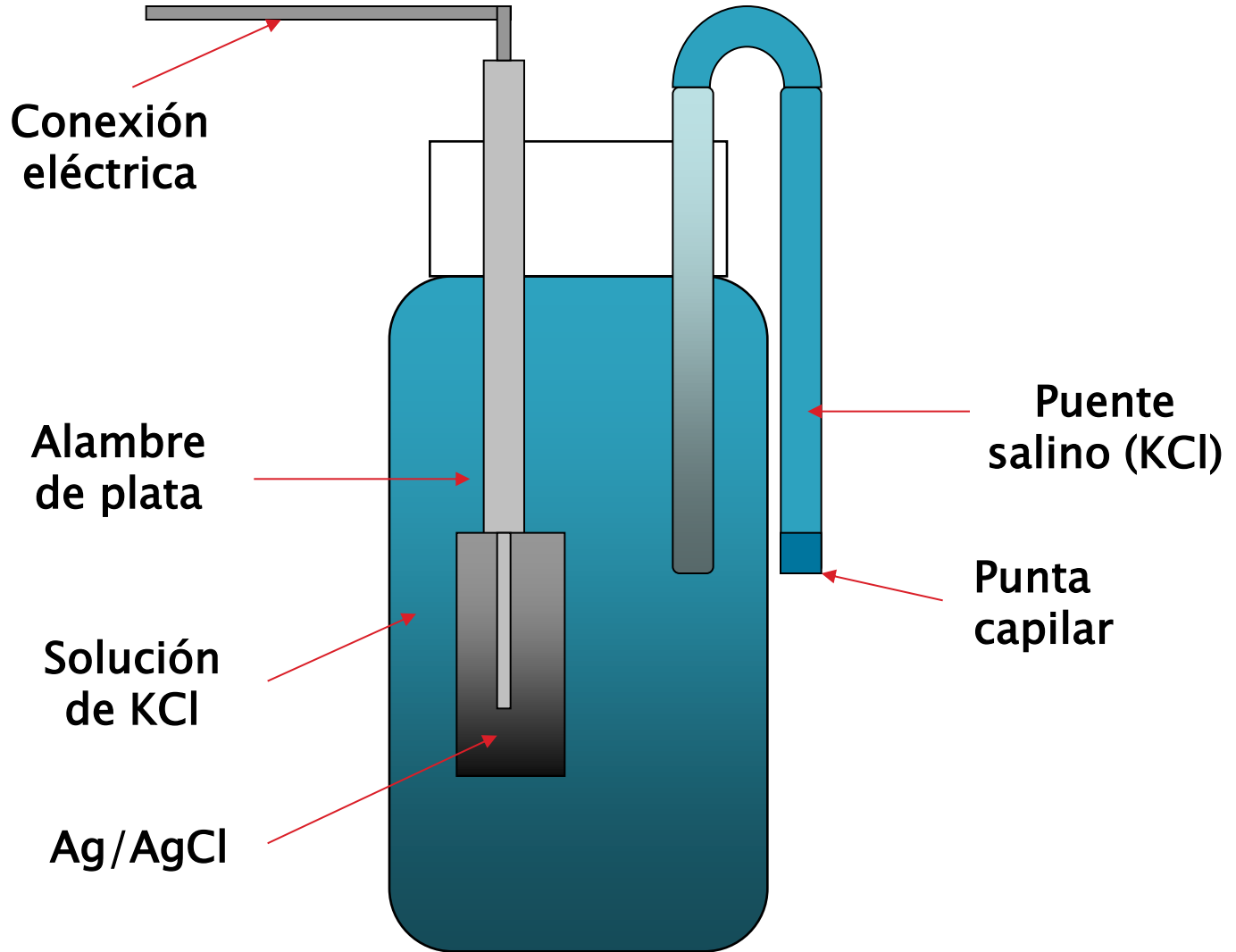
La capa plata después se convierte parcialmente en AgCl haciendo que actúe como ánodo en HCl diluido. Este cuando se sumerge en una solución de cloruros se establece el siguiente equilibrio:



$$E^\circ = -0.222 \text{ V}$$



Electrodo de plata-cloruro de plata





Electrodos de Referencia

Electrodo de cobre-sulfato de cobre

Este electrodo de referencia es el más fácil de construir de la cual consiste en una varilla de cobre, un tubo que puede ser de PVC u otro material y de ahí se le agrega una solución de CuSO_4 1 M saturada con cristales de CuSO_4 .

Su uso principal en las mediciones de potencial es en el campo, para lo que el electrodo debe ser resistente y dependiendo el tamaño reduce al mínimo los errores de polarización.

La precisión de este electrodo es la adecuada para la mayor parte de las mediciones de potencial en el campo, sin embargo, éste está por debajo de la que se obtiene con los electrodos de calomel y plata-cloruro de plata. La reacción de la semi-pila es la siguiente:



$$E^{\circ} = 0.340 \text{ V}$$



Electrodo de cobre-sulfato de cobre

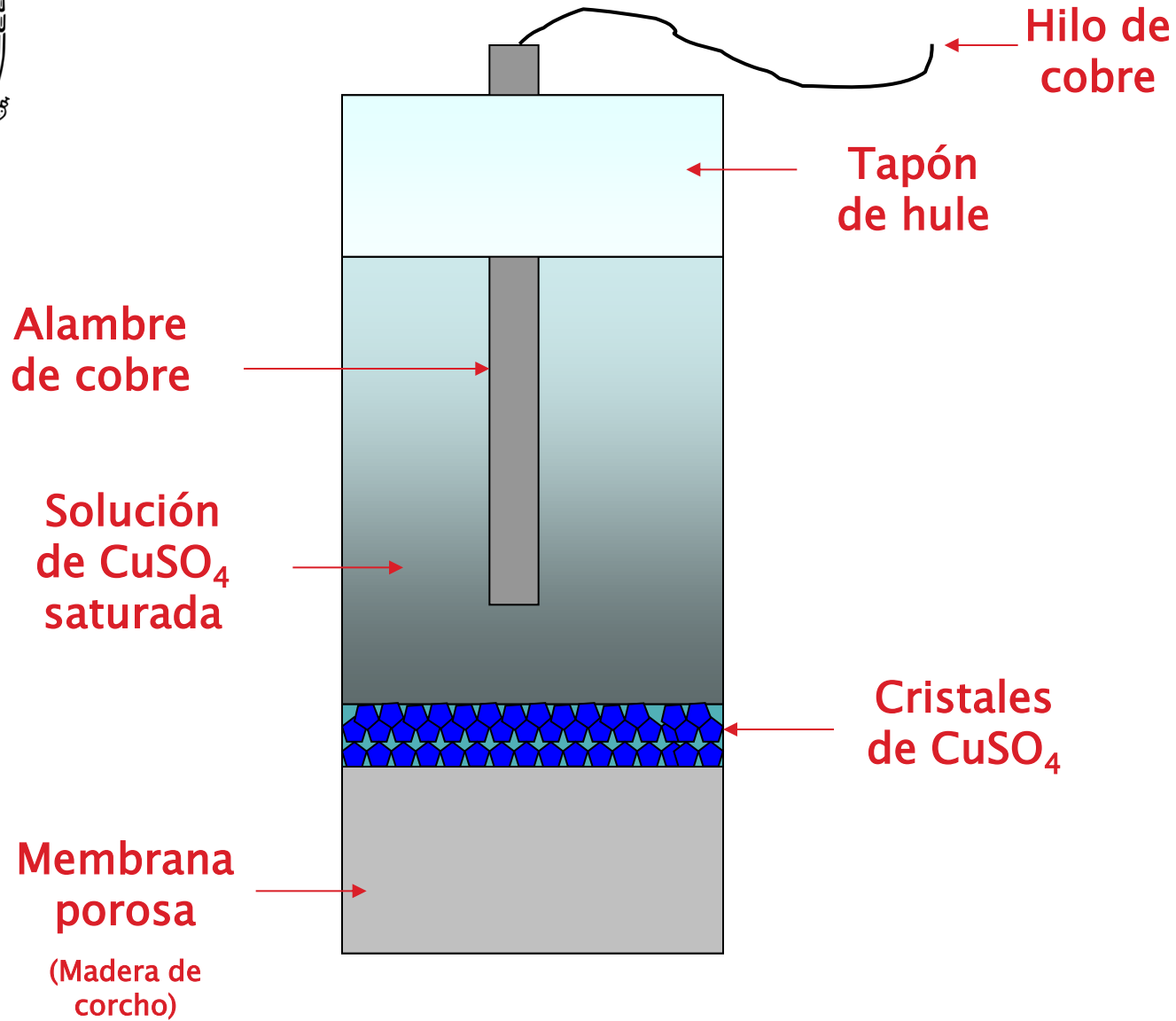




Diagrama de Pourbaix para acero al carbón a 25°C y 1atm de presión

