

100  
Ghes



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RESEÑA EXPERIMENTAL DE ELECTRODOS  
DE REFERENCIA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERA QUIMICA**

**P R E S E N T A :**

**VERONICA ORTIZ RODRIGUEZ**



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

JURADO ASIGNADO

EXAMEN DE TESIS  
FAC. DE QUIMICA

PRESIDENTE: Prof. MIGUEL SALOMA TERRAZAS.  
VOCAL: Prof. SILVIA LILIA TEJADA CASTANEDA.  
SECRETARIO: Prof. AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA.  
1<sup>er</sup> SUPLENTE: Prof. ANA ISABEL CARRANCO PEREZ.  
2<sup>do</sup> SUPLENTE: Prof. TEZOZOMOC PEREZ LOPEZ.

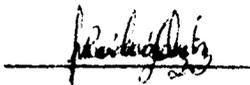
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio 112 de Fisicoquimica  
Unidad de estudios Superiores de Posgrado  
Facultad de Quimica. UNAM

ASESOR DEL TEMA: M. en c. Aurora Ramos Mejia.



SUSTENTANTE: Veronica Ortiz Rodriguez.



FALLA DE ORIGEN

## DEDICATORIAS

**A MIS PADRES** Rafael y Ma. Esther con mucho cariño y admiración por permitirme el derecho a vivir, por darme la oportunidad de trazar un camino para lograr mis metas, por su ayuda y apoyo siempre incondicional, por sembrar esa semilla que hoy espero esté dando los frutos que algún día soñaron, por el amor, dedicación, y alegría que siempre me han brindado.

Gracias papá, por todos los consejos que me has dado y por todos los que aun deseo seguir escuchando, gracias por darme tu experiencia.

Gracias mamá, por todas esas palabras de aliento siempre tan oportunas, por escucharme, por entenderme, y por todo aquello que contribuyó para que lograra llegar a donde hace 11 años soñé. Gracias por todo.

**A MIS HERMANOS** Lourdes y Pepe, a quienes agradezco todo el cariño que siempre me han dado, por su ejemplo y gran humanidad. Gracias por compartir tantas cosas y tantos momentos que siempre tendré presentes.

A Rafael y Verónica, por brindarme una gran confianza, por permitirme estar cerca de ustedes, por el cariño y comprensión que siempre me han dado. No los defraudaré. Gracias hermano por todos esos momentos que llenaste de alegría y amor en mi niñez, nunca los olvidaré.

Con mucho cariño a Adriana, Daniel y Gisela, por crecer juntos, por darme la alegría de formar parte de una familia, por la amistad, cariño y unión que siempre hemos compartido, por saber que siempre cuento con ustedes, por ser mis hermanos y amigos al mismo tiempo.

**A MAXI**, con todo mi cariño por ser una mujer admirable, por darme tanto amor, por ser la abuelita que todo niño desea tener.

A mi abuelita Isabel por que aunque ya no estas aquí dejaste un recuerdo muy grande.

**A MIS TIOS** Alfonso, Ma. Esther, Adriana, Mario, Andrés, Tere y Nacho, por el gran ejemplo que han dejado a lo largo de mi vida, por el cariño tan grande que me han dado, por ser mis amigos, mis consejeros, y sobre todo por dedicar parte de su vida a mi niñez.

A mis tías Isabel, Concepción y Josefina por todo su cariño alegría y amor.

FALLA DE ORIGEN

**A MIS SOBRINOS** David, Rafael e Ivete, por el cariño que les tengo, por que deseo que logren llegar muy alto y sobre todo por la amistad y confianza que siempre habrá entre nosotros.

A Eida, Mónica y Beatriz por que las quiero mucho y espero estar siempre a su lado.

**A MIS PRIMOS** Nora, Mario, Gliberto, y Lizbet por todos esos recuerdos que siempre llevaré conmigo.

**A TODOS MIS AMIGOS** con quienes he compartido momentos muy especiales, de quienes he recibido apoyo, amistad, y respeto. Por contar con su amistad gracias.

A todo aquel que dedique un tiempo a leer...

FALLA DE ORIGEN

## AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, por ser la máxima casa de estudios y la universidad donde me formé como profesionista.

A la Facultad de Química, por la experiencia, conocimientos y criterio que en ella adquirí, por tantos recuerdos inolvidables que han dejado huella, y por su excelente labor de formar los mejores profesionistas del país.

Con especial estima a la M. en C. Aurora Ramos por todo su apoyo, su dedicación y paciencia que me brindó para realizar este trabajo. Gracias por todo.

A todos mis profesores que durante mis estudios transmitieron sus conocimientos para formar profesionistas con espíritu profesional, y en especial a los que dieron un poco más de su tiempo para mi formación.

A todo el personal que de alguna u otra forma me apoyó en la realización de este trabajo.

FALLA DE ORIGEN

**INDICE****PAG**

<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCION.....</b>	<b>2</b>
<b>ANTECEDENTES.....</b>	<b>4</b>

**CAPITULO I  
BASES TEORICAS**

<b>- DEFINICION DE ELECTRODO.....</b>	<b>11</b>
<b>- CLASIFICACION DE ELECTRODOS.....</b>	<b>12</b>
<b>- DEFINICION DE ELECTROLITOS.....</b>	<b>15</b>
<b>- TIPOS DE ELECTROLITOS.....</b>	<b>15</b>
<b>- ELECTRODOS DE REFERENCIA.....</b>	<b>16</b>
<b>- DOBLE CAPA ELECTRICA.....</b>	<b>17</b>
<b>- POLARIZACION.....</b>	<b>21</b>
<b>- TIPOS DE ELECTRODOS DE REFERENCIA.....</b>	<b>23</b>
<b>- ELECTRODOS EN DISOLVENTES NO ACUOSOS.....</b>	<b>42</b>

**CAPITULO II**

**DISEÑO Y TECNICAS DE PREPARACION PARA ELECTRODOS DE REFERENCIA**

<b>- ELECTRODOS DE CALOMEL.....</b>	<b>45</b>
Diseño y técnicas de preparación	
<b>- ELECTRODOS DE PLATA-CLORURO DE PLATA.....</b>	<b>58</b>
Diseño y técnicas de preparación	
<b>- ELECTRODOS DE MERCURIO-SULFATO DE Hg.....</b>	<b>63</b>
Diseño y técnicas de preparación	

**CAPITULO III  
DESARROLLO EXPERIMENTAL**

- ELECTRODOS DE CALOMEL.....	66
- ELECTRODOS DE PLATA-CLORURO DE PLATA.....	72
- ELECTRODOS DE MERCURIO-SULFATO DE MERCURIO.....	78

**CAPITULO IV  
INTERPRETACION Y ANALISIS DE RESULTADOS**

- ELECTRODOS DE CALOMEL.....	82
Tablas, gráficas, interpretación de resultados y análisis de las técnicas empleadas.	
- ELECTRODOS DE PLATA-CLORURO DE PLATA.....	89
Tablas, gráficas, interpretación de resultados y análisis de las técnicas empleadas.	
- ELECTRODOS DE MERCURIO-SULFATO DE Hg.....	98
Tablas, gráficas, interpretación de resultados y análisis de la técnica empleada.	

<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>103</b>
--------------------------	------------

<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>107</b>
--------------------------	------------

## **OBJETIVOS**

- **DISEÑAR** electrodos de referencia de calomel y plata-cloruro de Plata.
- **PREPARAR** electrodos de calomel y plata-cloruro de plata por dos técnicas diferentes.
- **COMPARAR** las técnicas de preparación empleadas, y **ANALIZAR** sus ventajas y desventajas en la preparación de electrodos.
- **DETERMINAR** la eficiencia de su funcionamiento, como electrodo de referencia.
- **PREPARAR** electrodos de sulfato de mercurio como un sistema de referencia alternativo.

## INTRODUCCION

El objetivo de la electroquímica es el estudio de la interconversión entre la energía química y la energía eléctrica. La naturaleza eléctrica de la materia y el carácter eléctrico de las interacciones químicas a nivel atómico ponen de manifiesto la dificultad de limitar el campo de la electroquímica dentro de las ciencias físico-químicas. Así, algunos autores reservan a la electroquímica el estudio de los procesos que tienen lugar en los electrodos y el comportamiento de iones en solución.

La tendencia actual es reunir en la electroquímica los resultados de la aplicación de la electrostática, a determinados campos de la teoría de la estructura de la materia. En realidad, esta aplicación queda restringida a los iones en sistemas fluidos, a las superficies en contacto con éstos y a las reacciones de transferencia de carga a través de la interfase entre tales fluidos y superficies. De este modo se configuran la Electroquímica de los iones en disolución y de las sales fundidas, llamada "iónica", y la Electroquímica de los procesos heterogéneos de transferencia de carga en la superficie del electrodo, llamada "electródica", con lo que quedan definidas las dos principales ramas de la electroquímica.

En las últimas décadas, la investigación electroquímica se ha orientado principalmente hacia el estudio de los procesos en los electrodos mediante el tratamiento cinético de los mismos. Estos trabajos se han desarrollado a un ritmo sin precedentes, como resulta evidente por el número y extensión de las experiencias publicadas en las revistas especializadas.<sup>(1)</sup>

El presente trabajo se eligió considerando la gran importancia que tiene para la electroquímica el desarrollo de los electrodos de referencia, ya que estos electrodos son indispensables en técnicas electroquímicas, electroanalíticas, en mediciones de pH, determinación de algunos iones, en la industria para control de procesos con la determinación de pH, y en laboratorios para control de calidad.

Los electrodos de referencia forman parte de la instrumentación en el campo de la investigación y la industria, por lo que es importante contar con un electrodo confiable en su funcionamiento, y apropiado al proceso o investigación en que se use.

Por tanto este trabajo se limita al diseño y preparación de electrodos de referencia de calomel y plata-cloruro de plata para uso en laboratorio, considerando las diferentes técnicas reportadas hasta hoy en la literatura, haciendo un estudio de sus ventajas y desventajas en cuanto a diseño y preparación de los electrodos, así como su confiabilidad para usarlos.

Más que una laboriosa investigación, se pretende hacer un trabajo con el cual se puedan preparar electrodos de referencia de calomel y plata-cloruro de plata en corto tiempo con la seguridad de lograr reproducir un electrodo confiable.

Sabiendo que el uso de los electrodos de referencia mencionados tienen limitaciones, se propone el uso de un electrodo de mercurio-sulfato de mercurio como sistema de referencia alternativo, el cual se preparó por una sola técnica, con la ventaja de darle uso a este electrodo en experimentos donde las soluciones utilizadas representan un medio de contaminación para los electrodos de calomel y Ag-AgCl o bien en experimentos donde la presencia de cloruros debe ser excluida.

## **ANTECEDENTES**

La naturaleza de las reacciones de electrodo hace que presenten características especiales que no se hallan en las reacciones químicas corrientes. Si bien las reacciones químicas se pueden interpretar como la ganancia, pérdida o intercambio de electrones, en general, las moléculas no reaccionan directamente con los electrones. En cambio en las reacciones de electrodo, la interacción entre la especie electroactiva y el electrón se puede considerar directa, con lo que el proceso de transferencia de carga debe tener lugar necesariamente junto a la superficie del metal, que según el caso puede ser considerado químicamente inerte.

Las reacciones de electrodo son reacciones heterogéneas que suelen formar parte de un proceso de electrodo. El análisis de los procesos de electrodo permite distinguir los siguientes pasos posibles:

- 1) Transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo.
- 2) Adsorción de las mismas en el electrodo.
- 3) Transferencia de carga.
- 4) Desorción de los productos de reacción del electrodo.
- 5) Difusión de dichos productos hacia el seno de la solución
- 6) Reacciones químicas secundarias
- 7) Formación de nuevas fases.<sup>(1)</sup>

La energía que se libera al llevarse a cabo una reacción química, se puede dirigir y utilizar para llevar a cabo trabajo eléctrico, esto se logra mediante una celda voltaica (o galvánica), la cual puede definirse como todo dispositivo capaz de transformar en energía eléctrica la energía de las reacciones químicas, es decir, la transferencia de electrones es forzada a pasar por una vía externa en lugar de hacerse directamente entre los reactivos.

En estas celdas tienen lugar reacciones espontáneas, un ejemplo es cuando un pedazo de cinc se coloca en contacto con una disolución que contiene  $\text{Cu}^{2+}$ , conforme se va efectuando la reacción, el color azul característico del ión  $\text{Cu}^{2+}$  va perdiéndose dando comienzo el depósito de cobre metálico sobre el cinc. Estas reacciones se pueden acoplar en un sistema electroquímico formando un circuito para dirigir el flujo de electrones y evitar que esten en contacto el  $\text{Zn}^0$  con el  $\text{Cu}^{2+}$ .

La tendencia del metal  $\text{M}^0$  a disolverse pasando a su forma iónica se denomina presión electrolítica de solución  $p$  y a la tendencia de los iones en solución a pasar a la forma metálica se le llama presión osmótica  $\pi$ .

Si  $p > \pi$  habrá oxidación y si  $p < \pi$  habrá reducción.

Se puede pensar que una celda voltaica posee una fuerza directriz o una presión eléctrica que empuja a los electrones a través del circuito externo. Esta fuerza directriz recibe el nombre de **FUERZA ELECTROMOTRIZ (FEM)**.

Esta fuerza se mide en volts y se refiere a ella también como voltaje o potencial de la celda. Un voltio (v) es la fem necesaria para impartir un Joule (J) de energía a una carga de un Coulomb (C).

$$\begin{aligned} & 1\text{J} \\ 1\text{V} &= \frac{\quad}{\quad} \\ & 1\text{C} \end{aligned}$$

La fem de cualquier celda voltaica depende de la naturaleza de las reacciones químicas que tienen lugar en dicha celda, la concentración de los reactivos y productos y la temperatura de la celda, la cual siempre será 25°C a menos que se especifique otra temperatura.

De la misma manera que se puede pensar de la reacción general de la celda como la suma de dos semireacciones, la fem de una celda se puede describir como la suma de dos potenciales de una semicelda, esto se debe a la pérdida de electrones en el ánodo (potencial para la reacción de oxidación  $E_{ox}$ ) y se debe también a la ganancia de electrones en el cátodo (potencial para la reacción de reducción  $E_{red}$ ).

$$E_c = E_{red} - E_{ox}.$$

Resulta imposible medir directamente un potencial aislado de oxidación o de reducción. Sin embargo si a una semireacción se le asigna arbitrariamente un potencial estándar de media celda, los potenciales estándar de otras semireacciones se pueden determinar tomando como relación dicha referencia. Se ha seleccionado como referencia la reducción del  $H^{2+}$  como un potencial estándar igual a 0.00 v.

El potencial de media celda para oxidación y reducción de un elemento o compuesto es de igual magnitud pero de signo contrario.

Entre más positivo sea el valor de  $E^\circ$  para una semireacción, mayor será la tendencia para que dicha reacción tenga lugar como se escribe.

Una fem positiva indica un proceso espontáneo, mientras que una fem negativa indica un proceso NO espontáneo.<sup>(2)</sup>

Se ha visto que el cambio en la energía libre,  $\Delta G$  va acompañado a un proceso químico como una medida de su espontaneidad. Debido a que la fem de la celda indica si una

reacción redox es o no espontánea, se debe esperar que exista alguna relación entre la fem de la celda y el cambio en la energía libre, lo que realmente sucede. La fem  $E^\circ$  y el cambio de la energía libre  $\Delta G$  se relacionan mediante la ecuación:

$$\Delta G = -n\mathcal{F}E$$

En esta ecuación  $n$  equivale al número de moles de electrones transferidos en la reacción, en tanto que  $\mathcal{F}$  es la constante de Faraday. Esta constante de Faraday es la cantidad de electricidad necesaria para descomponer un equivalente de sustancia. Consecuentemente esta cantidad de carga se conoce como un faraday:

$$1\mathcal{F} = 96,500 \frac{\text{C}}{\text{mol e}} = 96,500 \frac{\text{J}}{\text{V-mol e}}$$

Para relacionar  $\Delta G^\circ$  y  $E^\circ$ , para la situación en la cual los reactivos y sus productos se encuentran en sus estados estándar respectivos:

$$\Delta G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ$$

Entre otras cosas se ha visto que el cambio en la energía libre estándar se relaciona con la constante de equilibrio  $K$  mediante:

$$\Delta G^\circ = -2.3RT \log K$$

Esta relación indica que  $E^\circ$  también debe estar relacionada con la constante de equilibrio. Sustituyendo la relación  $\Delta G^\circ = -n\mathcal{F}E^\circ$  nos da:

$$-n\mathcal{F}E^\circ = -2.3RT \log K$$

$$E^\circ = \frac{+2.3RT}{n\mathcal{F}} \log K$$

Cuando  $T=298^\circ \text{ K}$ , se puede simplificar esta ecuación sustituyendo los valores numéricos para  $R$  y  $T$ :

$$E^\circ = \frac{2.30 (8.314\text{J/Kmol}) (298^\circ\text{K})}{n (96,500\text{J/V-mol})} \log K$$

$$E^\circ = \frac{.0591\text{V}}{n} \log K$$

Por lo tanto la fem estándar generada por una celda aumenta conforme aumenta la constante de equilibrio de la reacción de la celda.

La fem de celda se puede calcular a partir de  $E^\circ$ , la temperatura y las concentraciones de los reactivos y los productos de la celda. La ecuación que permite hacer estos cálculos se puede obtener a partir de la relación entre  $\Delta G$  y  $\Delta G^\circ$ , como sigue.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.30 R T \log Q$$

debido a que  $\Delta G = -nFE$ , podemos escribir:

$$-nFE = -nFE^\circ + 2.30 R T \log Q$$

donde  $Q = [\text{ox}]/[\text{red}]$ , y  $[\text{ox}]$ ,  $[\text{red}]$  la concentración de la especie que se oxida y de la que se reduce respectivamente.

resolviendo la ecuación anterior para  $E$  tenemos:

$$E = E^\circ - \frac{2.30 R T}{nF} \log Q$$

Esta relación se conoce como la ecuación de NERNST.

A 298.K, la cantidad de  $2.30 \cdot R \cdot T / \mathcal{F}$  es igual a 0.0591 V-mol, de tal manera que la ecuación de Nernst se puede escribir simplificada de la siguiente manera:

$$E = E_0 - \frac{0.0591}{n} \log Q$$

donde  $Q = [\text{ox}] / [\text{red}]$ , y  $[\text{ox}]$ : es la concentración de la especie que se oxida, y  $[\text{red}]$ : la concentración de la especie que se reduce.

Hasta aquí hemos hablado de las reacciones espontáneas, ahora mencionaremos como se manejan las no espontáneas en la electroquímica.

Una reacción no espontánea puede llevarse a cabo aplicando energía eléctrica, por ejemplo se puede descomponer un compuesto HCl ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) en los elementos que lo componen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ).

Estos procesos que son dirigidos por una fuente externa de energía eléctrica reciben el nombre de reacciones de electrólisis y tienen lugar en celdas electrolíticas.

En este caso la energía eléctrica necesaria para que se lleve a cabo una reacción esta dada por los  $E^0$  de cada especie de oxidación y reducción. Por lo general es mayor el voltaje que se necesita aplicar que el que daría la celda en un proceso espontáneo, esto es debido a la resistencia de la celda. <sup>(3)</sup>

El voltaje adicional necesario para la producción de una electrólisis recibe el nombre de sobrepotencial. <sup>(4)</sup>

## **CAPITULO I**

### **BASES TEORICAS**

Un sistema electroquímico se constituye por dos conductores electrónicos (electrodos), que están en contacto con un conductor iónico (o electrólito). En la superficie de cada electrodo se encuentra la interfase donde se llevan a cabo las reacciones redox. Figura 1.1

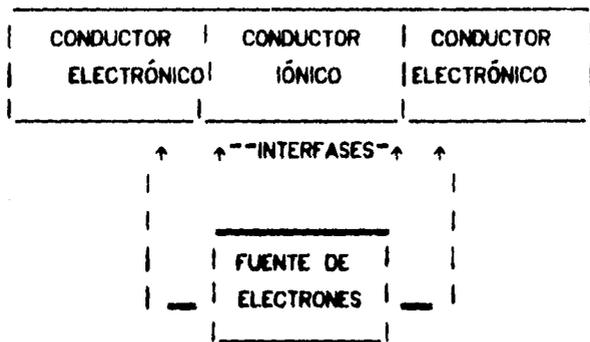


FIG. 1.1. Representación de un sistema electroquímico.

El conductor electrónico es generalmente un metal, (pero puede ser también un semiconductor) llamado electrodo<sup>(4)</sup>, que se conoce como el lugar de una celda donde se llevan a cabo las reacciones de óxido-reducción, identificando como ANODO el lugar donde se lleva a cabo la oxidación y CATODO al lugar donde se da la reducción.<sup>(5)</sup>

En las celdas galvánicas se le asigna el signo negativo al ánodo y positivo al cátodo, esto es porque al llevarse a cabo la oxidación se liberan electrones los cuales fluyen a través del circuito externo hacia el cátodo en donde se consumen al llevarse a cabo la reducción.

Mientras que en una celda electrolítica, el signo negativo se le asigna al cátodo, debido a que los electrones son forzados a

través de él por una fuente externa de voltaje. El ánodo es positivo, debido a que los electrones se extraen de ahí por la fuente externa. <sup>(6)</sup>

Una vez identificado el concepto de electrodo analizaremos los tipos que existen de estos clasificándolos de acuerdo con la química básica que es responsable del potencial. Un metal en equilibrio con una solución de sus iones forma un **ELECTRODO DE CLASE I**. Se tiene como ejemplo, una lámina de cobre que está en contacto con una solución de iones cúpricos. El potencial está dado por la ecuación de Nernst, si no hay especies que interfieran.

Si el material del electrodo es electroquímicamente inerte, no tendrá un potencial definido de tipo clase I, sino que seguirá reaccionando con el potencial redox de la solución, formando un **ELECTRODO REDOX**. Se tiene como ejemplo un alambre de platino en una solución que contenga iones tanto  $Fe^{2+}$ , como  $Fe^{3+}$ .

Otro tipo de electrodo consiste en un metal en equilibrio con una sal poco soluble del mismo elemento. Esto es un **ELECTRODO CLASE II**, ejemplos de estos son los electrodos de referencia de calomel y plata-cloruro de plata. Son algo selectivos en su reacción a la concentración del anión. Esto se comprenderá si se sustituye la actividad del ión metálico en la ecuación de Nernst por su valor obtenido a partir del producto de solubilidad. En el caso de cloruro de plata:  $a_{Ag^+} = K_{ps} / a_{Cl^-}$  y

$E = E^{\circ} + 0.0592 \log a_{Ag^+} = E^{\circ} + 0.0592 \log K_{ps} - 0.0592 \log a_{Cl^-}$   
por tanto, el electrodo reacciona selectivamente ante la presencia del ión  $Cl^-$ , pero cualesquiera otras especies que afecten la actividad del ión  $Ag^+$ , como  $Br^-$ , o  $NH_3$ , también interferirán.

Otro tipo es el **ELECTRODO DE MEMBRANA**, en donde el potencial se desarrolla a través de una membrana que separa una solución interna de la solución que interesa. El electrodo de vidrio y otros electrodos de ión selectivo se encuentran en esta categoría.

También, en un grupo bastante evasivo se incluyen los transistores sensibles a los efectos del campo y que poseen iones selectivos (ISFETs) utilizados como sensores químicos. Por lo general estos, se considera que forman una subclase de los electrodos de ión selectivo.<sup>(5)</sup>

Finalmente, hablaremos de los **ELECTRODOS SEMICONDUCTORES** constituidos por elementos que están enlazados de manera covalente; por lo que los electrones de las bandas exteriores *s* y *p* están rígidamente unidos a los átomos. Las restricciones provocadas por el enlace covalente producen un cambio complejo en la estructura de las bandas, produciendo una hibridación. Los semiconductores tienen la propiedad de aumentar su conductividad eléctrica bajo el efecto del calor, de una radiación electromagnética, de un campo eléctrico o con la presencia en su seno de ciertos átomos de impurezas. Con estas propiedades de los elementos semiconductores se construyen los electrodos semiconductores utilizados principalmente para transformar la energía solar en energía eléctrica.<sup>(7)</sup>

De estos cinco tipos de electrodos podemos hacer dos grandes clasificaciones, los electrodos de referencia de los cuales hablaremos más adelante y los electrodos indicadores.

Un electrodo indicador ideal es el que responderá rápida y reproduciblemente a los cambios en la concentración de un solo ión de la solución prueba. Aunque todavía no se ha desarrollado ningún electrodo que sea enteramente específico en su respuesta, existen algunos que están próximos al comportamiento ideal.

Dentro de los electrodos indicadores se incluyen los metálicos y de membrana. Los metálicos pueden ser de clase I, de clase II, y electrodos redox.

Un electrodo metálico de clase I está en equilibrio directamente con el catión del metal que constituye el electrodo. En este caso está implicada una sola reacción.

Por otro lado un electrodo metálico de clase II está caracterizado porque responde a la concentración de aniones que forman precipitados poco solubles o complejos de gran estabilidad con los cationes del metal.

Los electrodos construidos con platino, oro, paladio, o carbono sirven como electrodos indicadores para sistemas de óxido - reducción. Estos electrodos son de por sí inertes, su potencial depende únicamente del potencial del sistema con el que están en contacto.

Los electrodos de membrana funcionan como su nombre lo dice con una membrana selectiva de iones la cual sólo permite el paso de algún ión característico al interior del electrodo para medir la concentración de este ión en la solución.

Los electrodos indicadores metálicos pueden adoptar formas físicas diversas; se construyen muchas veces en forma de placa plana, de barra cilíndrica o de hilo enrollado en hélice. En general, si se expone en la solución una superficie grande se alcanza más rápido el equilibrio. Muchas veces es importante limpiar perfectamente la superficie metálica antes de emplear el electrodo; para la mayoría de los metales es satisfactorio sumergirlos brevemente en ácido nítrico concentrado y enjuagarlos varias veces con agua destilada. Mientras que los electrodos de membrana están formados por la propia membrana envuelta por un tubo de vidrio conteniendo una solución característica.<sup>(8)</sup>

Para describir un sistema electroquímico, hasta aquí hemos hablado de los conductores electrónicos (electrodos) ahora hablaremos de los conductores iónicos.

Los iónicos reciben el nombre de electrólitos, y como lo sugiere el término conductor iónico, es un material que contiene iones móviles.

El término electrólito se usa en electroquímica para designar no sólo a un medio dotado de conductividad iónica a través del que se pasa electricidad, sino también a las sustancias que, cuando se disuelven o se funden dan origen a un medio conductor. (En griego ión significa viajero).

¿Cómo se produce un medio de iones móviles?. Uno de los métodos se basa en el hecho de que ciertas sustancias, que en forma pura no contienen ninguna concentración apreciable de iones, son capaces de entrar en interacción para producir iones. De esta forma es como las moléculas neutras, es decir no iónicas de agua entran en interacción con el ácido acético, para producir una disolución electrolítica de iones hidrógeno e iones acetato.

Otro método se basa en partir de un sólido iónico cristalizado y reducir las fuerzas que mantienen unidos a los iones. Se alcanza una fase en que las fuerzas cohesivas se debilitan de modo que los iones que en el sólido solamente pueden vibrar, adquieren un nuevo grado de libertad, la libertad del movimiento de traslación.

Hay dos modos diferentes por los que pueden vencerse las fuerzas interiónicas en un cristal.

El método más común para superar las fuerzas interiónicas en un cristal iónico con producción de iones móviles, se basa en el uso de un disolvente. Por ejemplo, se introduce en agua un cristal de cloruro de potasio, y pronto se observa que el cristal ha desaparecido como entidad. El disolvente ha arrancado los

iones del sólido, de modo que pueden desplazarse en el disolvente.

La condición más importante de un electrólito es que debe dar origen a una disolución conductora, y a partir de esta condición surgen distintas clasificaciones de tipos de electrólitos, de acuerdo a la forma en que se disuelven, por su propia estructura y comportamiento frente a un disolvente en particular.<sup>(6)</sup>

Ahora hablaremos de los **ELECTRODOS DE REFERENCIA**. Estos se caracterizan por estar en equilibrio con una sal poco soluble del mismo elemento, dando un potencial constante.

Un electrodo de referencia ideal debe tener las siguientes propiedades:

(a) Debe ser reversible y la ecuación de Nernst debe poder describirlo con respecto a alguna especie del electrólito.

(b) El potencial debe ser estable con el tiempo

(c) El potencial debe regresar a su valor inicial después de hacer pasar una pequeña corriente por el electrodo.

(d) Si el electrodo es de segunda clase, la fase sólida no debe ser soluble en el electrólito.

(e) Debe mostrar baja histéresis con los cambios de temperatura.

La corriente eléctrica en una celda siempre involucra el transporte de materia en solución y transformaciones químicas entre la solución y la interfase del electrodo, solo así puede aprovecharse un funcionamiento ideal. En un electrodo de referencia el potencial es controlado por un buen proceso de transferencia de electrones, en el cual la fase sólida está presente en una cantidad apropiada y la solución que lo constituye está presente en grandes concentraciones. La

transferencia de electrones es un proceso dinámico y ocurre siempre y cuando exista un flujo de corriente, así como libertad entre los componentes anódico y catódico para el paso de ésta y el intercambio de electrones.

El término de reversibilidad quiere decir que si invertimos la dirección de la corriente, se invierte el sentido de la reacción química que ocurre entre los dos electrodos de una celda electrolítica. Para el caso de los electrodos de referencia la inversión del sentido de la corriente debe dar lugar a las reacciones de oxidación y reducción correspondientes dentro del mismo electrodo sin alterar el potencial o dar lugar a reacciones diferentes o secundarias.<sup>(9)</sup>

El paso de la corriente eléctrica en una celda, provoca que los electrones de la solución sean atraídos por una fase sólida (metal), la velocidad de transporte de estos electrones hacia la fase sólida puede provocar una acumulación de carga en ambos lados de la interfase de los electrodos, esta acumulación que se presenta a cierta distancia de la interfase se conocida como doble capa eléctrica.

La existencia de acumulaciones de carga a ambos lados de la interfase de las soluciones de los electrodos, ha sido reconocida durante mucho tiempo, sin embargo, se ha demostrado que la misma es de una estructura más compleja de lo que al principio se creyó, pero el término continúa en uso, aun cuando no describe fielmente la verdadera estructura de la interfase. El modelo presente es, en lo fundamental, el modelo propuesto por Stern en 1924, con algunas modificaciones.

Suponiendo que el electrodo metálico tiene un exceso de cargas,  $q_0$ , ya sean de signo positivo o negativo. Para compensar electrónicamente dicho exceso, se forman tres zonas iónicas en la solución (fig. 1.2). Una capa de iones, que en realidad tocan la

superficie del electrodo, se define como el plano de la mayor aproximación, que pasa por los centros de dichos iones, llamado plano interno de Helmholtz, IHP.

La siguiente capa de iones es definida como el plano exterior de Helmholtz, OHP. Este es el plano donde se encuentra la mayoría de los cationes y algunos aniones. Finalmente existe una capa difusa de cargas mixtas que se extienden dentro del cuerpo de la solución. La suma de todas las cargas en las tres capas de la solución,  $q_1$ , debe ser igual y de signo opuesto a la carga en el metal,  $q_0$ . El IHP y el OHP juntos, constituyen la capa compacta de cargas. La misma está sujeta con fuerza por el electrodo y puede sobrevivir aún cuando se saque al electrodo de la solución.

La región IHP contiene en su mayoría moléculas de solvente. Algunos iones, especialmente si no se hallan fuertemente solvatados y bajo condiciones apropiadas de potencial, pueden desplazar moléculas de los solventes y penetrar el IHP como iones específicamente adsorbidos. En la mayoría de los casos se trata de aniones, pero a veces pueden ser cationes y hasta pares de iones. Las fuerzas que los retienen dependen de la naturaleza del ión, así como del potencial. Por el contrario, los iones de la capa siguiente, el OHP, conservan sus esferas de solvatación y actúan recíproca y electrostáticamente con las demás especies cargadas, y dentro del campo del electrodo.

La capacitancia de la doble capa consiste en la combinación de la capacitancia de la capa compacta en serie con la de la capa difusa. De las dos, la capa difusa depende de la cantidad de soluto y cambia notablemente en su espesor con la concentración. Por ejemplo, en una solución 0.1M, podría extenderse sólo hasta unos  $10^{-5}$  mm del electrodo, mientras que en una solución diluída podría llegar hasta  $10^{-3}$  mm. En cambio, la capa compacta tiene

sólo  $5 \times 10^{-7}$  nm de espesor, y es bastante independiente de la concentración. Además de su efecto sobre la capacitancia, la variación en el espesor también afecta a la caída del potencial a través de la capa difusa.

La acumulación de estos iones en las diferentes capas puede provocar una deficiencia en el transporte de cargas de la solución al electrodo y por lo tanto un potencial diferente al del equilibrio entre las dos fases. Con esto podemos decir que una interfase que mantiene una frontera abierta al paso de transferencia de cargas es precisamente una interfase no polarizable. Un electrodo de referencia debe ser no polarizable, es decir, su potencial de equilibrio no debe ser afectado y estar siempre estable.<sup>(5)</sup>

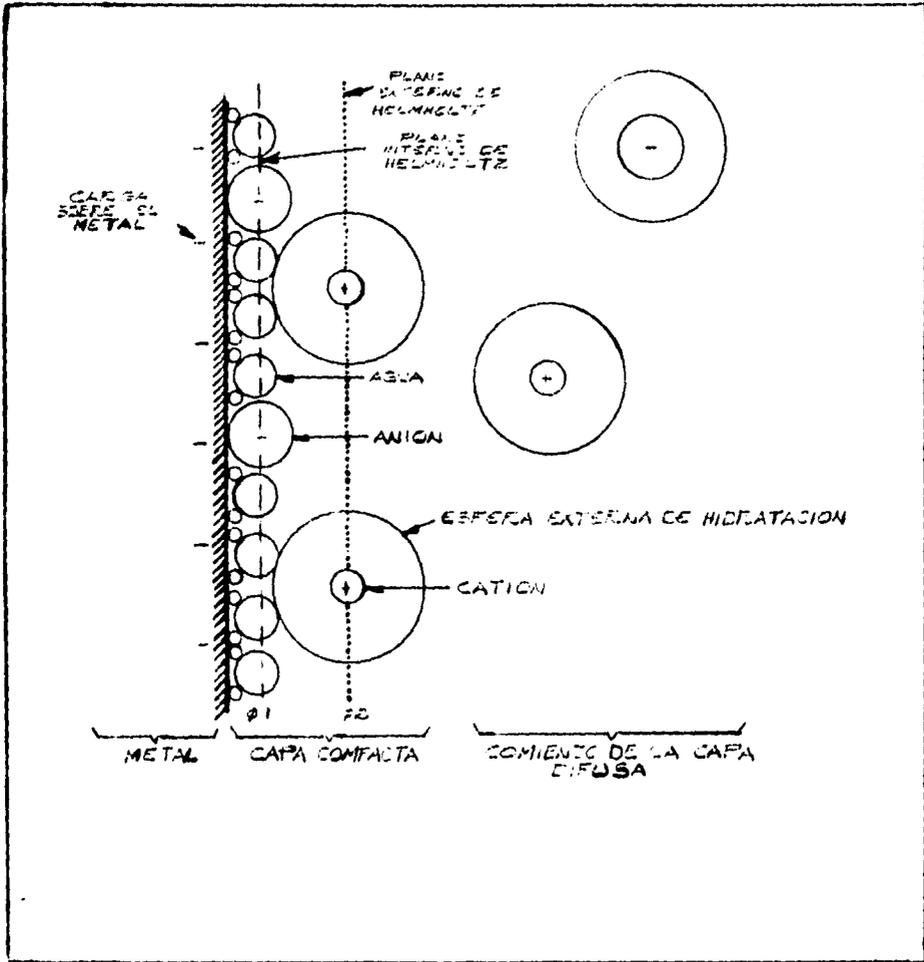


FIG. 1.2 Doble capa eléctrica en soluciones acuosas.

Para entender el concepto de polarización diremos que al estudiar la velocidad de las reacciones de electrodo se observa que el valor de dicha velocidad depende del potencial aplicado al electrodo. Este fenómeno se puede interpretar teniendo en cuenta que el paso real de corriente a través de la interfase desplaza al electrodo de su condición de equilibrio. Se dice que se ha producido la polarización del electrodo. La polarización recoge el conjunto de efectos originados por el paso de corriente, que hacen que el potencial del electrodo sea distinto de su valor de equilibrio. La variación de la polarización del electrodo se conoce como despolarización, y la especie responsable de esta variación se llama despolarizador.

Si el electrodo mantiene su equilibrio, es decir, que no tienen lugar cambios de potencial con el paso de corriente, se habla de un electrodo NO POLARIZABLE.

En la figura 1.3 se representa el equivalente eléctrico de un electrodo, consiste de un condensador y una resistencia conectados en paralelo. Cuando el electrodo se comporta como si la resistencia fuera cero, no tienen lugar variaciones de potencial con el paso de corriente, y se tiene un electrodo no polarizable. Pero si la resistencia es muy grande no hay casi paso de corriente farádica y el potencial toma un valor determinado, con lo que se tiene un electrodo polarizable.

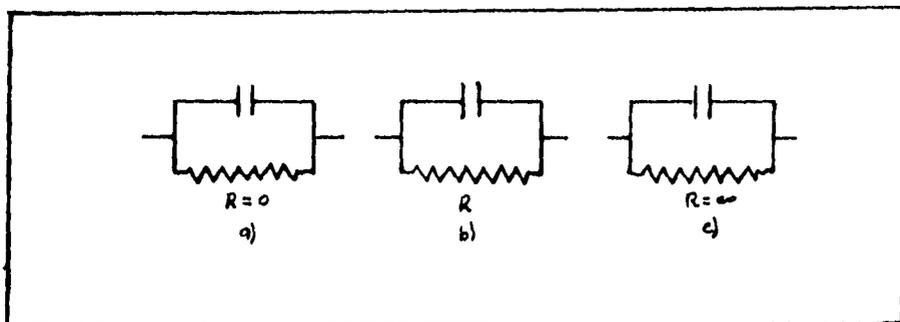


FIG. 1.3 Representación del equivalente eléctrico de un electrodo: a) electrodo no polarizable ideal; b) electrodo parcialmente polarizable; c) electrodo polarizable ideal.

La polarización da cuenta de la diferencia entre el potencial del electrodo, y el potencial del mismo electrodo en condiciones de equilibrio. El potencial del electrodo y la polarización son función de la densidad de corriente, de modo que, en ausencia de corriente, toman los valores del potencial de equilibrio y cero, respectivamente. En general, como medida de la polarización se define un parámetro llamado sobretensión o sobrepotencial. La sobretensión  $\eta$ , viene dada por la diferencia entre el potencial del electrodo a una corriente determinada,  $E$ , y el potencial del electrodo en condiciones de equilibrio,  $E_0$ :

$$\eta = E - E_0$$

Corresponde, a la desviación del potencial del electrodo de su valor de equilibrio para que pase una corriente determinada a través del mismo. La sobretensión aparece como consecuencia de los fenómenos de polarización, y es debida a la baja velocidad de alguna de las etapas de la reacción del electrodo, que conduce a un retraso del proceso global, y el potencial se aparta de su valor de equilibrio. Esta etapa lenta controla la reacción de electrodo y constituye la etapa determinante de la velocidad de reacción.<sup>(1)</sup>

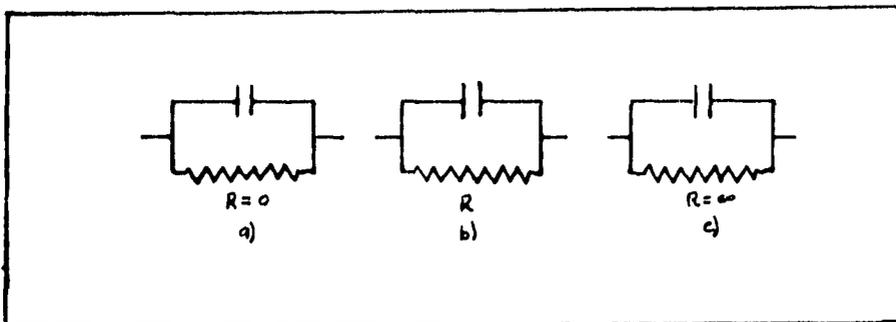


FIG. 1.3 Representación del equivalente eléctrico de un electrodo: a) electrodo no polarizable ideal; b) electrodo parcialmente polarizable; c) electrodo polarizable ideal.

La polarización da cuenta de la diferencia entre el potencial del electrodo, y el potencial del mismo electrodo en condiciones de equilibrio. El potencial del electrodo y la polarización son función de la densidad de corriente, de modo que, en ausencia de corriente, toman los valores del potencial de equilibrio y cero, respectivamente. En general, como medida de la polarización se define un parámetro llamado sobretensión o sobrepotencial. La sobretensión  $\eta$ , viene dada por la diferencia entre el potencial del electrodo a una corriente determinada,  $E$ , y el potencial del electrodo en condiciones de equilibrio,  $E_e$ :

$$\eta = E - E_e$$

Corresponde, a la desviación del potencial del electrodo de su valor de equilibrio para que pase una corriente determinada a través del mismo. La sobretensión aparece como consecuencia de los fenómenos de polarización, y es debida a la baja velocidad de alguna de las etapas de la reacción del electrodo, que conduce a un retraso del proceso global, y el potencial se aparta de su valor de equilibrio. Esta etapa lenta controla la reacción de electrodo y constituye la etapa determinante de la velocidad de reacción. <sup>(1)</sup>

Siempre que dos fases se ponen en contacto aparece un potencial de unión. Si las dos fases son soluciones electrolíticas de diferente composición, el potencial se conoce como potencial de unión líquida. Por ejemplo en la punta de los electrodos de referencia existe una diferencia de potencial entre el KCl saturado del interior del conjunto del electrodo y la solución exterior. La magnitud de este potencial depende en primer lugar de la composición de las soluciones que intervienen de manera que en presencia de un electrólito soporte no habrá cambios notables en el potencial de unión líquida, conforme cambie la concentración de las especies electroquímicamente activas mucho más diluidas. Por consiguiente, en los métodos que utilicen la calibración por comparación con una solución normal y en las titulaciones, por lo general casi no habrá errores. Los potenciales en las uniones son particularmente pequeños si una de las dos soluciones contiene un electrólito concentrado con movilidades iónicas casi iguales, como el KCl, o el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Las soluciones internas empleadas en la mayoría de los electrodos de referencia son de este tipo.<sup>(8)</sup>

Los electrodos de referencia más comunes son el de hidrógeno, el de calomel y de plata-cloruro de plata.

El electrodo normal de hidrógeno. (ENH) es la referencia universal para obtener los potenciales relativos de semipilas.

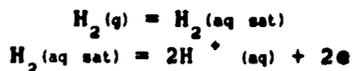
El electrodo de hidrógeno, que se usó ampliamente en los primeros estudios electroquímicos, consta de un electrodo de platino sumergido en una solución de electrólito que se mantiene saturada con gas hidrógeno. Para mantener la saturación se hace burbujear hidrógeno continuamente a través de la solución, que está en contacto con la superficie del electrodo. Para asegurar

que la semireacción:



sea rápida y reversible, es necesario que el platino esté platinado, es decir, esté recubierto de una capa de platino finamente dividido para aumentar su superficie.

El electrodo de hidrógeno, puede actuar como ánodo o como cátodo dependiendo de la semipila a la cual esté acoplado. El hidrógeno se oxida a iones hidrógeno, cuando el electrodo actúa como ánodo; la reacción inversa ocurre cuando actúa como cátodo. El objeto de la corriente de gas es asegurar que la solución esté continuamente saturada con hidrógeno molecular. Así cuando un electrodo de hidrógeno actúa como ánodo, el proceso de semipila es la suma de dos reacciones:



la reacción global es:



entendiéndose que existe suficiente  $\text{H}_2(\text{g})$  para mantener la saturación.<sup>(10)</sup>

El potencial de un electrodo de hidrógeno, depende de la temperatura, de la concentración de iones hidrógeno (o más correctamente de su actividad) y de la presión de hidrógeno en la superficie del electrodo. Los valores de estos parámetros deben definirse con claridad para que los procesos de semipila sirvan de referencia. Las especificaciones para un electrodo normal de hidrógeno se refieren a una actividad igual a 1 de los iones hidrógeno y a una presión parcial de 1 atm. para el hidrógeno también. Por convenio, al potencial de este electrodo se le asigna un valor exactamente de cero volts a todas las temperaturas.

El flujo de gas requerido para el funcionamiento del electrodo de hidrógeno, es incómodo y arriesgado. Por ello, se utilizan electrodos de referencia secundarios en lugar de electrodos de hidrógeno. Los más comunes son el de calomel y plata-cloruro de plata.<sup>(8)</sup>

El electrodo de calomel, fué el electrodo más usado después del de hidrógeno como electrodo de referencia, pero en la actualidad está siendo reemplazado por el electrodo de plata-cloruro de plata, sin embargo el electrodo en su uso tiene la misma función, la diferencia radica en las dificultades que se presentan para preparar los dos electrodos, además de la desventaja que presentan las sales de mercurio como tóxicas y contaminantes frente a las de plata.

El potencial fijo del electrodo de calomel en solución saturada de KCl, siempre ha sido popular para el uso de mediciones de pH con electrodos de vidrio en trabajos polarográficos.<sup>(9)</sup>

Este electrodo desarrollado originalmente por Ostwald<sup>(6)</sup> es un sistema mercurio-ión mercurioso, formado físicamente por una porción de mercurio metálico puro (grado polarográfico) ( $Hg^0$ ) en contacto directo con una pasta de calomel ( $Hg_2Cl_2$ ) húmedo, emulsionado con mercurio metálico finamente dividido, pasta que, a su vez, establece contacto con una solución saturada de KCl. Esta solución se encadena con el exterior a través de un puente salino constituido por una U invertida, de vidrio llena de agar-agar gelificado (1 a 3%) con solución al 10% de KCl, como se puede ver en el esquema:

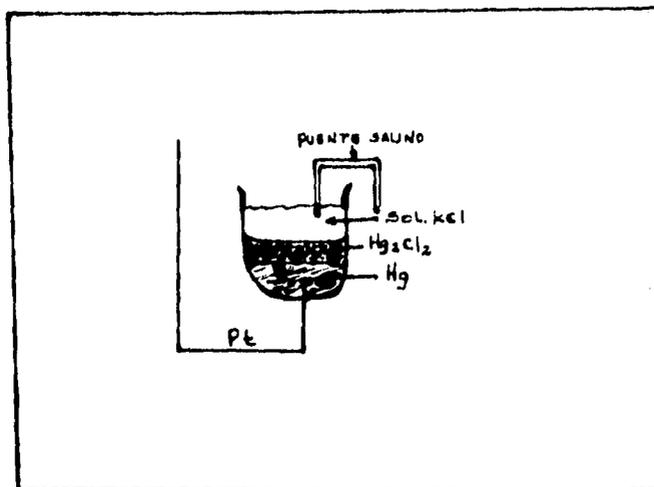


FIG. 1.4 Representación del electrodo de calomel preparado por Ostwald.

El electrodo de calomel disponible en el comercio presenta un aspecto físicamente diferente. Está formado por un tubo de 5 a 15 cm de largo con un diámetro de 0.5 a 1.0 cm. El tubo interno contiene una pasta formada por mercurio-cloruro de mercurio (I) en cloruro de potasio saturado, y está conectado a la solución de cloruro de potasio del tubo exterior a través de una pequeña abertura. El contacto con la solución prueba se hace a través de un disco poroso (membrana) o de una fibra porosa adherida al extremo del tubo externo.

Las primeras presentaciones comerciales más comunes del electrodo de calomel fueron cuatro, las cuales se representan en la figura 1.5, donde los proveedores son Leeds and Northrup, Beckman, Philips, y Fisher. Otros con usos más limitados son Brinkmann, Broadley-James, Cornin, Coleman, Foxboro e Ingold.<sup>(12)</sup>

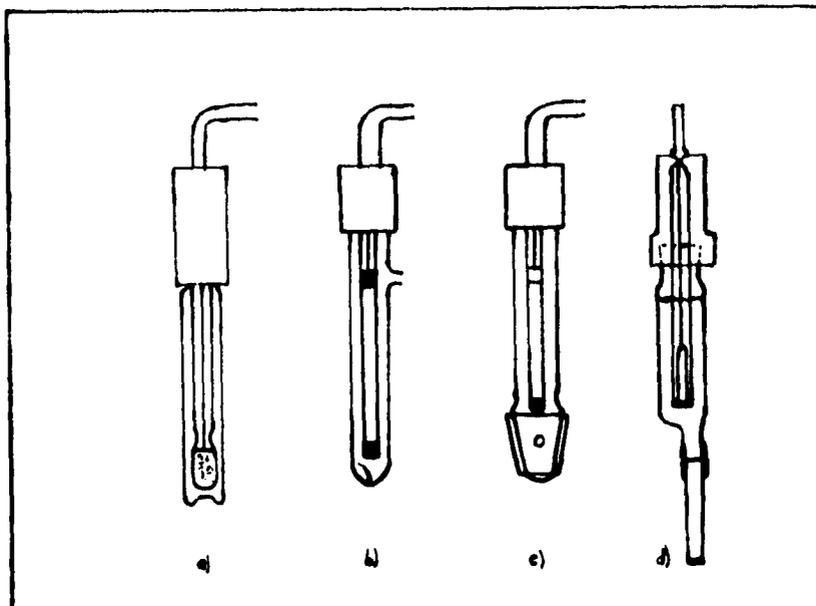


FIG. 1.5 Cuatro formas de electrodos de calomel comerciales. a) Leeds and Northrup, b) Beckman, c) Fisher, d) Philips.

La diferencia de las presentaciones comerciales es la forma de la celda, su ensamble de acuerdo a ésta y el puente de unión líquida. Los tipos de unión líquida se presentan en la figura 1.6. <sup>(13)</sup>

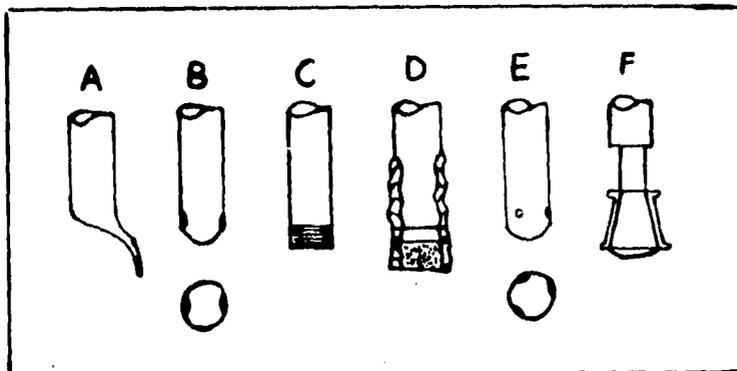
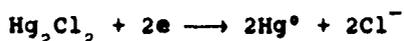


FIG. 1.6 Tipos de unión líquida en electrodos comerciales. A. Capilar, B. Doble orificio poroso, C. Membrana de área grande, D. Membrana intercambiable, E. Triple orificio poroso, F. Membrana de vidrio.

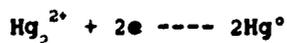
El electrodo de calomel saturado (SCE) está basado en la siguiente reacción:



y la ecuación de Nernst tiene la siguiente expresión:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} + (0.0591/2) \log(1/a_{\text{Cl}^{2-}})$$

o bien si se tiene el ión libre que corresponde a la reducción del ión mercurioso:



la ecuación de Nernst se puede expresar como:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + (0.0591/2) \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

Ahora bien, si se observa cuidadosamente la expresión anterior puede verse que la concentración ( la actividad) del ión mercuroso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) es considerablemente baja y para conocerse, se tendrá que recurrir a la constante del producto de solubilidad  $K_s$  del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  considerando el hecho de que éste se encuentra en presencia de una solución saturada de  $\text{KCl}$ , de tal manera que:

$$K_{s_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} = 1.1 \cdot 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

la concentración o actividad del ión cloruro tendrá por valor:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = (1.1 \cdot 10^{-18}/[\text{Cl}^-]^2)$$

y la expresión de Nernst es:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + (0.0591/2) \log K_{ps} + (0.0591/2) \log (1/a_{\text{Cl}^-}^2)$$

Por otra parte, una solución saturada de  $\text{KCl}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , tiene una concentración nominal prácticamente 4 molar, y en virtud de que a ésta corresponde un coeficiente de actividad de 0.577, entonces:

$$[\text{Cl}^-] = 4 \cdot 0.577 = 2.308 \text{ M} \quad [\text{Cl}^-]^2 = 5.325$$

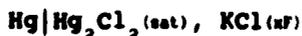
Además en virtud de que el potencial estándar de óxido-reducción para el  $\text{Hg}_2^{2+}$  tiene un valor de 0.792 a  $25^\circ\text{C}$ , se obtiene un valor de potencial para el electrodo saturado de calomel de  $E_{\text{esc}} = 0.2405$  volts. Este valor es válido para el sistema descrito siempre y cuando se encuentre en equilibrio con una solución saturada de  $\text{KCl}$ , ya que cuando la solución de  $\text{KCl}$  es una solución 0.1N, el electrodo tendrá otro valor de potencial.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, acepta un valor de 0.241 volts para  $E_{\text{esc}}$  y otros autores utilizan 0.246 volts para el mismo caso.

Es necesario mencionar que durante mucho tiempo se ha empleado el electrodo estándar de calomel como electrodo de referencia en análisis potenciométrico, en polarografía, en amperometría, en análisis por electrodeposición, etcétera sin que por ello signifique que no se pueda sustituir por sistemas de referencia más activos. <sup>(6)</sup>

Las limitaciones del uso de este electrodo están en el intervalo de temperatura (de 0 a 70°C) y soluciones no mayores de 0.1M. <sup>(12)</sup>

Un electrodo de calomel se puede representar esquemáticamente de la siguiente forma.



donde x representa la concentración formal de cloruro de potasio en la solución. <sup>(8)</sup>

La tabla No 1.1 muestra la composición y el potencial de los tres electrodos de calomel empleados más a menudo. Se puede observar que estas semipilas sólo se diferencian en la concentración del cloruro de potasio; todas están saturadas con cloruro de mercurio (I). El coeficiente de temperatura del electrodo de calomel saturado es algo mayor que el de los electrodos con concentraciones menores de ión cloruro, lo que rara vez es un inconveniente, sólo cuando durante el proceso de medida aparecen cambios sustanciales de temperatura. El potencial del electrodo de calomel saturado es de 0.244 V a 25°C. <sup>(10)</sup>

TABLA No 1.1 DE POTENCIALES PARA ELECTRODOS DE CALOMEL EN SOLUCION ACUOSA. <sup>(9)</sup>

POTENCIAL (VS. ENH)			
TEMPERATURA °C	KCl 0.1F	KCl 3.5F	SATURADO
12	0.3362	-----	0.2528
15	0.3362	0.254	0.2511
20	0.3359	0.252	0.2479
25	0.3356	0.250	0.2444
30	0.3351	0.248	0.2411
35	0.246	0.246	0.2376

El electrodo de calomel se encuentra en contacto con una sal poco soluble del anión característico ya que esta condición da la reversibilidad del electrodo y asume un potencial de equilibrio constante y definido por la actividad de estos iones en solución.

El mercurio tiene propiedades deseables para el buen funcionamiento de un sistema de electrodo de referencia. Este es un metal líquido, noble, fácil de purificar, y fácil de obtener en un estado estándar y estable. Estas son ventajas considerables sobre cualquier metal, a pesar de la variedad de compuestos que se pueden obtener, estos tienen baja solubilidad en agua, con propiedades adecuadas para actuar como fase sólida en los electrodos de segunda clase. <sup>(9)</sup>

## ELECTRODO DE PLATA-CLORURO DE PLATA

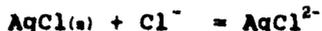
Próximo al electrodo de hidrógeno se encuentra el electrodo de plata-cloruro de plata como electrodo de referencia alternativo. En la actualidad es probablemente el más reproducible y confiable, debido a su fácil fabricación y uso. Los procesos químicos industriales lo utilizan en su mayoría como estándar, lo que ha empezado a reemplazar al habituado electrodo de calomel como electrodo de referencia en mediciones de pH y otros electrodos de iones específicos.

La reacción que se lleva a cabo en el electrodo es:



La solubilidad del cloruro de plata en agua es alrededor de  $1 \cdot 10^{-5}$  Formal a  $25^\circ\text{C}$ , lo cual establece un bajo límite sobre el uso del electrodo, a diferencia de un electrodo selectivo de ión cloro. La solubilidad en solución saturada de KCl se incrementa alrededor de  $6 \cdot 10^{-3}$  Formal debido a la formación de complejos solubles del tipo  $\text{AgCl}_2^-$ . Por esta razón el electrólito saturado de KCl debe ser presaturado con cloruro de plata; de otra manera se estropea el revestimiento de AgCl del electrodo.

Por esta tendencia a formar complejos aniónicos, para buscar una estabilidad satisfactoria en un electrodo de referencia, la constante más significativa no es la constante del producto de solubilidad, sino la constante de equilibrio de la reacción:



En la reacción de media celda de la ecuación anterior, la concentración de  $\text{AgCl}_2^-$  debe ser pequeña comparada a la de  $\text{Cl}^-$ , o el potencial de unión líquida puede no ser el mismo por causa de la movilidad de  $\text{AgCl}_2^-$  y  $\text{Cl}^-$ . Así para un electrodo

de referencia en celdas sin apreciable potencial de unión, la constante de equilibrio de la reacción debe ser más pequeña a la unidad (preferiblemente menor a 0.1).<sup>(11)</sup>

El sistema de este electrodo está constituido por una media celda de Ag en presencia de sus iones, físicamente estructurada como electrodo, está caracterizado por presentar una relación más estrecha entre el metal y su sal que en el electrodo de calomel. En efecto, este electrodo está formado por un alambre de plata que se ha recubierto anódicamente con AgCl por electrólisis, en una solución 0.1M de HCl o KCl a una intensidad aproximada de 10mA durante 15 a 30 min. Este vástago se encuentra a su vez sumergido en una solución saturada de KCl conformando así una estructura equivalente al sistema de calomel.

La media celda puede representarse con el siguiente diagrama:



Para este caso, las reacciones correspondientes son las siguientes:



con la expresión de Nernst:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + 0.0591 \log (1/a_{\text{Cl}^{-}})$$

o bien si se tiene el ión libre:



para el cual la ecuación de Nernst es:

$$E_{\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}} = E_{\circ, \text{Ag}^{\circ}, \text{Ag}} + .0591 \log [\text{Ag}^{\circ}]$$

Cuando se tiene la presencia de cloruros se puede recurrir, a la constante del producto de solubilidad  $K_s$  que para el AgCl vale  $1.56 \cdot 10^{-10}$  y, dado que:

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

o bien:

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

y de acuerdo con la ecuación de Nernst se obtiene que

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0591 \log K_{ps} + 0.0591 \log (1/a_{\text{Cl}^-})$$

$$E_{\text{AgCl},\text{Ag}/\text{KCl}} = 0.2106 \text{ V}$$

A continuación se muestra en la tabla 1.2 diferentes valores del potencial del electrodo de plata-cloruro de plata, obtenidos a diferentes temperaturas. <sup>(8)</sup>

TABLA 1.2 POTENCIALES ESTANDAR DEL ELECTRODO DE PLATA-CLORURO DE PLATA. <sup>(12)</sup>

potencial (volts)	
TEMP °C	KCl sat.
10	0.2138
15	0.2089
20	0.2040
25	0.1989
30	0.1939
35	0.1887
40	0.1835

El electrodo de plata comercial presenta la siguiente forma:

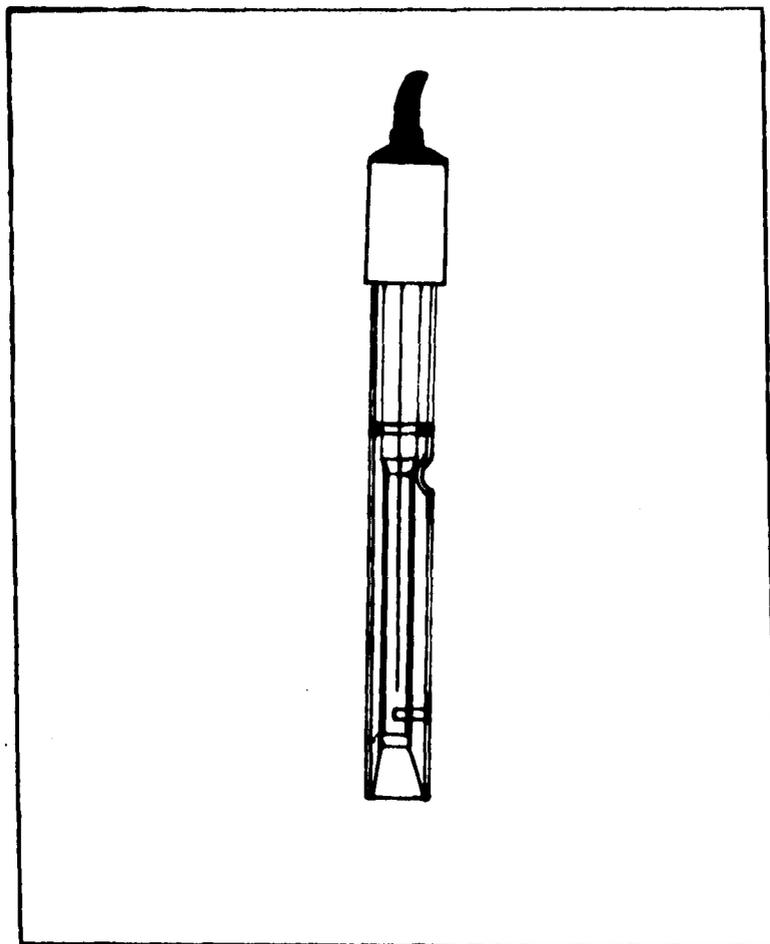


FIG.1.7 Representación de un electrodo de plata-cloruro de plata comercial.

Cabe mencionar que los tipos comerciales más comunes de estos electrodos adoptan el mismo tipo de celda que de los electrodos de calomel antes ilustrados, con la diferencia del ensamble propio para electrodos de referencia de plata-cloruro de plata.

Las limitaciones para el uso de estos electrodos son la concentración no mayor de 1M de la sustancia a experimentar y tiene un intervalo de temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ .<sup>(12)</sup>

Se ha llegado a la conclusión de que ambos casos, para el electrodo de calomel como para el de plata-cloruro de plata la relación física del metal con su sal está sujeta a inconvenientes de orden práctico como son por un lado la falta de cohesión entre las partículas de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , o la inestabilidad fotoquímica del  $\text{AgCl}$  en el electrodo respectivo. Se ha propuesto la posibilidad de trabajar con sistemas de mayor versatilidad y sencillez para prepararse, con lo que se han aprovechado algunas cadenas electroquímicas para formar sistemas electroquímicos de referencia. Algunos de ellos son:<sup>(6)</sup>

**ELECTRODO DE COBRE-ESTEARATO DE COBRE.** Aprovechando la cadena electroquímica:

$\text{Cu} \mid \text{Estearato de Cobre} \mid \text{Estearato de Sodio (soln ac)}$

Este electrodo es especialmente fácil de preparar y basta para ello, recubrir por inmersión en estearato de cobre fundido, un trozo de alambre rígido de cobre electrolítico limpio y muescado, para depositar sobre el metal una capa delgada pero continua que, sin implicar físicamente una resistencia eléctrica alta, se constituye en cambio en un medio entre el metal y la solución de contacto, que en este caso se ha utilizado de estearato de sodio con una concentración de  $2 \cdot 10^{-8}\text{M}$ . Esta

concentración se usa ya que a molalidades superiores, el estearato de sodio en solución, presenta un aspecto coloidal geliforme con resistencia específica mayor y con un comportamiento reológico poco conveniente.

Para calcular el potencial de este electrodo, ha de aprovecharse la misma ecuación de equilibrio metal-sal metálica ya considerada, es decir;

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_0} + (0.0591/2) * \log [\text{Cu}^{2+}]$$

y en solución de estearatos:

$$E_{\text{Cu est}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu est}/\text{Cu}_0} + (0.0591/2) \log (1/|\text{aest}|^{2+})$$

Análogamente, la concentración del  $\text{Cu}^{2+}$  puede determinarse a partir de la constante del producto de solubilidad correspondiente:

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{Est}^-]^2$$

mejor expresado en términos de actividad:

$$K_s = a_{\text{Cu}^{2+}} * a_{\text{Est}^-}^2$$

de acuerdo con lo cual,

$$E_{\text{Cu,Est de Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_0} + (0.0591/2) * \log (K_s/a_{\text{Est}^-}^2)$$

Ahora bien, como la solución de estearato de sodio en donde se encuentra sumergido el sistema anterior, tiene una concentración de  $2 * 10^{-6} \text{M}$ , entonces, la concentración del ión estearato se reduce a la concentración de la sal sódica correspondiente debido a la insolubilidad del estearato de cobre ( $1.1 * 10^{-10} \text{ mol/l}$  en agua).

Por su parte la actividad del ión estearato está dada por la expresión:

$$a_{\text{Est}^-} = [\text{Est}^-] * \gamma_{\text{Est}^-}$$

Sin embargo, el coeficiente de actividad del estearato de sodio, no se encuentra reportado en la literatura para la concentración nominal propuesta y consecutivamente hay necesidad de calcularlo con la ecuación de Debye-Hückel:

$$\text{donde } \gamma_{\text{Est}^-} = 0.9998$$

con este dato, se puede calcular el valor del potencial del electrodo el cual es de  $E_{\text{Cu, Est de Cu/Est de Na}} = 0.204 \text{ volts.}^{(6)}$   
 La representación física del electrodo es:<sup>(14)</sup>

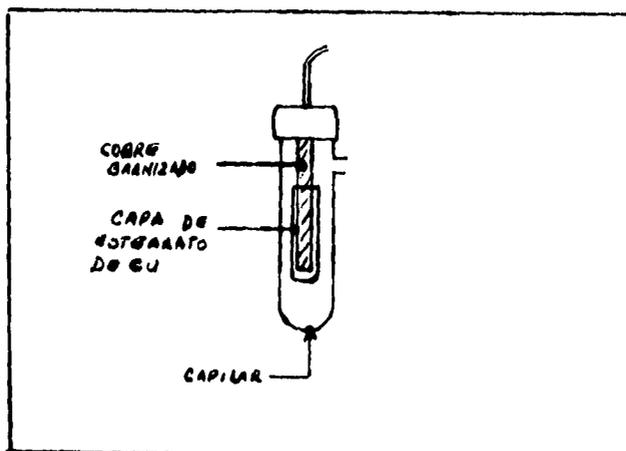


FIG. 1.8 Electrodo de cobre-estearato de cobre.

**ELECTRODO DE COBRE-SULFATO DE COBRE.** Se constituye con un alambre de cobre electrolítico sumergido en una solución de sulfato de cobre saturada. Generalmente estos electrodos son de dimensiones grandes (de 0.5 a 1 metro de longitud). El tapón de madera que sirve de contacto, se embebe en una solución de

carbonato de sodio para evitar la presión hidrostática. Generalmente se usan para medir potenciales en terrenos lodosos y algunas veces en agua de mar. El potencial reportado para este electrodo es de  $E = 0.298$  volts y  $E = 0.300$  volts. Su representación física es: <sup>(14), (6)</sup>

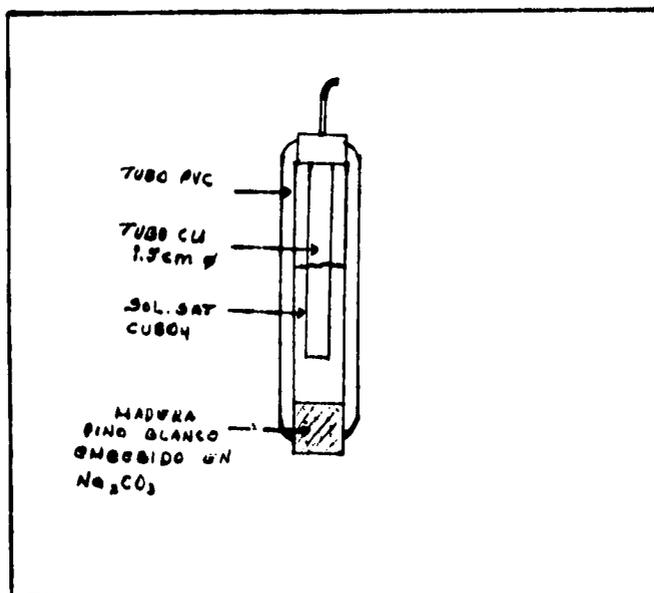


FIG. 1.9 Electrodo de Cobre-sulfato de cobre.

**ELECTRODO DE PLOMO-SULFATO DE PLOMO.** Consiste de una barra de plomo recubierta de sulfato de plomo, sumergido en una solución saturada de sulfato de sodio. Tiene un potencial de 0.356 volts.<sup>(14)</sup> Se representa como sigue:

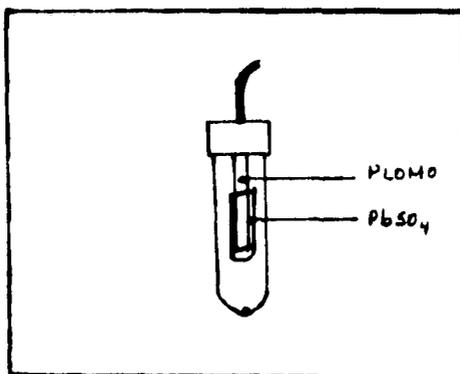


FIG. 1.10 Electrodo de plomo-sulfato de plomo.

**ELECTRODO DE MERCURIO-SULFATO DE MERCURIO.** Este electrodo se representa por la cadena electroquímica:



Es muy utilizado en experimentos donde es indispensable la ausencia de iones cloruro, por lo que es una alternativa muy empleada en sustitución de los electrodos de calomel y plata-cloruro de plata, por su amplio intervalo de temperatura de (-10°C a 110°C) con un potencial de 0.658 volts a 25°C.<sup>(9,12)</sup>

De este electrodo se han hecho muchos comentarios acerca de su tendencia a hidrolizarse y su alta solubilidad comparada con el  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y el  $\text{AgCl}$ , aunque esto se compensa con la gran efectividad que tiene de no polarizarse, gracias a las

propiedades del mercurio y el sulfato juntos. Al preparar un electrodo de mercurio-sulfato de mercurio no debe haber duda de que sea o no reproducible, ya que existen reportados, extensos trabajos para la preparación de este electrodo.<sup>(9)</sup>

#### **ELECTRODO DE ANTIMONIO**

El electrodo de antimonio como electrodo de referencia se preparó en la facultad de química haciendo un estudio de las propiedades de este metal, proponiéndose un sistema de referencia: antimonio-óxido de antimonio en contacto con una solución de pH conocido y fijo.

En la selección del metal para la preparación del electrodo de antimonio de referencia se consideró el punto de fusión relativamente bajo, el carácter anfótero y la pureza del antimonio metálico. Presenta la ventaja de que es menos electronegativo que el hidrógeno y aunque se oxida con facilidad, no se polariza ni se envenena fácilmente.

La preparación de este electrodo consiste en formar una barra de antimonio por fundición. La barra una vez pulida y limpia se sumerge en una solución amortiguadora de pH neutro, iniciándose la formación del óxido. Posteriormente se coloca en su celda correspondiente con solución amortiguadora de pH conocido.<sup>(14)</sup>

## ELECTRODOS EN DISOLVENTES NO ACUOSOS

En muchos estudios electroquímicos es necesario trabajar con solventes apróticos. Los primeros experimentos se hicieron con electrodos de referencia de calomel y plata-cloruro de plata, logrando con esto resultados bastante desagradables ya que los electrodos se desplazaban de su equilibrio debido a la formación de complejos aniónicos con el ión cloruro, razón por la cual fueron desausciados para usarse en solventes apróticos, iniciándose así el estudio de nuevos electrodos con soluciones no acuosas que fueran confiables.

Los electrodos de referencia en soluciones no acuosas son considerados en términos del solvente que contiene el sistema, y en base a su constante dieléctrica. Aunque la dificultad en el estudio de estos electrodos está en la determinación del coeficiente de actividad se tienen reportados gran variedad de resultados para solventes no acuosos.

Los solventes utilizados son hidrocarburos, acetona, éteres, acetonitrilos, nitrobenzeno, alcoholes, ácidos orgánicos, amidas alifáticas, compuestos amoniacales, hidracinas, piridinas, aminas. Y dentro de los solventes inorgánicos se utilizan: el dióxido de sulfuro, ácido fluorhídrico.<sup>(68)</sup>

La estabilidad de un electrodo de referencia en un solvente aprótico se caracteriza por el comportamiento del propio disolvente, es decir por las especies presentes en éste.

A pesar de las ventajas y desventajas que se presentan en este tipo de electrodos, se ha desarrollado un solo electrodo para el uso de estos solventes, que es el electrodo de plata- ión plata. Este electrodo funciona de manera reversible en solventes apróticos, excepto en aquellos donde la plata puede ser oxidada completamente y dar como resultado un electrodo indicador.

Se prepara sumergiendo un alambre de plata en una solución 0.001 a 0.01F de  $\text{AgNO}_3$  o  $\text{AgClO}_4$ . Cuando estos electrodos se usan en trabajos de voltametría, la corriente de la celda no debe pasar por el electrodo de referencia.<sup>(12)</sup>

Este electrodo es el más ampliamente usado obteniéndose resultados satisfactorios.

## **CAPITULO II**

### **DISEÑO Y TÉCNICAS DE PREPARACIÓN PARA ELECTRODOS DE REFERENCIA**

## DISEÑO Y PREPARACION DE ELECTRODOS DE CALOMEL

El primer electrodo de calomel, introducido por Ostwald en 1890<sup>(10)</sup> ha tenido una larga y experimentada carrera que aún no ha concluido, además de tener un gran interés desde el punto de vista histórico, práctico y teórico. Al principio se utilizó como un electrodo de potencial variable en trabajos de termodinámica, teniendo como resultado un terrible fracaso, por lo que universalmente fué rechazado por un período de 20 años.

Sin embargo hoy se conoce como un electrodo de referencia confiable, por lo que es de interés señalar la secuencia de investigaciones a partir de las cuales se preparan de manera clásica en la actualidad éstos electrodos.

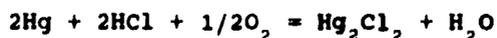
Las primeras preparaciones consistieron de una molienda de mercurio con  $Hg_2Cl_2$ , obteniéndose una pasta. Esta pasta fué adicionada posteriormente a un poco de mercurio, vertiendo después la solución en la celda. Este procedimiento fué apropiado sólo para esta clase de electrodos, y no para todos.

Este electrodo fué ampliamente usado en estudios de termodinámica, con celdas sin unión líquida hasta 1920, pero en la siguiente década, apareció como una limitación la inestabilidad, lo que le dió mala fama como instrumento de precisión.

Lewis y Sargent<sup>(15)</sup> encontraron que el potencial del electrodo dependía del método de preparación. Acree<sup>(16)</sup> preparó un extenso número de medias celdas de calomel, usando soluciones de ácido clorhídrico y cloruro de potasio en las celdas, sin unión líquida, pero encontró grandes desviaciones en el potencial del electrodo. Únicamente conectando los electrodos en paralelo por largos períodos pudo obtener un potencial reproducible. Estos

electrodos variaban en sensibilidad con el manejo mecánico produciéndose turbiedad. Ellis<sup>(17)</sup> usó ventajosamente la preparación electrolítica del calomel logrando eliminar la sensibilidad al movimiento del electrodo. Obtuvo una precisión de +/- 0.05 mV en el potencial del electrodo, pero estos electrodos se volvían altamente irregulares en soluciones de ácido clorhídrico más diluidas a 0.03 N. Ming Chow<sup>(18)</sup> realizó el mismo trabajo confirmando el de Ellis. Loomis y Meacham<sup>(19)</sup> estudiaron la celda de calomel-hidrógeno, estandarizando cada medición con referencia a otra celda de calomel-hidrógeno, pero la reproducción de las soluciones fué mala. Se encontraron pequeñas mejoras en trabajos adicionales en algunas escuelas<sup>(20)</sup>. Similarmente se registraron resultados insatisfactorios por Lewis, Brighton, y Sebastian<sup>(21)</sup>, Linhart<sup>(22)</sup>, MacInnes y Parker<sup>(23)</sup> y Harned<sup>(24)</sup>. Y fueron estos trabajos los que dieron lugar al electrodo de plata-cloruro de plata como una alternativa de un electrodo reversible de cloro.

Todos estos trabajos se llevaron a cabo con soluciones que contenían aire disuelto; aunque la reacción:



era conocida, se pensó que éste era un efecto insignificante. Esta consideración no sólo afectó la determinación de la fem de la celda hidrógeno-calomel, sino también afectó todas las mediciones hechas al electrodo de calomel anteriores a 1922. En este año, Gerke<sup>(25)</sup> llevó a cabo la primera medición confiable con el electrodo de calomel. Notó que la reacción de oxidación antes mencionada no era restringida por ácido clorhídrico muy diluido, sino alcontrario, ni siquiera en soluciones de cloruro de potasio en presencia de aire durante tiempos prolongados se

disolvía el mercurio, hizo mediciones en celda del tipo:



utilizando cuidadosamente soluciones de ácido clorhídrico y cloruro de potasio. Los valores de la fem obtenidos eran independientes de la concentración del electrólito, pero no del método de preparación del calomel. Comparando sus resultados con los potenciales estándar conocidos para el electrodo de plata-cloruro de plata, consiguió la primera medición confiable del potencial estándar del electrodo de calomel de 0.2679 volts a 25°C.

Más tarde se reportaron trabajos adicionales, sin embargo cabe mencionar que los electrodos preparados de manera convencional <sup>(24,26,29)</sup> funcionaban de manera insatisfactoria, aún con las recomendaciones de Randall y Young <sup>(27)</sup> y de Mukherjee y Kumar <sup>(26)</sup>, entonces el electrodo de calomel fué abandonado en favor del electrodo de plata-cloruro de plata.

En 1942, Mueller y Reuther <sup>(28)</sup> prepararon electrodos de calomel y mercurio-sulfato de mercurio de la forma clásica, tomando especial cuidado al prepararlos y equilibrando las celdas anaeróbicamente. Ellos midieron la fem de la celda:



a intervalos de 5° entre 20°C y 50°C, encontrando una exactitud de 10 mv. Con los datos de coeficientes de actividad publicados para soluciones acuosas de ácido clorhídrico, calcularon el potencial estándar del electrodo de calomel con un valor de 0.2679 volts a 25°C, resultado igual al de Gerke.

En 1950, Hills e Ives <sup>(30,31)</sup>, impresionados por las virtudes del mercurio como una sustancia para diseñar un electrodo reproducible, emprendieron una re-evaluación del electrodo de calomel en contacto directo con soluciones de ácido clorhídrico diluido. Ellos identificaron, no más que una explicación completa de cinco factores que contribuyen al funcionamiento poco satisfactorio del sistema del electrodo.

Estos cinco factores son:

(a) OXIGENO DISUELTO. Hay 2 efectos parecidos, uno de los cuales se presenta cuando el oxígeno se introduce al interior del sistema del electrodo, estando inicialmente libre de éste. Consiste en un inmediato desplazamiento del potencial en dirección positiva, pero es reversible, considerando que el tiempo de oxigenación es corto. El segundo efecto se da cuando la oxidación es muy lenta y prolongada conduciendo a un agotamiento del soluto, en este caso del calomel.

(b) EXCESO DE LA FASE SOLIDA. Si una pasta de calomel es libremente puesta en exceso sobre una superficie de mercurio, el electrodo resultante nunca será satisfactorio. La segregación del mercurio arriba de la interfase con el calomel da resultados poco deseables <sup>(32)</sup>. Un desequilibrio residual en el sistema contribuye a un electrodo desalineado, el potencial de éste es sensible al movimiento y es generalmente irreproducible. Se requiere una capa muy delgada de calomel.

(c) EL EFECTO CUÑA. Algo de solución acuosa sobre un poco de mercurio líquido contenido en un recipiente de vidrio penetrará, por la acción de capilaridad, entre el mercurio y las paredes del recipiente. Esta descripción ha sido llamada efecto cuña <sup>(33)</sup>. Esto forma una película anular de líquido, la cual no es típica del volumen de la solución antes mencionada o del mercurio. El área de la interfase, la cual se hace por la película formada y

el mercurio, a menudo excede el área de la superficie expuesta por el mercurio y puede por lo tanto tener un efecto predominante en la determinación del potencial. Puede ser que esta característica indeseable tenga influencia en el funcionamiento de todos los electrodos de mercurio líquido. En el presente caso, es probable que una cantidad de solución aislada en una grieta de calomel, no permanezca en equilibrio con éste.

Esta penetración de solución fué impedida por el uso de un recipiente hidrofóbico (repelente al agua).

(d) EL CALOMEL. Encontraron que las preparaciones comerciales de calomel (en forma de cristales grandes), eran insatisfactorias, dando elevadas desviaciones positivas de potencial, una descomposición lenta y una irregularidad general. Estos defectos no fueron remediados con un exhaustivo equilibrio del calomel con mercurio y la solución de la celda bajo condiciones libres de oxígeno, considerando entonces que el tamaño de la partícula era un factor crítico, por lo que se hicieron trabajos preparando calomel por precipitación química y electrolítica, con las cuales se obtiene un calomel finamente pulverizado ( $0.1-5\mu$ ). Con este procedimiento se obtenían resultados bastante satisfactorios. Sin embargo cabe mencionar que más tarde se encontró que el calomel preparado electrolíticamente se descomponía, particularmente si se preparaba bajo condiciones de humedad, dando como resultado altas desviaciones positivas de potencial. Esto se atribuyó a la lenta generación de compuestos básicos ( $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg_2O$ ), los cuales se identificaron con rayos X en calomel envejecido (preparado con tiempo y expuesto al aire). Las fotografías tomadas mostraron que estos compuestos eran tan brillantes y amarillos como el mineral Eglestonita. Y podían ser observados a simple vista en una porción pequeña, en calomel por molienda en forma de discretos cristales como una raya amarilla.

Por estas razones se eliminó casi completamente esta técnica del campo de la investigación.

El calomel por precipitación química es menos susceptible a estos cambios, aunque en algún caso puede ser que no lo sea, si el calomel no se guarda en un lugar oscuro y aislado de mezclas y aire.

(e) LA INTERACCION MERCURIO-CALOMEL. Uno de los descubrimientos más importantes fué, que el orden en que se ensamblan los componentes del sistema del electrodo es de singular importancia. El calomel de cualquier tipo adicionado al mercurio ya cubierto con solución, no da un electrodo de reversibilidad satisfactoria. Pero si al calomel y al mercurio se les permite interactuar por un tiempo en seco, antes de juntarse con la solución, resulta un electrodo de admirable funcionamiento. Este efecto que es bastante real, esta marcado por afinidad obvia en condiciones secas, el calomel finamente dividido por mercurio es extendido muy rapidamente, casi violentamente, sobre toda la superficie disponible, resultando una película que es conservada después de añadida la solución. Esta película no se forma si los componentes del electrodo son ensamblados en otro orden.

Existe una fuerte evidencia aquí de una íntima y especializada interacción entre el calomel y el mercurio, a través de una película, la cual es necesaria para conceder reversibilidad sobre el electrodo de calomel. Es sabido ahora que la relación requerida puede ser estabilizada por otro camino, uno de estos es la oxidación aérea.

Estos cinco factores, dirigen actualmente los métodos de preparación y usos del electrodo de calomel.

Hablaremos ahora de la preparación de los materiales para la elaboración de los electrodos de calomel.

(A) MERCURIO. Aunque la purificación del mercurio ha sido estudiada en diferentes ocasiones <sup>(34,35)</sup>, sólo cabe mencionar que el mercurio utilizado en la fabricación de electrodos debe tener un 99% de pureza. La purificación normal puede dividirse de la siguiente manera; (i) filtración, (ii) disolución de metales pesados que contenga el mercurio, (iii) disolución de metales ligeros que estén presentes aunque difícilmente se detectan pero pueden resultar como serios contaminantes.

(B) CALOMEL. La preparación electrolítica del calomel fué descrita por primera vez por Hulett <sup>(36,37,38)</sup> y utilizada por Ellis <sup>(17)</sup> llevándola a cabo de manera idéntica pero con sulfato de mercurio. Por razones antes mencionadas se utiliza como método general el de precipitación química.

PREPARACION DE CALOMEL POR PRECIPITACION QUIMICA. 5 gramos de nitrato mercurioso son mezclados con 1 mL de ácido nítrico, diluyendo la mezcla en 100 mL de agua. Esta solución es entonces adicionada con pipeta a 500 mL de ácido clorhídrico 0.1 N contenido en un matraz, agitando mecánicamente con un agitador de vidrio. La adición debe completarse en 10 minutos aproximadamente, agitando la suspensión durante una hora más. Permitiendo después que el precipitado se asiente, posteriormente la solución de arriba se decanta y se reemplaza con 500 mL más de ácido clorhídrico 0.1 N. Una vez reemplazada la solución se agita durante 24 horas, cambiando la solución 2 veces más durante este tiempo. Filtrando finalmente el precipitado de calomel sobre un crisol de vidrio o vidrio de reloj enjuagándolo rápidamente con cuatro porciones de agua destilada fría, transfiriéndolo a un desecador al vacío.

Es necesario mencionar que el ácido clorhídrico debe estar libre completamente de cualquier traza de bromo o iodo.

**PREPARACION DEL CALOMEL POR MOLIENDA.** Este método de preparación es muy común pero tiene una gran desventaja porque da resultados muy poco satisfactorios, sirviendo generalmente como electrodos de modelo y no pere funcionar como tales.

(C) **ACIDO CLORHIDRICO.** Este debe ser preparado con precauciones similares, es conveniente tratarlo como un exotrope en un frasco protegido con sílica.

(D) **TIPO DE CELDAS Y ENSAMBLADO.** No hay una característica especial para diseñar la celda del electrodo de calomel, de manera general se conocen las siguientes:

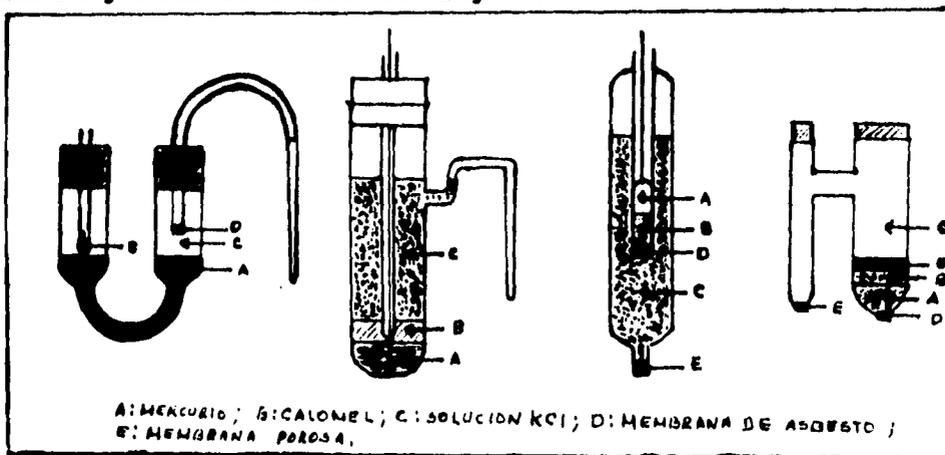


FIG. 2.1 Tipos de celdas más comunes para electrodos.

Con dos posibles excepciones. Una es que la celda puede ser montada de manera fija libre de cualquier vibración posible para evitar perturbaciones en el mercurio. La otra es debido a la necesidad de mover el electrodo para diferentes trabajos, por lo que se coloca el platino con silicón a la celda y se adiciona un tubo capilar para no mover el mercurio. Antes de ensamblar el electrodo la celda debe estar perfectamente limpia y seca. Varios

procedimientos son válidos, aunque el método más utilizado <sup>(31)</sup> para tratar este tipo de recipientes consiste en calentar la celda a 100°C aprox. llenándola con una solución al 1% de tetracloruro de carbono vaciándola después y calentándola nuevamente a 160°C por 2 horas, una vez fría se enjuaga con tetracloruro de carbono. Una reciente recomendación <sup>(39)</sup> es calentarla a 300°C.

Una vez limpia y seca la celda se coloca primero el mercurio en pequeña cantidad con 100 mg aprox de calomel perfectamente seco, sacudiendo vigorosamente durante 2 o 4 minutos produciendo pequeñas bolitas de mercurio cubiertas con una pequeña película de calomel las cuales deben ser retiradas. Después se llena la celda con el electrólito correspondiente eliminando cualquier cantidad posible de aire, evitando cualquier vibración de la celda. Dejándolo reposar por un tiempo. Normalmente en dos horas se estabiliza el potencial.

Trabajos actuales <sup>(40,41)</sup> realizados por Kousuke y Onuchukwu mejoraron el tipo de celda logrando un acoplamiento para evitar cualquier deterioro en el funcionamiento de los electrodos debido a vibraciones.

(E) DETERMINACION DEL POTENCIAL. Hills y Ives <sup>(42)</sup>, usaron un par de electrodos de calomel combinados con dos electrodos de hidrógeno en una celda con puente salino haciendo mediciones con soluciones de ácido clorhídrico dentro de un intervalo de 0.002M a 0.1 M obteniendo un potencial de 0.26796 volts a 25°C, y estos resultados fueron confirmados más tarde por Guggenheim y Prue <sup>(43)</sup>. Más tarde Hills <sup>(44)</sup> y Grzybowski <sup>(45)</sup> hicieron determinaciones variando la temperatura desde 0°C a 70°C, obteniendo diferentes valores con un error del .065% debido a la temperatura encontrando el inconveniente de que a temperaturas mayores a los 30°C el electrodo se descomponía en poco tiempo, perdiéndose el equilibrio debido al fenómeno de histéresis por temperatura, no lográndose así el equilibrio nuevamente.

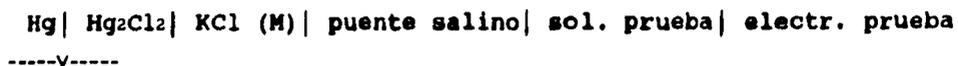
Trabajos posteriores <sup>(46, 47)</sup> mejoraron el funcionamiento del electrodo de calomel como un electrodo de referencia confiable, con potencial fijo, utilizando una solución de cloruro de potasio en lugar de ácido clorhídrico, observándose dos características principalmente; las reacciones de oxidación del calomel eran mucho menores, así como su descomposición. La segunda característica es que el uso en celdas con soluciones más concentradas no dañaba el electrodo, manteniéndose éste en constante equilibrio, siendo un poco más indiferente a los cambios de corriente.

Los electrodos preparados con KCl se elaboran de manera compacta sustituyendo el paso constante de nitrógeno para evitar la oxidación, manteniéndolo su estabilidad al estar sellada la celda y libre de oxígeno.

Las características principales que dieron mejoría y versatilidad a los electrodos de calomel fueron: el cambio de la solución de HCl por la de KCl, la eliminación de paso de nitrógeno, y la adición de un puente salino para mantener el equilibrio de la solución con el calomel y mercurio del electrodo <sup>(48)</sup>.

Las principales formas del electrodo de calomel actualmente utilizadas son con KCl saturado, KCl 1N, KCl 0.1N, después de los trabajos realizados por Lauchland <sup>(49)</sup>.

La determinación del potencial del electrodo de calomel se llevó a cabo una vez sustituida la solución del HCl por una de KCl, considerando el siguiente sistema:



$$E' = E_{\text{calomel}}$$

$$E' = E_{\text{calomel}} + E_{\text{unión líquida}}$$

El valor de E' se calculó utilizando el valor conocido para  $E_{\text{calomel}}$  por medio de la ecuación:

$$E' = E_{\text{calomel}} = E_{\text{calomel}} - (RT/F) \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$$

En la determinación del potencial del electrodo de calomel se presentan dos problemas principalmente, los cuales son; el determinar la actividad del ión cloruro y el potencial de unión líquida.

El coeficiente de actividad se puede saber por medio de los valores reportados en la literatura para una solución específica, aunque en este caso el problema se resuelve considerando la actividad del ión cloruro con valor de 1 por las condiciones que se tienen de concentración y temperatura de 25°C a 1 atm. Sin embargo, el valor de potencial de unión líquida es muy difícil de determinar, y varia dependiendo del tipo de unión que se tenga, aunque diferentes estudios de la determinación de éste han dado lugar a considerarlo despreciable si el electrólito del sistema es una solución saturada y el electrodo cuenta con un puente salino. Teniendo en cuenta estas consideraciones se puede recurrir a la determinación directa del potencial del electrodo, que consiste en colocar el electrodo

preparado en una solución con puente salino y otro electrodo de potencial conocido, unidos éstos a un voltímetro para la determinación del potencial del electrodo. Generalmente esta técnica de determinación de potencial es muy confiable y se realiza frente a electrodos ya sea de hidrógeno o plata-cloruro de plata comerciales. Cabe mencionar así, que la discrepancia entre los valores reportados del potencial del electrodo de referencia de calomel es debida a la determinación del potencial de unión líquida<sup>(12)</sup>, aunque aquí se corrobora lo antes mencionado de considerar el valor de potencial de unión líquida despreciable, ya que los valores reportados solo tienen una discrepancia de 0.24 mV.

En el diseño de un electrodo se consideran varios factores como son:

En primera instancia se analiza el uso que tendrán, el tipo de experimentación al que serán sometidos, ya sea para uso en laboratorio, industria, etc, el intervalo de concentraciones con el que se trabajará y los iones presentes en éstas. También es importante saber el intervalo de temperatura que se tendrá en los experimentos que se dará uso a los electrodos.

Además de considerar estos dos parámetros se toma en cuenta si en el equipo donde se instalarán los electrodos tiene vibraciones, para dar un ensamble adecuado al electrodo.

Los tipos de celdas más comunes para ensamblar electrodos de referencia se ilustran en la figura 2.1; y en la figura 1.6 las celdas comerciales, donde el ensamble es diferente. En las últimas décadas se han diseñado diferentes celdas en varias universidades<sup>(50,51,52)</sup>, con el fin de mejorar las condiciones del electrodo y evitar su descomposición por vibraciones

principalmente. Con respecto al puente salino se han utilizado diferentes materiales como son puentes hechos a base de cerámicas porosas, membranas sintéticas, de vidrio, y orificios capilares con algodón o fibras naturales. Estos diseños de puentes salinos han sido de gran importancia para sustituir el capilar de Luggin o el puente en forma de U, sin tener alteraciones en las determinaciones a las que se aplique el electrodo.

El tipo de ensamble se realiza de acuerdo al tipo de celda, aunque se sigue el mismo principio, en los electrodos preparados en universidades la diferencia radica en la disposición del electrodo y la conexión eléctrica del electrodo.<sup>(51)</sup>

## DISEÑO Y PREPARACION DE ELECTRODOS DE PLATA-CLORURO DE PLATA

Para 1922 a la par con el desarrollo del electrodo de calomel y debido a su deficiencia en su uso y funcionamiento, empezó el estudio de un nuevo electrodo de referencia que cumpliera con los requisitos para un sistema de este tipo, sustituyéndose entonces el electrodo de calomel por uno de plata-cloruro de plata, donde la sal insoluble AgCl actuara como intermediario de los procesos de óxido reducción, impidiendo en la interfase metal-ión metálico cualquier otra reacción diferente, en este caso a :



evitando la polarización y con ello, las variaciones de potencial. Los primeros trabajos hechos por Lewis, Brighton, y Sebastian<sup>(53)</sup> Linhart<sup>(54)</sup>, Macinnes y Parker<sup>(55)</sup> y Harned<sup>(56)</sup>, fueron la construcción de una media celda de Ag en presencia de sus iones, físicamente estructurada como electrodo, caracterizado por presentar una relación más estrecha entre el metal y su sal, que en el caso del electrodo de calomel. El electrodo de plata-cloruro de plata fué preparado con un alambre de plata recubierto anódicamente con AgCl por electrólisis, en una solución 0.1M de HCl o KCl a una intensidad de 10 mA durante 15 min, insertando este vástago recubierto en una solución saturada de KCl conformando así una estructura equivalente al sistema de calomel:



Randall<sup>(57,58)</sup> y Ellis<sup>(59)</sup>, años más tarde encontraron algunas desventajas sobre este electrodo, reportando que el AgCl sufre la natural reproducción fotoquímica observable por el ennegrecimiento del hilo y por el desprendimiento del depósito

mismo, provocándose el desequilibrio de reversibilidad con la modificación física de la estructura del electrodo, al llenarse el fondo del electrodo con plata reducida que puede impedir incluso el contacto iónico entre las soluciones exteriores e interiores del sistema. Siendo además muy sensible a las interferencias del bromo y del oxígeno<sup>(60)</sup>.

Pinching<sup>(61)</sup>, y Bates<sup>(62)</sup>, realizaron trabajos para la determinación del potencial del electrodo de plata-cloruro de plata, encontrando sensibilidad del potencial debido a la presencia de trazas de bromo en una concentración de 0.01% en mol, suficiente para alterar el potencial, sin embargo, las trazas de yodo y cianuro no lo afectan.

La determinación del potencial estándar se llevó a cabo en una media celda por medición directa con un electrodo de hidrógeno, reportándose diferentes valores a diferentes temperaturas y concentraciones de electrólito, definiéndose así un valor de  $E = 0.210$  volts a 25°C.

Trabajos posteriores por Harrar<sup>(63)</sup>, Bard, Bates<sup>(64)</sup> y Clem<sup>(65)</sup>, fueron realizados para ser hasta hoy las tres formas clásicas de preparación de electrodos de plata-cloruro de plata.

1. Harrar, anodizó un alambre de plata en una solución de HCl 0.1 F o KCl. Para cubrir el electrodo de plata con AgCl primero limpió el alambre de plata con una solución de ácido nítrico 3 F, luego lo lavó cuidadosamente y lo puso en una celda tipo H con un separador de vidrio, separando el cátodo y el ánodo con un puente salino. El alambre de plata fué cubierto con AgCl a una densidad de corriente alrededor de  $0.4 \text{ mA/cm}^2$  durante 30 minutos, usando como electrólito ácido clorhídrico 0.1 F. Los electrodos fueron cuidadosamente lavados y se les dejó reposar de uno a dos días. El color del electrodo era variable, observándose desde un color sepia, hasta un negro más pálido o café. Después de lavado, el color cambiaba a un rosa parduzco o morado.

Los electrodos preparados de esta manera eran adecuados para titulaciones potenciométricas o para usos en voltametría. El esfuerzo mecánico en el alambre de plata introducido por el propio diseño, y las impurezas en la plata o en el electrolito generalmente causaban desviaciones del potencial del electrodo.

2. Bard, utilizó el método electrolítico para preparar un electrodo de Ag-AgCl, formando una capa de AgCl por electrodeposición sobre un alambre de plata. La superficie después de ser lavada cuidadosamente fué entonces cubierta de cloruro de plata por electrólisis en una solución de HCl o KCl como se mencionó anteriormente. El plateado lo llevó a cabo sumergiendo el alambre en una solución que contenía 10g por litro de  $KAg(CN)_2$  durante 6 horas a  $0.4 \text{ mA/cm}^2$ . La capa de cloruro de plata debe tener la apariencia de terciopelo blanco o nevado además debe verse uniforme. Posteriormente se mojó con  $NH_4OH$  durante 6 horas, finalmente lo lavó frecuentemente por un período de 1 o dos días.

3. Clem, preparó un electrodo de plata-cloruro de plata por el método termo-electrolítico. El vástago de plata fué formado calentando una pasta de óxido de plata para cubrir un alambre de platino, formándose el deposito de plata que fué convertido en AgCl después por el proceso de electrólisis utilizado por Bard y Harrar.

Resumiendo podemos decir que las tres formas comunes de preparar electrodos de referencia de plata-cloruro de plata son (1) el método electrolítico, (2) el método termoelectrolítico, y (3) el método térmico. En el método electrolítico la plata es formada por electrodeposición sobre un alambre o laminilla de

platino, con una solución de cianuro de plata. La superficie es cuidadosamente lavada y cubierta entonces de AgCl por electrólisis en una solución de cloruros. El método termoelectrónico consiste en obtener un recubrimiento de plata sobre un alambre de platino por la descomposición térmica de una solución de óxido de plata u oxalato de plata. Formando posteriormente la cubierta de AgCl por electrólisis. Y finalmente el método térmico consiste en formar un recubrimiento de plata y cloruro de plata por la descomposición de una pasta hecha de óxido de plata, cloruro de plata y agua sobre un alambre de platino. Esta operación se lleva a cabo en un horno a altas temperaturas y libre de oxígeno.<sup>(12)</sup>

Un método directo y alternativo es formar un recubrimiento anódico de cloruro de plata por electrólisis, haciendo pasar una corriente de 1 a 6 amperes por  $\text{cm}^2$  en una solución de cloruros, usando como cátodo un electrodo de platino. Este procedimiento es confiable sólo si se tiene un alambre de plata que contenga 99.99% de pureza.<sup>(66)</sup>

En los últimos años se ha desarrollado una nueva técnica para estos electrodos, se practica en la universidad de Indiana desde 1990, y consiste en sumergir un alambre de plata con una pureza del 99.99% en una solución formada de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ , y  $\text{HCl}$ , en una proporción de 1:1:1, durante un tiempo de 3 a 10 min de acuerdo al tamaño del alambre, formándose así una capa de cloruro de plata. El potencial obtenido para estos electrodos es de 0.1700 volts que se mantiene constante.

Estos electrodos preparados por la última técnica tienen un funcionamiento bastante satisfactorio.<sup>(67)</sup>

Con respecto al diseño para estos electrodos diremos que las presentaciones comerciales no varían en parecido a las utilizadas para los electrodos de calomel. En la figura 2.2 se presentan algunos modelos de electrodos de plata-cloruro de plata:

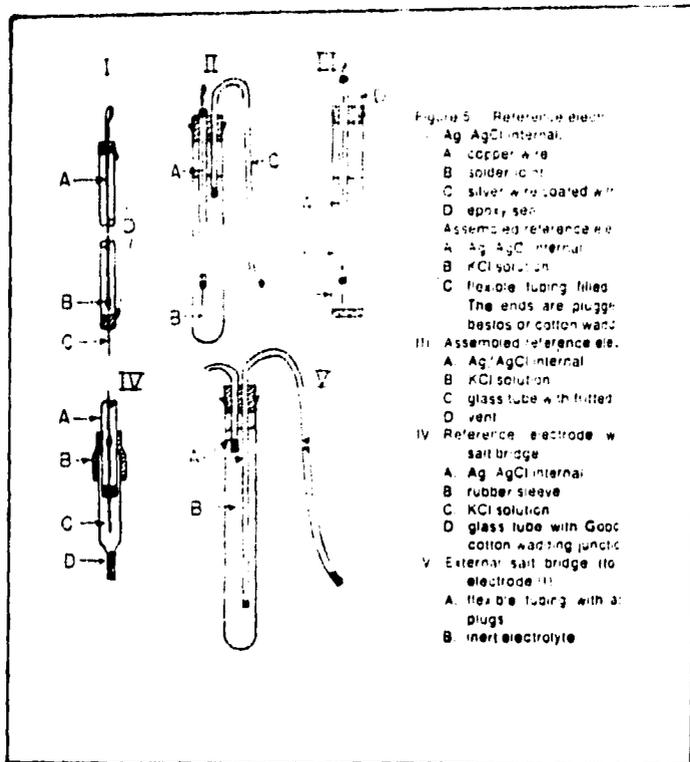


FIG. 2.2 Electrodo de plata cloruro de plata.

A diferencia de los electrodos de calomel, los de plata cloruro de plata no presentan problema en su estabilidad al estar sujetos a vibraciones, con lo que se vuelve más versátil el uso de celdas para éstos y su propio ensamble.

El puente salino utilizado para éstos electrodos es igual que para los de calomel de los cuales se habló en párrafos anteriores.

A pesar de la desventaja que presentan los electrodos de cloruro de plata de formarse Ag en presencia de la luz se tienen trabajos reportados con resultados satisfactorios aún en presencia de ésta y es bien sabido que si se construye un electrodo con las precauciones necesarias utilizando sustancias y materiales lo más puro y limpios posibles se logran electrodos de gran confiabilidad. <sup>(10)</sup>

## DISEÑO Y PREPARACION DE ELECTRODOS DE MERCURIO-SULFATO DE MERCURIO

En el campo de la investigación se desarrollaron experimentos en los que la presencia de cloruros representaba un medio de contaminación. Fué entonces cuando se marcó una limitación más en el uso de los electrodos de referencia de calomel y plata-cloruro de plata, sin embargo esta limitante se eliminó con la preparación de un sistema de referencia alternativo utilizando las propiedades del mercurio y el sulfato de mercurio, elaborando un electrodo de mercurio-sulfato de mercurio.

Algunos estudios hechos por Randall y Cushman, reportaron que el electrodo de sulfato de mercurio acoplado a celdas con un electrodo de hidrógeno daban mediciones de fem reproducibles. Sus resultados fueron comparados con los trabajos de Bronsted y Lewis, encontrándose que eran muy parecidos.

Randall y Cushman determinaron el potencial del electrodo a 25°C reportando un valor de 0.6213 volts, y al mismo tiempo Langford reportó un valor más alto. Sin embargo como hoy se sabe, el valor real es más alto, por lo que se cree que el error en la determinación fué por no poner atención a los efectos de hidrólisis.

Sturgis y Harned realizaron también estudios con este electrodo reportando que el oxígeno presente no provocaba grandes desviaciones del equilibrio como en el caso de los electrodos de calomel y plata-cloruro de plata.

La forma de preparación para estos electrodos consiste en obtener el sulfato de mercurio electrolíticamente utilizando un ánodo de mercurio en forma de cama, y un electrodo de platino como cátodo, en una solución de  $H_2SO_4$  a una corriente de 2 amp.

A diferencia del electrodo de calomel en este electrodo Eppley recomienda usar un tamaño de partícula grande, utilizando sulfato de mercurio en forma de granos grandes.

Este electrodo ha sido usado muy ampliamente en celdas con unión líquida y en soluciones no acuosas. Y si bien cabe mencionar, se cree que el electrodo funciona mejor en soluciones no acuosas debido a que en estas soluciones baja la tendencia de hidrolizarse del sulfato de mercurio.<sup>(10)</sup>

**CAPITULO III**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## DISEÑO DE ELECTRODOS DE CALOMEL

Para el diseño de los electrodos de calomel se consideraron los parámetros siguientes:

Estos electrodos se utilizarán en técnicas electroquímicas con el uso de soluciones a una concentración no mayor a 1M, y estarán libres de cualquier contaminación por bromo. El intervalo de temperatura al que estarán sometidos será de 0°C a 70°C, además de que no se utilizarán en equipos donde pudiera haber vibraciones.

El diseño de la celda para el ensamble de los electrodos de calomel se realizó de acuerdo a las posibilidades que se tuvieron para fabricarlas en el taller de vidrio, considerando las necesidades del propio electrodo. Por lo que se optó por utilizar las celdas como se muestra en la figura 3.1. Estas celdas no cuentan con el capilar de Luggin, el cual fué sustituido con un capilar más corto y un puente salino formado por cristales de cloruro de potasio. El tamaño de las celdas se diseñó considerando la cantidad de mercurio, calomel y electrólito que estarían dentro de la celda. El ensamble se realizó de acuerdo a la forma de la celda, y la conexión eléctrica que se utilizó en este caso fué de alambre de platino.

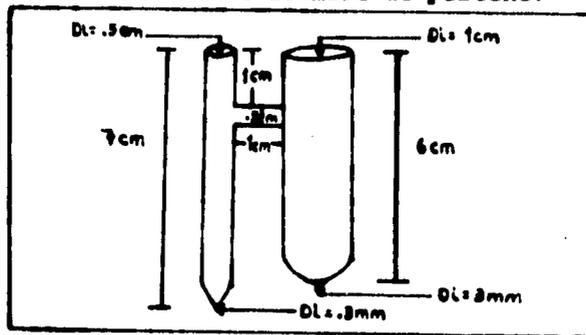


FIG. 3.1 Celdas para electrodos de calomel.

## PREPARACION DE ELECTRODOS DE CALOMEL

La preparación de los electrodos de calomel se llevó a cabo utilizando dos técnicas: por molienda y por precipitación química tomando en consideración los principios básicos que se reportan en la literatura <sup>(10)</sup>. La técnica por vía electrolítica no se realizó debido a los antecedentes que se tienen de la técnica, con la cual se obtienen resultados muy poco satisfactorios y a la poca información que existe de la misma.

Con respecto a la preparación por molienda, esta técnica se realizó tomando en cuenta los resultados poco confiables que se obtienen tratando de mejorarla para lograr un electrodo de buen funcionamiento. La mejora de esta técnica se llevó a cabo con la combinación de los cuidados (tips) de los cuales se habló en el capítulo anterior para lograr un electrodo reproducible y confiable. Además de ser adecuado a los usos del laboratorio de electroquímica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Como primer paso se deben tener bien limpias y secas las celdas para fijar el alambre de platino (de 1 a 1.5 cm) en el tubo ancho de la celda con resina epóxica dejándolo secar completamente (aproximadamente 24 hrs). Posteriormente se lavan las celdas nuevamente con agua destilada y tetracloruro de carbono para eliminar cualquier sólido adherido o sobrantes de resina, dejándolas secar perfectamente.

2. La preparación del calomel por el METODO DE MOLIENDA se realiza; colocando en un mortero o cápsula de porcelana 1 g de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y el mercurio necesario para formar el calomel, moliendo estos dos reactivos durante 1 hr aproximadamente hasta que se forme una pasta de color gris oscuro, lo que indica que el calomel está formado. Es muy importante que tanto el mercurio como el cloruro de mercurio tengan una pureza del 99.99% y el color de la amalgama formada debe ser un gris muy oscuro para asegurarse de obtener buenos resultados. Una vez logrado esto se guarda el calomel en un desecador para evitar que se oxide o se descomponga.

La otra técnica de preparación por PRECIPITACION QUIMICA consiste en mezclar 5 g de nitrato mercurioso con 1 mL de ácido nítrico, disolviendo la mezcla en 100 mL de agua destilada. Esta solución se adiciona entonces con pipeta a 500 mL de ácido clorhídrico 0.1 N contenido en un matraz, agitando mecánicamente con un agitador de vidrio. La adición debe completarse en 10 minutos aproximadamente, agitando la suspensión durante una hora más. Permitiendo después que el precipitado se asiente, posteriormente la solución de arriba se decanta y se reemplaza con 500 ml más de HCl 0.1 N. Una vez reemplazada la solución se agita durante 24 hrs cambiando la solución dos veces más durante este tiempo. Filtrando finalmente el precipitado de calomel sobre un crisol de vidrio o vidrio de reloj, enjuagándolo rápidamente con 4 porciones de agua destilada fría, transfiriéndolo a un desecador al vacío.

3. Una vez preparado el calomel por alguno de los dos métodos, se coloca el mercurio purificado al 99% dentro de la celda, cubriendo totalmente el alambre de platino.

4. En seguida colocar el calomel sobre el mercurio adicionándole 2 o 3 gotas de solución saturada de KCl para humedecerlo y hacerlo pasta, lo que provoca eliminar el exceso de mercurio del calomel que se presenta en forma de gotitas de mercurio. Estas se eliminan con una espátula de vidrio de la celda y así se permite que el calomel se quede sobre el mercurio de forma compacta evitando el efecto cuña.

Un dato importante aquí es señalar que al añadir las gotas de solución de KCl saturada, no debe quedar ninguna burbuja de aire en la pasta para evitar la oxidación del mercurio, es decir el mercurio debe quedar perfectamente empaquetado sin grietas ni aire, esto se logra golpeando un poco la celda sin agitar.

Una vez hecho esto se deja reposar la celda con el calomel y mercurio durante 24 hrs para que logren el equilibrio entre estos dos.

5. El siguiente paso es colocar el puente salino que sirve de conexión entre el electrodo y la solución, de tal forma se colocan cristales de KCl para proteger el calomel y evitar el paso de la solución al mercurio, además de lograr una interacción entre el calomel únicamente y la solución permitiendo el equilibrio entre estos.

6. Posteriormente se prepara el electrólito haciendo una solución saturada de cloruro de potasio con 50 gr de KCl sólido y 150 ml de agua destilada, llenando la celda con esta solución y tapándola inmediatamente cuidando de no dejar la más pequeña burbuja de aire para evitar la oxidación del calomel y la descomposición del electrodo.

Una vez terminado el electrodo se llena un frasco con solución saturada de KCl, perforando la tapa del frasco para introducir el tubo delgado de la celda a la solución del frasco por medio del orificio de la tapa permitiendo con esto que el electrodo siempre esté lleno de solución y disponible para su uso. Esto es posible por medio del capilar que tiene el tubo delgado de la celda, el cual fué sustituido en lugar de una membrana porosa, o capilar de Luggin.

Este último paso es también importante para evitar que el electrodo se quede sin solución y se seque, lo que provoca grietas en el calomel así como su oxidación y por lo tanto un desplazamiento en el potencial de éste.

El último paso es determinar el potencial del electrodo después de que se estabilice éste.

La estabilización del electrodo se da en 24 o 48 hrs. El potencial se determinó en este caso con un electrodo comercial de calomel con un valor de potencial conocido de (0.2479 volts). Colocando el electrodo recién preparado y el comercial en una solución saturada de KCl, conectando cada electrodo a los polos de un voltímetro para medir el potencial marcado en éste y obtener el del electrodo de calomel como sigue:

$$E_{medido} = E_{calomel\ comercial} - E_{calomel}$$

El potencial medido debe ser cero si el electrodo de calomel recién preparado está estable y en equilibrio, lo que indica que se ha obtenido un electrodo reproducible. El valor reportado en la literatura para el electrodo de calomel a 20°C es de 0.2479 volts, por lo que:

$$E_{medido} = 0.2479\ volts - 0.2479\ volts = 0$$

Para este trabajo se prepararon 12 electrodos de calomel; para los primeros cinco se utilizó calomel preparado por molienda, el electrodo 6 se preparó con calomel envejecido por molienda, es decir, calomel preparado 6 meses antes, el cual estuvo guardado en ausencia de aire, el electrodo 7 se preparó con el mismo calomel envejecido por molienda pero se saturó de mercurio por molienda nuevamente. Y los electrodos restantes se ensamblaron con calomel preparado por precipitación química.

Los electrodos terminados tienen la siguiente forma:

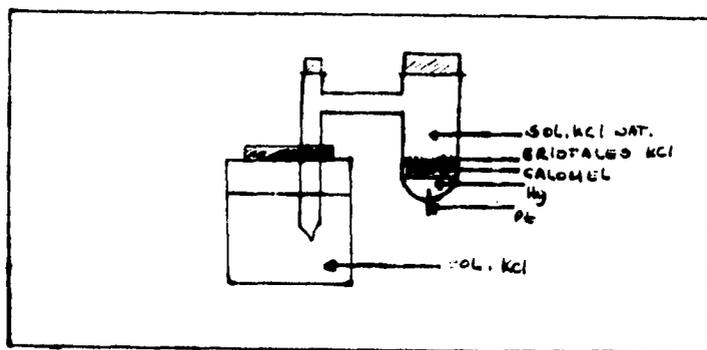


FIG. 3.2 Electrodo de calomel.

### DISEÑO DE ELECTRODOS DE PLATA-CLORURO DE PLATA

Para el diseño de estos electrodos se tomaron en cuenta los mismos parámetros que para los electrodos de calomel antes mencionados.

El diseño de la celda para estos electrodos se hizo buscando un tamaño adecuado para no tener un electrodo muy largo o muy ancho, con la superficie necesaria de plata-cloruro de plata para lograr el equilibrio del sistema y obtener un electrodo confiable. El capilar de Luggin fué sustituido en este caso por un pequeño capilar y un puente salino con cristales de KCl, al igual que los electrodos de calomel. La conexión eléctrica para estos electrodos se hizo con un alambre de cobre soldado al de plata. La representación física de las celdas se muestra en la siguiente figura:

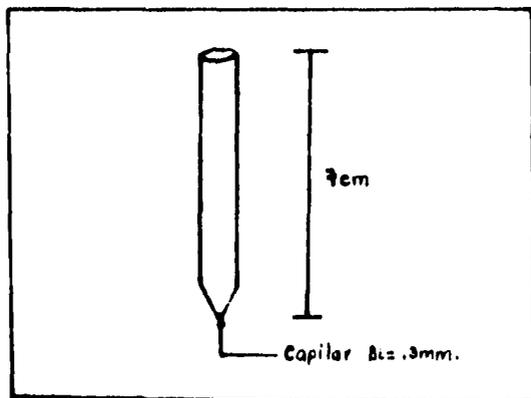


FIG. 3.3 Celdas para electrodos de plata-cloruro de plata.

## **PREPARACION DE LOS ELECTRODOS DE PLATA-CLORURO DE PLATA**

Al igual que para los electrodos de calomel, se realizaron dos técnicas, si bien cabe mencionar que las técnicas son para la depositación anódica del cloruro de plata, ya que se partió de alambre de plata al 99.99%. Descartando las técnicas de obtención de plata sobre alambre de platino, considerando el costo del alambre de platino y el tiempo de preparación del electrodo así como las facilidades para prepararlo.

Las dos técnicas empleadas para preparar el recubrimiento de cloruro de plata son (1) la técnica tradicional por depositación anódica y (2) una técnica novedosa utilizada en la universidad de Indiana<sup>(67)</sup>, por oxidación de la plata en medio ácido.

Los electrodos preparados por estas técnicas, se consideran apropiados al igual que los de calomel para uso en el laboratorio de electroquímica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. El primer paso es lavar las celdas y enjuagarlas con agua destilada, dejándolas secar al aire libre posteriormente.

2. El alambre de plata se corta en tramos de una longitud de 8 a 10 cm. Para soldarse posteriormente a un tramo de alambre de cobre como conexión eléctrica, con un cautín y soldadura de estaño. Una vez soldados los dos alambres se cubre la unión entre los alambres con resina epóxica para evitar que la soldadura reaccione formando algún compuesto al cubrir el alambre de plata de cloruro de plata. Dejando secar la resina aproximadamente 24 hrs.

3. El siguiente paso es formar el recubrimiento de cloruro de plata sobre el alambre de plata. Este recubrimiento se hizo con las técnicas descritas; la primera se realizó preparando una solución de  $H_2O$ ,  $HNO_3$ , y  $HCl$ , los tres en una proporción de 1:1:1.

Cuando ya se tiene esta solución se introduce el alambre de plata agitando lentamente el alambre, y en un tiempo de 5 a 8 minutos se verá como aparece la formación de cloruro de plata, que será de color café. Una vez obtenido el recubrimiento se saca el alambre de plata y se pone en un frasco con agua destilada donde permanecerá 24 hrs.

La otra forma de cubrir el alambre de plata con cloruro de plata es por la técnica de anodizado. En este caso se hicieron varios recubrimientos anódicos con soluciones de diferentes concentraciones:

- a) solución de KCl 0.1M a 3 volts durante 10 minutos
- b) solución saturada de KCl a 3 volts durante 10 minutos
- c) Solución de KCl 0.1M a 6 volts durante 10 minutos
- d) eolución saturada de KCl a 6 volts durante 10 minutos

El tiempo se consideró constante, para comparar las variables de concentración y voltaje.

Para lograr el anodizado se coloca el alambre de plata en la solución correspondiente actuando éste como ánodo y un electrodo de platino como cátodo. Unidos a una fuente de poder como se ilustra en la figura 3.4. A los pocos segundos se observa la formación del cloruro de plata sobre el alambre de plata y el desprendimiento de hidrógeno por parte del electrodo de platino. El color del alambre de plata es de color café al inicio y en el tiempo de 10 minutos se vuelve blanco-grisáceo, lo que indica la formación de una capa suficiente de cloruro de plata para el equilibrio del sistema.

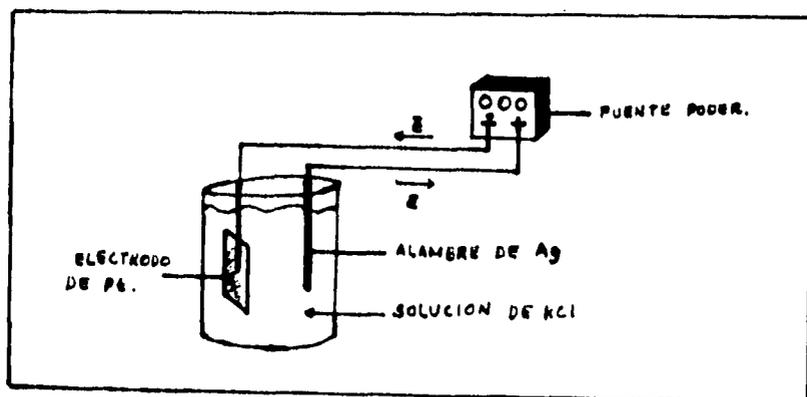


FIG. 3.4. Técnica de anodizado.

4. Ya que se tiene el alambre cubierto con cloruro de plata se pone en agua destilada durante 24 hrs.

5. Posteriormente se prepara el electrólito haciendo una solución sobresaturada de cloruro de potasio con 50 gr de KCl sólido y 150 mL de agua destilada, para que al ponerla en contacto con el alambre revestido se sature ya que el AgCl aumenta su solubilidad en solución de KCl, y así permitir el equilibrio entre el alambre de AgCl y el electrólito. Este paso se realizó en sustitución de presaturar el electrólito con unas gotas de  $\text{AgNO}_3$  para formar AgCl y mantener el equilibrio del electrodo y la solución de KCl como lo indica la literatura, debido a que al poner las gotas de  $\text{AgNO}_3$  se precipitaba AgCl tapando el orificio capilar.

Con esta solución se llenan las celdas a las que se les colocaron unos cristales de KCl en el capilar de la celda como puente salino, para disminuir el potencial de unión líquida. Después se colocan los alambres ya cubiertos y lavados con agua destilada, tapando la celda con un tapón de hule el cual ha sido perforado para que pase por el orificio el alambre de cobre que sirve de conexión eléctrica. Es necesario que no quede ninguna burbuja de aire para evitar la descomposición del recubrimiento de cloruro de plata.

6. Al final los electrodos se sellan con silicón o resina alrededor de la celda y el tapón, y alrededor del alambre y el tapón para evitar la entrada de aire. Y en caso de que se perdiera un poco de solución del electrodo se pueden llenar nuevamente inyectando solución por el tapón con una jeringa.

Al igual que los electrodos de calomel se llena un frasco con solución saturada de KCl con un tapón para colocar los

electrodos y evitar que se sequen y esten disponibles para un buen funcionamiento.

La determinación del potencial del electrodo se realiza de la misma forma que los electrodos de calomel, con la siguiente ecuación:

$$E_{\text{medido}} = E_{\text{calomel comercial}} - E_{\text{Ag,AgCl}}$$

El potencial medido deberá ser 0.0439, ya que a 20°C el potencial reportado en la literatura para el electrodo de calomel es de 0.2479 y 0.2040 para el electrodo de plata-cloruro de plata, por lo que:

$$E_{\text{medido}} = 0.2479 - 0.2040 = 0.0439$$

De tal modo si se obtiene este valor o cercano a éste se considera que se ha preparado un electrodo confiable.

Los electrodos preparados por estas técnicas fueron 10; los primeros cinco por oxidación en medio ácido, los cinco restantes por vía electrolítica como sigue:

electrodo 6 y 7 con solución de KCl 0.1M a 3 volts durante 10 minutos, el electrodo 8 con solución saturada de KCl a 3 volts durante el mismo tiempo, el electrodo 9 con solución de KCl 0.1M a 6 volts en 10 minutos y el electrodo 10 con solución saturada de KCl a 6 volts durante 10 minutos también.

Los electrodos terminados tienen la siguiente forma:

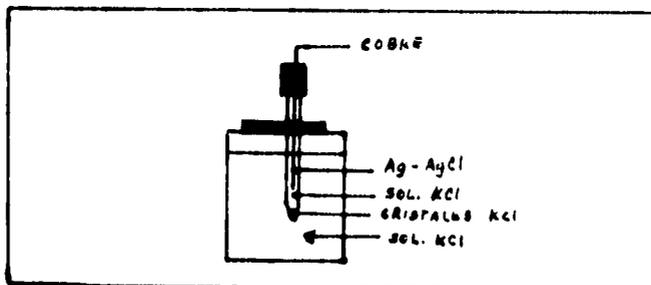


FIG. 3.5 Electrodo de plata-cloruro de plata.

## **DISEÑO DE ELECTRODOS DE MERCURIO-SULFATO DE MERCURIO**

Para el diseño de estos electrodos se utilizó el mismo tipo de celda que para los de calomel, considerando la similitud en algunas propiedades del sistema de sulfato de mercurio con el de calomel, como son el mercurio líquido y la propia amalgama para su ensamble.

El electrodo de sulfato de mercurio se diseñó considerándolo como alternativa en experimentos en los que las soluciones con cloruros pueden ser un medio de contaminación o bien cuando los electrodos de calomel y plata cloruro de plata pueden ser contaminados por otras soluciones.

El capilar de Luggin se sustituyó por un capilar más corto y cristales de sulfato de potasio en este caso.

## PREPARACION DE ELECTRODOS DE MERCURIO-SULFATO DE MERCURIO

La literatura reporta la preparación del electrodo de sulfato de mercurio por precipitación electrolítica como se explicó en el capítulo anterior. Esta técnica se considera costosa por la cama de mercurio que se necesita para realizarla, y complicada al llevarla a cabo por la disposición del equipo, por lo que se sustituyó con la técnica de molienda para electrodos de calomel aprovechando que el metal es mercurio en los dos casos.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La preparación se hizo considerando el desarrollo para los electrodos de calomel como sigue:

1. El primer electrodo se preparó con sulfato de mercurio comercial químicamente puro y una solución saturada de sulfato de mercurio.

2. El segundo con una amalgama formada por molienda, de mercurio y sulfato de mercurio. Con solución saturada de sulfato de mercurio.

3. El tercero con la misma amalgama y como electrólito una solución de ácido sulfúrico 0.1M.

Las celdas contienen como puente salino cristales de sulfato de mercurio.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Los electrodos preparados se colocaron en un frasco tapado con solución saturada de sulfato de mercurio y ácido sulfúrico para el electrodo correspondiente.

Los electrodos terminados se pueden ver en la figura 3.6.

La medición de potencial se realizó como en los casos anteriores haciendo uso de la siguiente ecuación:

$E_{medido} = E_{sulfato\ de\ Hg} - E_{calomel\ comercial}$

sabiendo que el potencial del electrodo de calomel comercial es de 0.2479 volts a 20°C , 0.658 volts para el electrodo de sulfato de mercurio en solución saturada de sulfato de mercurio y 0.6193 volts en solución de ácido sulfúrico 0.1M, se esperaba obtener un potencial medido de 0.4101 volts para el primer caso y 0.3714 volts para el segundo.

Por tanto si se obtienen valores muy cercanos a éstos o iguales se considera que se ha preparado un electrodo reproducible y confiable en su funcionamiento.

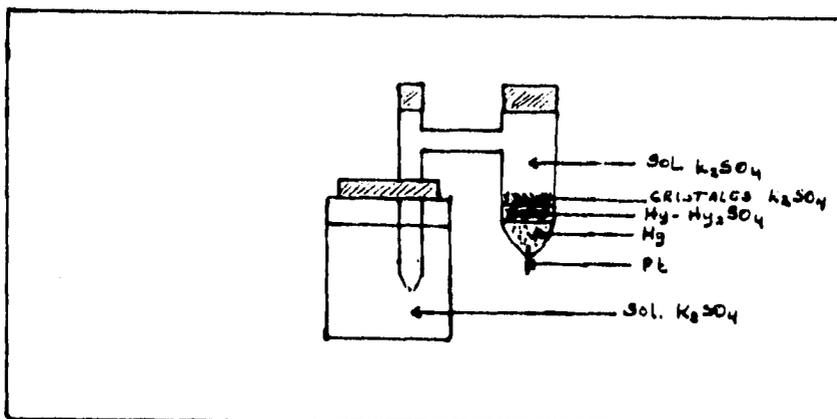


FIG. 3.6. Electrodo de mercurio-sulfato de mercurio.

**CAPITULO IV**

**INTERPRETACION Y ANALISIS DE RESULTADOS**

**RESULTADOS DE ELECTRODOS DE CALOMEL**

**TABLA 4.1. POTENCIAL MEDIDO PARA ELECTRODOS DE CALOMEL POR LA TECNICA DE MOLIEDA A 20°C. FRENTE A UN ELECTRODO DE CALOMEL COMERCIAL.**

$$E_{\text{medido}} = E_{\text{calomel comercial}} - E_{\text{calomel preparado}}$$

$$E_{\text{calomel comercial}} = 0,2479 \text{ volts a } 20^{\circ}\text{C}$$

ELECTRODO	1	2	3	4	5	6	7
DIA							
1	0,0005	0,0006	0,0010	0,0006	0,0003	0,0011	0,0015
2	0,0002	0,0003	0,0006	0,0003	0,0001	0,0007	0,0014
3	0,0008	0,0006	0,0012	0,0009	0,0009	0,0013	0,0020
4	0,0005	0,0005	0,0010	0,0005	0,0004	0,0004	0,0016
8	0,0003	0,0001	0,0006	0,0002	0,0005	0,0009	0,0014
9	0,0007	0,0004	0,0010	0,0006	0,0006	0,0011	0,0017
10	0,0005	0,0006	0,0001	0,0006	0,0006	0,0011	0,0003
11	0,0005	0,0006	0,0001	0,0002	0,0004	0,0004	0,0012
14	0,0006	0,0007	0,0012	0,0000	0,0005	0,0007	0,0015
15	0,0005	0,0005	0,0010	0,0004	0,0004	0,0005	0,0013
16	0,0005	0,0005	0,0009	0,0003	0,0004	0,0002	0,0013
21	0,0006	0,0005	0,0010	0,0004	0,0005	0,0005	0,0013
22	0,0006	0,0005	0,0005	0,0004	0,0003	0,0004	0,0013
23	0,0001	0,0000	0,0003	0,0002	0,0000	0,0003	0,0011
25	0,0000	0,0000	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0011
28	0,0000	0,0001	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0013
30	0,0005	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0004	0,0011
31	0,0001	0,0001	0,0003	0,0000	0,0011	0,0001	0,0007
32	0,0004	0,0005	-	0,0005	0,0001	0,0005	0,0008
34	0,0006	0,0006	0,0008	0,0004	-	0,0010	0,0011
34	0,0006	0,0006	0,0006	0,0005	0,0003	0,0011	0,0013
35	0,0001	0,0002	0,0004	0,0000	0,0001	0,0000	0,0004
36	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0000	0,0006	0,0006
37	0,0006	0,0002	0,0004	0,0003	0,0001	0,0001	0,0003
PROM	0,0004	0,0003	0,0005	0,0003	0,0003	0,0005	0,0011
DES. EST	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003

PROM: VALOR PROMEDIO REAL.

DES. EST.: DESVIACION ESTANDAR.

TABLA 4.2 POTENCIAL MEDIDO PARA ELECTRODOS DE CALOMEL POR LA TECNICA DE PRECIPITACION QUIMICA A 20°C. FRENTE A UN ELECTRODO DE CALOMEL COMERCIAL.

$$E_{\text{medido}} = E_{\text{calomel comercial}} - E_{\text{calomel preparado}}$$

$$E_{\text{calomel comercial}} = 0.2479 \text{ volts a } 20^{\circ}\text{C}$$

ELECTRODO	8	9	10	11	12
DIA					
1	0.0000	-			
2	0.0001	0.0006			
5	0.0005	0.0012			
6	0.0002	0.0005	0.0001	0.0006	0.0014
7	0.0002	0.0003	0.0002	0.0004	0.0005
12	0.0003	0.0008	0.0003	0.0004	0.0004
13	0.0003	0.0007	0.0004	0.0005	0.0003
14	0.0000	0.0002	0.0000	0.0002	0.0000
16	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
19	0.0003	0.0003	0.0002	0.0003	0.0001
21	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
23	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
25	0.0000	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001
27	0.0005	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006
28	0.0006	0.0005	0.0002	0.0002	0.0002
30	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.0002
31	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000
33	0.0004	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002
PROM	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001
DES. EST.	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001

PROM: VALOR PROMEDIO REAL

DES. EST.: DESVIACION ESTANDARD.

## INTERPRETACION Y ANALISIS DE RESULTADOS DE CALOMEL

Al medir el potencial del electrodo de calomel preparado contra el electrodo de calomel comercial se esperaba obtener un valor de cero si el electrodo preparado tiene el mismo valor del comercial.

Al observar la tabla 4.1, se puede ver que los resultados obtenidos son bastante satisfactorios. De acuerdo a la ecuación:

$$E_{\text{calomel preparado}} = E_{\text{calomel comercial}} - E_{\text{medido}}$$

el potencial obtenido para cada electrodo es:

- 1) 0.2475 volts con un intervalo de desviación de +/- 0.0002 V.
- 2) 0.2476 volts con un intervalo de desviación de +/- 0.0002 V.
- 3) 0.2474 volts con un intervalo de desviación de +/- 0.0003 V.
- 4) 0.2476 volts con un intervalo de desviación de +/- 0.0002 V.
- 5) 0.2476 volts con un intervalo de desviación de +/- 0.0002 V.
- 6) 0.2474 volts con un intervalo de desviación de +/- 0.0003 V.
- 7) 0.2468 volts con un intervalo de desviación de +/- 0.0003 V.

Como se mencionó antes los electrodos del 1 al 5 fueron preparados por la técnica de molienda. Aunque esta técnica es reportada en la literatura como una técnica de bajo rendimiento, se trató de mejorarla, preparando la amalgama de calomel con reactivos puros y saturándola para lograr el equilibrio del sistema, con lo que se lograron resultados satisfactorios. Aunque cabe mencionar que parte de lograr preparar un buen electrodo, está el considerar los cinco pasos fundamentales en el ensamble de electrodos reportados por Ives<sup>(10)</sup>, con esto podemos decir que si un electrodo de calomel es preparado por molienda con sustancias puras, se forma una amalgama saturada y se ensambla con las precauciones necesarias, es decir, evitando el efecto

cufa, no permitiendo que quede aire dentro de la celda, y no teniendo un exceso de calomel, se puede lograr un electrodo estable, reproducible y confiable para usarlo en trabajos de investigación electroquímica.

La garantía del buen funcionamiento de los electrodos se soporta con los resultados, los cuales son la medición del potencial de los electrodos durante un mes para observar su estabilidad, encontrándose sólo variaciones de 0.0003 volts en el valor del potencial durante este tiempo.

Comparando los valores obtenidos con el reportado en la literatura de 0.2479 volts para el electrodo de calomel saturado se tiene un valor muy cercano al de la literatura con un intervalo de variación de  $\pm 0.0003$  V.

Al permanecer estable el potencial de los electrodos en este tiempo, se garantiza la confiabilidad de su uso indefinidamente, bajo la condición de que siempre estén en solución saturada de KCl y no se agiten o sometan a equipos donde hay vibraciones, lo que ocasionaría la descomposición de éstos.

Con esto podemos decir que la técnica de molienda para la preparación de electrodos de calomel es confiable y práctica para la fabricación de éstos.

Los electrodos 6 y 7 se prepararon con calomel envejecido con el fin de observar el comportamiento del electrodo resultante.

Observando los resultados para estos electrodos en la tabla 4.1, se interpreta lo siguiente; para el electrodo 6 que fué preparado con calomel envejecido únicamente, se obtuvieron resultados confiables no habiendo variaciones en el potencial con respecto a los electrodos preparados con calomel fresco.

Con estos datos podemos decir que un electrodo preparado con calomel viejo que ha estado guardado en ausencia de aire, es confiable ya que la variación de su estabilidad es mínima.

El electrodo 7 también fué preparado con calomel viejo pero se molió con más mercurio. El resultado de esta preparación fué un electrodo con un potencial más bajo comparado con el valor reportado en la literatura, presentando una variación del valor de su potencial de 0.0004 volts en un mes. En base a la teoría sobre electrodos se puede decir que las variaciones de potencial en este caso se deben a un exceso de mercurio al moler el calomel envejecido con mercurio.

Los electrodos del 8 al 12 se ensamblaron con calomel preparado por precipitación química. Los valores obtenidos de potencial para estos electrodos se reportan en la tabla 4.2. encontrándose al igual que con la técnica de molienda resultados bastante satisfactorios.

El potencial para los electrodos se obtuvo con la ecuación:

$$E_{\text{calomel}} = E_{\text{calomel comercial}} - E_{\text{medido}}$$

considerando  $E_{\text{calomel comercial}} = 0.2479$  volts a  $20^{\circ}\text{C}$ .

por lo que los resultados son:

- 8) 0.2478 volts con un intervalo de desviación de 0.0003 +/- V.
- 9) 0.2476 volts con un intervalo de desviación de 0.0002 +/- V.
- 10) 0.2478 volts con un intervalo de desviación de 0.0001 +/- V.
- 11) 0.2478 volts con un intervalo de desviación de 0.0001 +/- V.
- 12) 0.2478 volts con un intervalo de desviación de 0.0001 +/- V.

El valor de potencial obtenido para estos electrodos es igual para estos últimos cinco como se puede ver y es el más cercano al reportado por la literatura. Los electrodos preparados por esta técnica tuvieron una variación más pequeña en el valor de su potencial durante el mes que se les midió el potencial, presentando sólo una desviación de 0.0001 a 0.0003 volts.

Considerando entonces que se tienen electrodos confiables en su funcionamiento.

Con este análisis se puede decir que la técnica de preparación de calomel por precipitación química es confiable y da excelentes resultados.

En resumen es posible afirmar que las técnicas empleadas en este trabajo fueron satisfactorias para lograr resultados confiables en la preparación de calomel. Las ventajas de las dos es que con la primera se ahorra tiempo y es muy accesible para realizarse, obteniendo resultados con un error del 0.09 %. La ventaja de la segunda técnica es que se logran electrodos con un error mínimo del 0.01 %, aunque es un poco más tardada en preparar ya que por la primer técnica se obtiene el calomel en una hora y por la segunda técnica en 24 hrs, más el tiempo de secado, a parte de las posibilidades materiales para realizarla. Además del costo de los materiales ya que el nitrato de mercurio es más caro que el cloruro de mercurio.

En cuanto al electrólito, se utilizó solución saturada de KCl por las ventajas que presenta ante el HCl, como son: el KCl disminuye la posibilidad de que se oxide el mercurio y se puede trabajar con soluciones concentradas lo que con el HCl no se pueden utilizar concentraciones mayores de 0.1M, por lo que al

usar un electrólito de KCl se tiene un electrodo más estable y con un intervalo de concentraciones mayor para utilizarlo sin que se desplace su equilibrio.

Por último diremos que con respecto al capilar de Luggin que fué sustituido por un capilar más corto y un puente salino se logran también electrodos satisfactorios, ya que se pueden colocar muy cerca del electrodo de trabajo en experimentos de electroquímica sin que se contamine el electrodo y se da una diferencia de potencial muy grande entre el electrodo de referencia y el de trabajo.

Y en cuanto a los electrodos es necesario mencionar que la única desventaja que presentan es que no se pueden agitar, voltear o usar en equipos donde haya vibraciones.

La vida útil de estos electrodos es indefinida mientras se mantengan los electrodos en solución saturada de KCl y sin agitarse.

**RESULTADOS DE ELECTRODOS DE PLATA-CLORURO DE PLATA**

**TABLA 4.3 POTENCIAL MEDIDO DE ELECTRODOS DE PLATA-CLORURO DE PLATA POR LA TECNICA DE OXIDACION EN MEDIO ACIDO A 20°C. FRENTE A UN ELECTRODO DE CALOMEL COMERCIAL.**

$$E_{\text{medido}} = E_{\text{calomel comercial}} - E_{\text{Ag,AgCl}}$$

$$E_{\text{calomel comercial}} = 0,2479 \text{ V. } E_{\text{Ag,AgCl}} = 0,2040 \text{ V. a } 20^{\circ}\text{C}$$

ELECTRODO	1	2	3	4	5
DIA					
1	-	0,2093	-	-	0,2980
2	-	0,1895	-	-	0,3471
3	-	0,1422	-	0,0828	0,3572
4	-	0,1640	-	0,0830	0,3084
7	-	0,1718	-	0,0829	0,3051
8	-	-	0,0870	0,0300	0,3029
17	-	0,2090	0,0751	0,0507	0,3053
18	-	0,1906	0,0727	-	0,2918
21	-	0,1579	0,0688	-	0,2900
23	-	0,2989	0,0760	0,3009	0,2830
24	-	0,3569	0,0736	0,4133	0,2584
25	-	0,3976	0,0746	0,4075	0,2095
28	-	0,3466	0,0780	0,3397	0,2441
PROM	-	0,2361	0,0757	0,0829	0,2933
DES. EST.	-	-	0,0050	0,0218	-

PROM: VALOR PROMEDIO REAL

DES. EST.: DESVIACION ESTANDARD.

TABLA 4.4 POTENCIAL MEDIDO DE ELECTRODOS DE PLATA-CLORURO DE PLATA POR LA TECNICA VIA ELECTROLITICA A 20° C. FRENTE A UN ELECTRODO DE CALOMEL COMERCIAL.

$$E_{\text{medido}} = E_{\text{calomel comercial}} - E_{\text{Ag,AgCl}}$$

$$E_{\text{calomel comercial}} = 0.2479 \text{ V. } E_{\text{Ag,AgCl}} = 0.2040 \text{ V.}$$

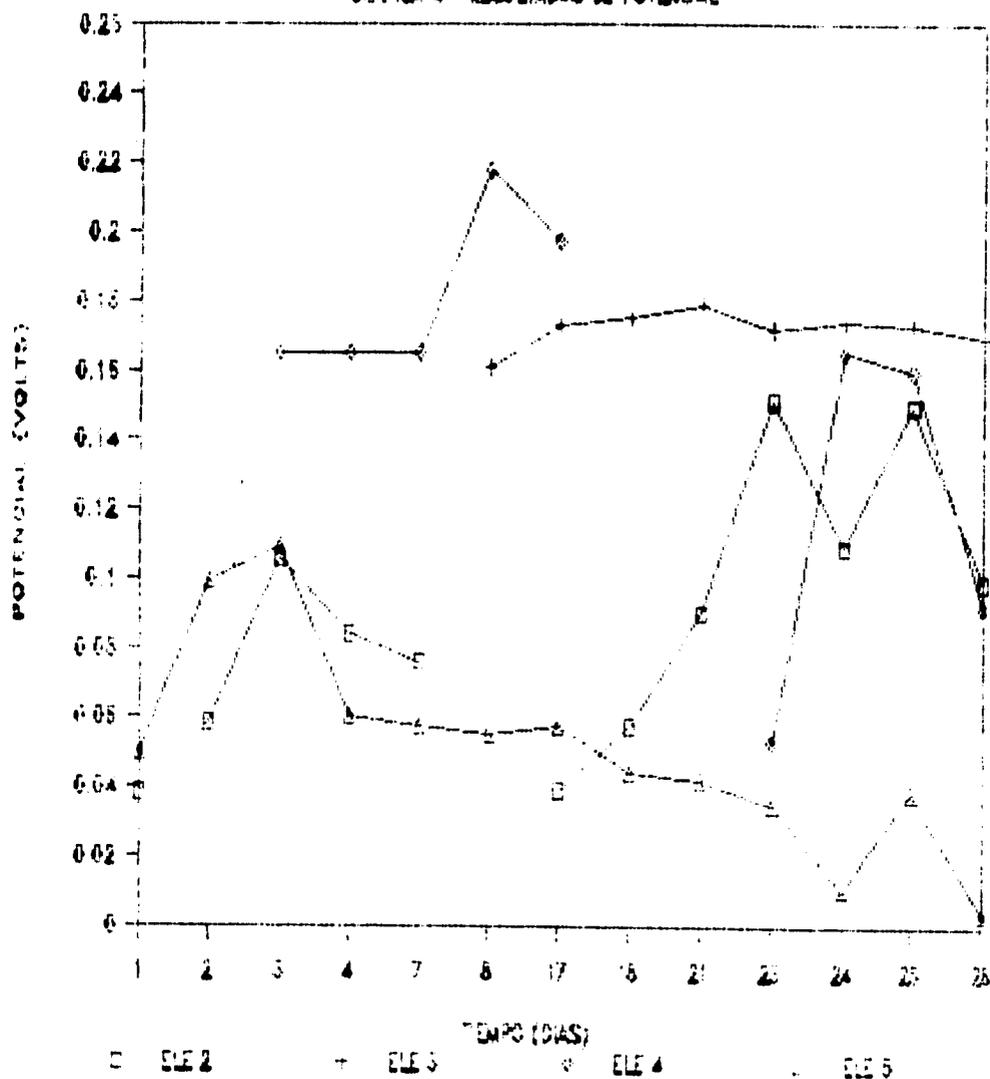
ELECTRODO	6	7	8	9	10
DIA					
1	0.2595	-	0.0422	0.1001	0.0450
2	0.3636	0.0466	0.0423	0.2074	0.0450
3	0.3638	0.0478	0.0423	0.2071	0.0450
4	0.3724	0.0532	0.0417	0.2542	0.0505
7	0.3514	0.0538	0.0418	0.2414	0.0505
8	0.3702	0.0350	0.0413	0.2516	0.0507
17	0.4210	0.2222	0.0453	0.2939	0.0533
18	0.4233	0.2205	0.0442	0.2822	0.0536
21	0.4292	0.2154	0.0413	0.2895	0.0546
23	0.4280	0.2154	0.0424	0.3039	0.0580
24	0.4210	0.3550	0.0413	0.3388	0.0554
25	0.4329	0.2560	0.0408	0.3360	0.0550
28	0.4304	0.2177	0.0433	0.3357	0.0580
PROM	0.3897	0.0472	0.0423	0.2647	0.0580
DES. EST.	-	0.0067	0.0012	-	0.0044

PROM: VALOR PROMEDIO REAL

DES. EST.: DESVIACION ESTANDARD.

# ELECTRODOS DE Ag-AgCl POR G.F.

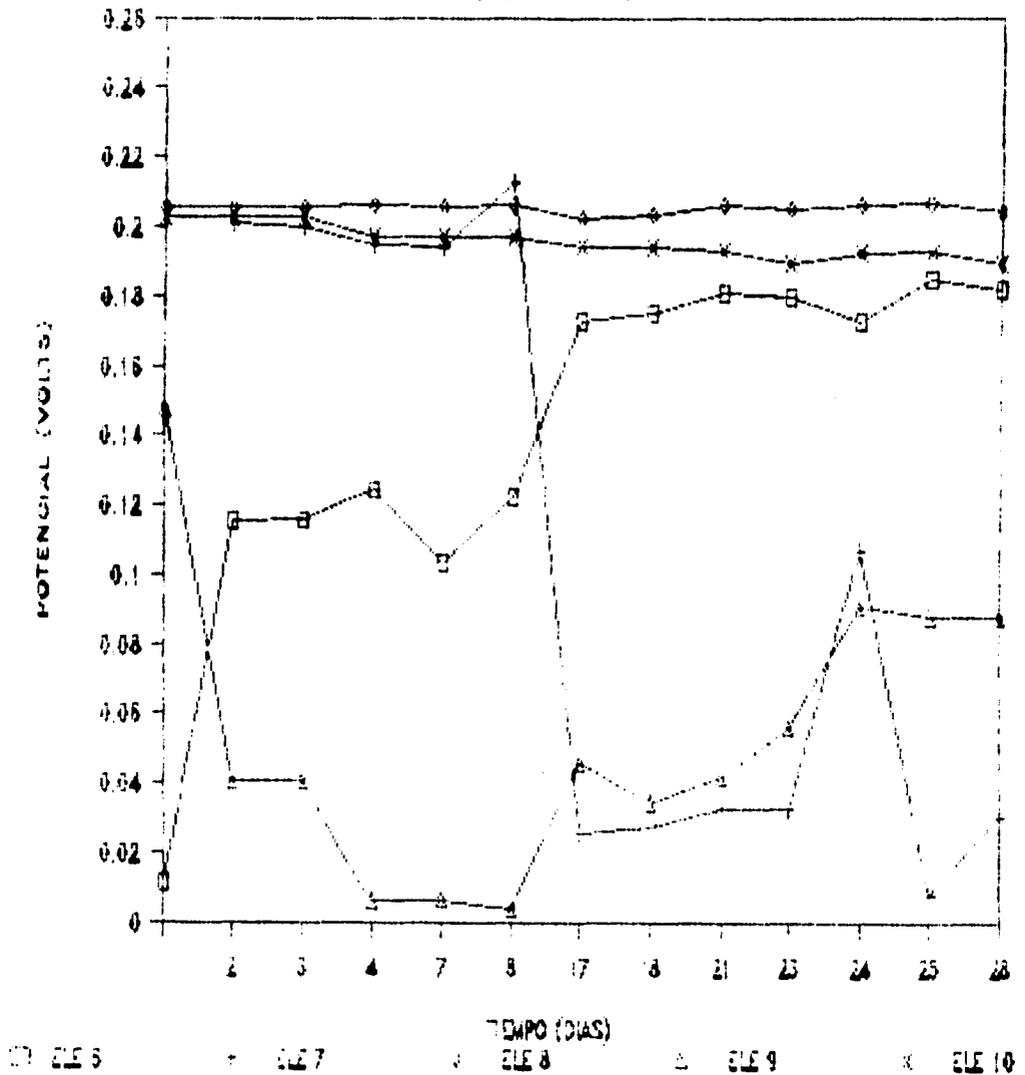
GRAFICA 4: RESULTADOS DE POTENCIAL



FALLA DE ORIGEN

# ELECTRODOS DE Ag-AgCl POR ANODIZADO

GRAFICA 42 RESULTADOS DE POTENCIAL



FALLA DE ORIGEN

## INTERPRETACION Y ANALISIS DE RESULTADOS PARA LOS ELECTRODOS DE PLATA-CLORURO DE PLATA

Al medir el potencial del electrodo de plata-cloruro de plata preparado, frente a un electrodo comercial de calomel se esperaba un valor medido de 0.07 v para los primeros cinco electrodos y 0.0439 v para los cinco restantes.

En la tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos para los electrodos del 1 al 5. Estos electrodos se prepararon con la técnica de oxidación en medio ácido. La literatura reporta que al utilizar esta técnica se obtiene un valor de potencial de 0.17 V., aunque es un poco menor al valor aceptado por la IUPAC se considera aceptable ya que se mantiene constante y la diferencia no es muy grande.

La determinación del potencial se hizo con la ecuación:

$$E_{Ag, AgCl} = E_{calomel\ comercial} - E_{medido}$$

considerando un valor de 0.2479 volts para el electrodo de calomel, se obtiene:

- 1) ---
- 2) 0.0118 V
- 3) 0.1722 V con un intervalo de desviación de +/- 0.0050 V.
- 4) 0.1650 V con un intervalo de desviación de +/- 0.0218 V.
- 5) 0.0440 v

En este caso se obtuvieron diferentes resultados por lo que se interpretará y analizará cada electrodo por separado.

EL electrodo 1 se eliminó por que sólo se consiguieron 3 mediciones debido a que se rompió accidentalmente la celda.

Para el electrodo 2 el potencial fué aumentando lentamente y no se mantuvo estable. Esta variación se debe a que la capa de cloruro de plata que se formó no fué suficiente para lograr el equilibrio del sistema.

Su inestabilidad se puede observar en la gráfica 4.1, con la variación en su potencial durante un mes.

Sin embargo para el electrodo 3 se obtuvieron resultados confiables, variando el potencial de éste durante el tiempo de medición en un intervalo de 0.0050 volts como se puede ver en la gráfica 4.1. El valor de potencial obtenido para este electrodo es idéntico al que se reporta por esta técnica en la literatura. Este electrodo se considera confiable para usarlo.

El electrodo 4 también dió buenos resultados como se puede ver en la gráfica 4.1, los primeros 5 días el potencial fué constante y muy cercano al esperado, sin embargo, si se observan las lecturas de los dos días siguientes reportan un valor muy bajo debido a que el electrodo se fué quedando sin solución y se secó, y a pesar de que posteriormente se volvió a llenar con solución saturada de KCl, ya no se volvió a tener el mismo potencial, lo que indica que se ha descompuesto el electrodo y por lo tanto, ya no tiene uso.

La importancia del resultado de este electrodo es hacer la observación de que los electrodos no pueden quedarse sin solución por que se da un desequilibrio en el sistema por la rápida descomposición del cloruro de plata.

El electrodo 5 muestra una variación decreciente en su potencial, además de dar un valor muy lejos del esperado, debido al igual que en el caso del electrodo 2 por la

Su inestabilidad se puede observar en la gráfica 4.1, con la variación en su potencial durante un mes.

Sin embargo para el electrodo 3 se obtuvieron resultados confiables, variando el potencial de éste durante el tiempo de medición en un intervalo de 0.0050 volts como se puede ver en la gráfica 4.1. El valor de potencial obtenido para este electrodo es idéntico al que se reporta por esta técnica en la literatura. Este electrodo se considera confiable para usarlo.

El electrodo 4 también dió buenos resultados como se puede ver en la gráfica 4.1, los primeros 5 días el potencial fué constante y muy cercano al esperado, sin embargo, si se observan las lecturas de los dos días siguientes reportan un valor muy bajo debido a que el electrodo se fué quedando sin solución y se secó, y a pesar de que posteriormente se volvió a llenar con solución saturada de KCl, ya no se volvió a tener el mismo potencial, lo que indica que se ha descompuesto el electrodo y por lo tanto, ya no tiene uso.

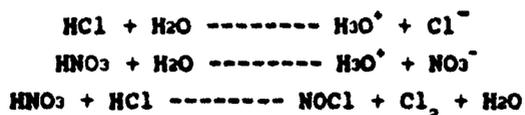
La importancia del resultado de este electrodo es hacer la observación de que los electrodos no pueden quedarse sin solución por que se da un desequilibrio en el sistema por la rápida descomposición del cloruro de plata.

El electrodo 5 muestra una variación decreciente en su potencial, además de dar un valor muy lejos del esperado, debido al igual que en el caso del electrodo 2 por la

delgada capa que se forma de AgCl. La variación en sus resultados se puede ver en la gráfica 4.1.

Las fallas de esta técnica no se encuentran reportadas en la literatura. Los resultados pueden ser muy buenos o muy poco confiables.

Aunque el artículo no reporta el fundamento de la técnica se tomaron en cuenta las reacciones involucradas en la preparación del medio para la formación del cloruro de plata, que son las siguientes:



para proponer lo siguiente:

En la literatura se reporta que el cloruro de nitrosilo reacciona con los metales nobles formándose dióxido de nitrógeno y el cloruro del metal correspondiente. Esta reacción se lleva a cabo a condiciones de temperatura bajo cero °C.

El cloruro de nitrosilo se produce al preparar agua regia formando una mezcla de ácido nítrico y clorhídrico 1:3, sin embargo en el experimento realizado las proporciones no son iguales por lo que se considera que al llevarse a cabo la reacción a temperatura ambiente y a diferentes proporciones el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la izquierda, actuando el HNO<sub>3</sub> como especie oxidante y los iones cloruros libres se adhieren de inmediato a la plata como producto de precipitación.

Para este caso en particular, se descarta la idea de que el cloruro de nitrosilo oxida a la plata para formar el cloruro de plata por las condiciones de temperatura del experimento, y la inestabilidad del compuesto.

Esta técnica tiene la ventaja de ser muy sencilla y dar buenos resultados realizandola con mucho cuidado para obtener un electrodo de buen funcionamiento.

En la tabla 4.4 se pueden observar los resultados para los electrodos de cloruro de plata del 6 al 10. Tomando el valor de 0.2474 volts a 20°C para el electrodo de calomel de la siguiente ecuación se obtienen los valores de potencial:

$$E_{Ag,AgCl} = E_{calomel\ comercial} - E_{medido}$$

- 6) 0.1418 V.
- 7) 0.2007 V. con un intervalo de desviación de +/- 0.0067 V.
- 8) 0.2056 V. con un intervalo de desviación de +/- 0.0012 V.
- 9) 0.0168 V:
- 10) 0.2029 V. con un intervalo de desviación de +/- 0.0044 V.

Los electrodos del 6 al 10 se prepararon por anodización haciendo diferentes recubrimientos como se explicó en el capítulo anterior; el electrodo 6 y 7 se prepararon de la misma forma, sin embargo se obtuvieron diferentes resultados: el electrodo 6 resultó poco satisfactorio dando un potencial constante pero muy lejano del que se esperaba. Esto se observa mejor en la gráfica 4.2. La causa de este resultado es el tiempo de maduración. Al terminar el recubrimiento se deben colocar los electrodos en agua

destilada de inmediato y en este caso el electrodo se quedó un tiempo de 10 minutos en seco, lo que ocasionó una alteración en su potencial. Mientras que el electrodo 7 se puso en agua inmediatamente después de preparado dando buenos resultados, pero una vez puesto en solución saturada le sucedió lo mismo que al electrodo 4, por lo que el potencial se desplazó del valor esperado como se puede ver en la gráfica 4.2.

El electrodo 9 que también se recubrió en solución 0.01M pero con un voltaje mayor, resultó poco satisfactorio por que se tiene un potencial relativamente estable pero con un valor muy diferente al de la literatura por lo que no se considera como electrodo confiable. El comportamiento de este electrodo se puede apreciar en la gráfica 4.2.

Los electrodos 8 y 10 se anodizaron en soluciones saturadas de KCl, dando electrodos aceptables para su funcionamiento. La diferencia en este caso es que a voltajes más arriba de 6 volts el recubrimiento formado da como resultado un electrodo con un potencial más bajo, es decir en estas condiciones se aleja del valor esperado. En la gráfica 4.2 se aprecia el comportamiento de estos electrodos.

En esta técnica hay varios factores importantes para preparar un electrodo confiable, como son: el área del electrodo, es decir del alambre a cubrir por anodización; y la solución en la que serán cubiertos de cloruro de plata; así como el voltaje aplicado.

El criterio que se siguió para hacer los recubrimientos a 3v y 6 volts fué porque la literatura reporta diferentes valores de corriente aplicable para recubrimientos de cloruro de plata, en tiempos diferentes, y en este caso el tiempo se consideró constante, por lo que se varió el potencial de 3 volts y 6 volts haciendo los siguientes cálculos:

Considerando la resistividad de la plata, el área del electrodo y aplicando la ley de Ohm se tiene:

$E=I R$ , y  $R= (\rho l/A)$ , donde:

E: potencial en volts

I: densidad de corriente en  $\text{mA}/\text{cm}^2$

R: resistencia en  $\Omega/\text{cm}^2$

$\rho$ : resistividad en  $\Omega/\text{cm}$

l: longitud en cm

A: área en  $\text{cm}^2$

área del alambre de plata=  $1.90 \text{ cm}^2$

longitud del alambre de plata= 6 cm

resistividad de la plata=  $1.6 * 10^{-6} \Omega/\text{cm}$

Con estos datos obtenemos la resistencia=  $5.05 \mu\Omega/\text{cm}^2$  y si despejamos de la ley de Ohm I, con un potencial de 3V resulta  $I= 0.5940 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , y con 6V  $I= 1.1881 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

Con estos datos se corrobora que el potencial aplicado de 3 y 6 V fué correcto, ya que estamos dentro del intervalo de intensidad de corriente que se recomienda en la literatura por Sawyer<sup>(9)</sup> y Pletcher<sup>(11)</sup> para este tipo de recubrimiento.

Analizando los diferentes valores obtenidos para cada electrodo se recomienda usar soluciones saturadas a un voltaje cercano a 3V en tiempos de anodizado de 10 a 15 min. y un tiempo más largo en soluciones diluidas de KCl con voltaje de 3V.

Esta técnica se considera más complicada por la relación que se tiene entre la solución para el anodizado y el voltaje aplicado, sin embargo teniendo el área del electrodo se pueden ajustar los otros tres factores (tiempo, concentración y voltaje) para tener un recubrimiento de cloruro de plata uniforme y por consiguiente un electrodo confiable.

La ventaja que presenta esta técnica frente a la anterior es que se obtienen resultados seguros y muy cercanos a los teóricos.

Estos electrodos tienen un capilar pequeño y cristales de KCl como puente salino para evitar un potencial de unión líquida muy grande.

La vida útil de estos electrodos es indefinida, pero depende en gran parte de que siempre se mantengan en solución, ya que si se tienen burbujas de aire en la celda o baja el nivel de líquido el recubrimiento del alambre se descompondrá de inmediato desplazando el equilibrio del sistema. Por otra parte se pueden descomponer fotoquímicamente, por lo que se deben guardar protegidos de la luz.

Estos electrodos a diferencia de los de calomel presentan la ventaja de poderse manejar de manera libre sin riesgo de que se descompongan.

**RESULTADOS DE LOS ELECTRODOS DE MERCURIO-SULFATO DE MERCURIO**

**TABLA 4.5. POTENCIAL MEDIDO DE ELECTRODOS DE MERCURIO-SULFATO DE MERCURIO POR MOLIENTA A 20°C. FRENTE A UN ELECTRODO DE CALOMEL COMERCIAL.**

Medido= Sulfato de mercurio - Calomel comercial  
 Calomel comercial= 0.2479 V. Sulfato de Hg= 0.6580 V.<sup>o</sup>  
 Sulfato de Hg= 0.6193 v<sup>oo</sup> a 20°C

<u>ELECTRODO</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
<u>DIA</u>			
<u>1</u>	<u>0.4095</u>	<u>0.4094</u>	<u>-</u>
<u>7</u>	<u>0.4106</u>	<u>0.4107</u>	<u>0.3829</u>
<u>10</u>	<u>0.4106</u>	<u>0.4107</u>	<u>0.3829</u>
<u>13</u>	<u>0.4106</u>	<u>0.4107</u>	<u>0.3849</u>
<u>16</u>	<u>0.4096</u>	<u>0.4106</u>	<u>0.3862</u>
<u>20</u>	<u>0.4109</u>	<u>0.4111</u>	<u>0.3868</u>
<u>26</u>	<u>0.4052</u>	<u>0.4030</u>	<u>0.3780</u>
<u>28</u>	<u>0.4052</u>	<u>0.4058</u>	<u>0.3805</u>
<u>30</u>	<u>0.4052</u>	<u>0.4058</u>	<u>0.3805</u>
<u>PROM</u>	<u>0.4091</u>	<u>0.4090</u>	<u>0.3832</u>
<u>DES. EST.</u>	<u>0.0020</u>	<u>0.0027</u>	<u>0.0031</u>

<sup>o</sup> EN SOLUCION SATURADA DE SULFATO DE MERCURIO

<sup>oo</sup> EN SOLUCION DE ACIDO SULFURICO 0.1N

PROM: VALOR PROMEDIO REAL      DESV. EST.: DESVIACION ESTANDAR.

## INTERPRETACION Y ANALISIS DE RESULTADOS PARA ELECTRODOS DE MERCURIO-SULFATO DE MERCURIO

Al hacer las mediciones de potencial para los electrodos de sulfato de mercurio frente a un electrodo comercial de calomel, se esperaba un valor de 0.4101 volts para los electrodos con electrolito de sulfato de mercurio saturado y 0.3714 volts para el que se preparó con solución de ácido sulfúrico 0.1M. Con los valores de la tabla 4.5 y la ecuación

$$E_{\text{sulfato de Hg}} = E_{\text{calomel comercial}} + E_{\text{medido}}$$

se obtienen el siguiente potencial para los electrodos:

- 1) 0.6570 v. con un intervalo de desviación de +/- 0.0020 V.
- 2) 0.6569 v. con un intervalo de desviación de +/- 0.0027 V.
- 3) 0.0031 v. con un intervalo de desviación de +/- 0.0031 V.

El electrodo 1 y 2 resultaron satisfactorios, a pesar de que el primero se preparó con sulfato de mercurio comercial químicamente puro y el segundo con una amalgama formada con mercurio y sulfato de mercurio los dos presentan un potencial constante y muy cercano al reportado por la literatura.

Estos electrodos se prepararon utilizando la técnica de molienda considerando la similitud con el sistema de calomel, corroborando que la técnica es eficiente y fácil de realizar para reproducir este tipo de electrodos de referencia.

El intervalo de desviación para el valor de potencial es un poco mayor que para los de calomel, pero sin embargo su variación no afecta en el valor de los electrodos de sulfato de mercurio.

El capilar sustituido por el de Luggin y el puente salino no afectan en gran proporción el potencial del electrodo.

La eficiencia en el funcionamiento de estos electrodos es muy alta , ya que el potencial no presenta grandes variaciones en el mes que se midió.

Estos electrodos pueden ser usados en soluciones diluidas y concentradas donde los iones cloruro representen un problema de contaminación para la solución estudiada o para el electrodo.

El electrodo 3 se ensambló con solución de ácido sulfúrico 0.1M obteniéndose un valor de potencial más bajo pero constante. La limitante para este electrodo es el manejo del ácido sulfúrico como producto tóxico y las concentraciones a las que se pueda someter son muy diluidas (menos de 0.1M).

En el laboratorio en que se dará uso a estos electrodos se trabaja con soluciones muy diluidas por lo que no representa un grave problema, sino por el contrario es propio para usarse.

Cabe señalar que al igual que los electrodos de calomel, los electrodos de sulfato de mercurio tienen un tiempo de vida indefinido siempre y cuando se mantengan en su propia solución y no se utilicen en equipos que vibren.

Una ventaja general que señalaremos para todos los electrodos hasta aquí reportados es que en caso de descomposición del electrodo, ya sea por contaminación, resequedad, etc, se pueden reconstruir. Para electrodos de plata-cloruro de plata se vacía la celda, se lija el alambre de plata y se lava con ácido nítrico diluido y agua destilada para volverse a recubrir el alambre de plata con cloruros.

En el caso de los electrodos de calomel y los de sulfato de mercurio se puede volver a usar la celda únicamente y el mercurio una vez destilado para producir un nuevo electrodo.

i

## **CONCLUSIONES**

El diseño de un electrodo de referencia constituye una parte importante para obtener un electrodo adecuado para el uso al que será destinado. Para los electrodos de calomel y plata-cloruro de plata el diseño implica varios factores como el tamaño de la celda para lo cual se recomienda entre 8 y 15 cm de largo para una fácil manipulación del electrodo, la concentración de las soluciones en las que se usará, así como el tipo de soluciones con que se pondrá en contacto para preparar un electrodo adecuado.

Otro factor que se debe considerar en el diseño de un electrodo es el capilar de Luggin. Este capilar permite un mejor funcionamiento del electrodo y evita cualquier posible contaminación, así como una caída muy grande de potencial de unión líquida, pero tiene la desventaja de romperse con mucha facilidad, por lo que es reemplazado con un capilar más corto y un puente salino, obteniéndose los mismos resultados en lo que se refiere a funcionamiento del electrodo.

En la fabricación de un electrodo de referencia se tiene una atención muy cuidadosa cuando se prepara el sistema de referencia, ya que de esta parte depende que se logre reproducir un electrodo eficiente como sistema de referencia o bien obtener un electrodo que sirva sólo como modelo.

Al haber realizado este trabajo es posible afirmar que se pueden preparar electrodos de calomel confiables en su funcionamiento y eficientes como sistema de referencia aplicando la técnica de molienda o de precipitación electrolítica.

La elección de la técnica para la preparación de estos electrodos radica en la exactitud que se quiera obtener en el valor del potencial del electrodo y en los medios para prepararlo.

Al hacer una comparación de las técnicas podemos concluir que tanto la técnica propuesta (por molienda) y la que se reporta en la literatura (precipitación electrolítica) son totalmente confiables en la preparación de electrodos de calomel, ya que los resultados que se obtienen por ambas técnicas son aceptables, aunque el error en el valor del potencial es mayor en la técnica de molienda con respecto a la segunda técnica la magnitud del error para ambas es poco significativo, es decir, estamos hablando de un 0.03% de error.

Por otro lado podemos decir que al preparar un electrodo con calomel envejecido que ha estado en ausencia de oxígeno puede resultar un electrodo con un potencial constante pero mínimamente alejado del valor teórico.

A forma de resumen: un electrodo preparado por una de las dos técnicas, es un electrodo con potencial constante, confiable y eficiente para funcionar como electrodo de referencia.

Al preparar un electrodo de plata-cloruro de plata por oxidación en medio ácido, se puede obtener un electrodo con potencial constante dando un valor de 0.17 volts y un potencial de 0.2056 volts aproximadamente si se prepara por anodización.

Las técnicas empleadas en este trabajo para la preparación de electrodos de referencia de plata-cloruro de plata, se realizan con la misma rapidez, pero hay una diferencia muy importante que da pauta a elegir una sola. Esta diferencia es el valor del potencial y la confiabilidad para poder reproducir un electrodo confiable por la técnica de oxidación en medio ácido. Esta técnica se practica desde 1991 en diferentes universidades y la información que se tiene reportada no es muy amplia, es decir, no hay suficientes datos acerca de la técnica para especificar porque se alcanza ese valor de potencial en los electrodos o en que casos la técnica no resulta eficiente, por lo que se recomienda sólo aplicarla cuando no pueda usarse o no se cuente con los medios para usar la técnica de anodización.

La mejor forma de aplicar la técnica de anodizado en recubrimientos, en este caso para formar un sistema de referencia se considera el área que se requiere del electrodo y las condiciones de anodizado; (concentración de la solución, corriente, y tiempo para formar el recubrimiento). Esta técnica es muy práctica y rápida si se cuenta con los medios para realizarla.

Los electrodos que se preparan haciendo uso de esta técnica reportan un valor muy cercano al teórico, permaneciendo constante, por lo que se afirma que es posible lograr preparar un electrodo de plata-cloruro de plata eficiente y confiable en su funcionamiento.

Al saber las limitaciones de los electrodos de calomel y plata-cloruro de plata se pueden sustituir con un electrodo de mercurio-sulfato de Hg. La preparación de este electrodo como un sistema de referencia alternativo es un caso especial porque se consideran las propiedades del mercurio como metal, la solubilidad del sulfato de mercurio, y la similitud del sistema con el de calomel.

El resultado es un electrodo confiable y eficiente, y es aquí donde se corrobora que el uso de la técnica por molienda funciona eficientemente para este tipo de sistemas.

Al terminar el desarrollo de este trabajo podemos afirmar que es posible fabricar un sistema de referencia de calomel, plata-cloruro de plata y mercurio-sulfato de Hg, obteniéndose excelentes resultados con electrodos confiables y eficientes en poco tiempo y con gran facilidad para prepararlos.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Costa, G. "FUNDAMENTOS DE ELECTRODICA".  
Ed. Alhambra. Méx 1981.
- (2) Mantell, J. "INGENIERIA ELECTROQUIMICA".  
Ed. Reverté México 1986.
- (3). Villarreal, Enrique."ELEMENTOS DE ELECTROQUIMICA FORMATIVA".  
Ed. Libros de México. México 1970.
- (4) Bockris, J. "ELECTROQUIMICA MODERNA".  
Ed. Plenum Press N.Y. 1970, Vol I y II
- (5) Vassos, P. "ELECTROQUIMICA ANALITICA".  
Ed. Limusa. México 1987.
- (6) Villarreal, Enrique. "DETERMINACION DE PH, TEORIA Y PRACTICA".  
Ed. Libros de México, México 1972.
- (7) Donal R. Askeland. "LA CIENCIA E INGENIERIA DE LOS MATERIALES".  
Ed. Iberoamericana. México 1985
- (8) Skoog, West. "QUIMICA ANALITICA".  
Ed. McGraw- Hill, Méx. 1989
- (9) Donal, Sawyer. "EXPERIMENTAL ELECTROCHEMISTRY FOR CHEMISTS".  
Ed. Wiley N.Y. 1974
- (10) Ives, David. "ELECTRODOS DE REFERENCIA TEORIA Y PRACTICA".  
Ed. Academic Press, N.Y. 1961
- (11) Pletcher, Derek. "A FIRST COURSE IN ELECTRODE PROCESSES".  
Ed. Wiley, N.Y. 1980.
- (12) Bates, "DETERMINACION DE PH".  
Ed. Wiley. N.Y. 1964.
- (13) Roy D. Caton., J. Chem. Educ., 50, A574. Dec. 1973.
- (14) Valderrabano Gonzalez Elsa. "EL ELECTRODO DE ANTIMONIO COMO SISTEMA DE MEDIDA Y REFERENCIA PARA DETERMINACIONES DE PH".  
Tesis 1989.

- (15) Lewis, G. N. and Sargent, L. W., *J. Am. Chem. Soc.* 31, 363 (1909).
- (16) Acree, S. F., *Loomis., Am. Chem. J.* 46, 585 (1911).
- (17) Ellie, J. H., *Am. Chem. Soc.* 38, 737 (1916).
- (18) Chow, Ming, *J. Am. Chem. Soc.* 42, 497 (1920).
- (19) Loomie, N. E., *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2310 (1916).
- (20) Loomie, N. E., *J. Am. Chem. Soc.* 39, 1133 (1917).
- (21) Lewie, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* 39, 2243 (1917).
- (22) Linhart, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* 41, 1175 (1919).
- (23) MacInnes, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* 37, 1445 (1915).
- (24) Harned, H. S., *J. Am. Chem. Soc.* 44, 2799 (1922).
- (25) Gerke, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* 44, 1686 (1922).
- (26) Mukherjee, J., *J. Am. Chem. Soc.* 52, 2179 (1930).
- (27) Randall, M., *J. Am. Chem. Soc.* 50, 989 (1928).
- (28) Muller, F., *Electrochem.* 48, 220 (1942).
- (29) Scatchard, G., *J. Am. Chem. Soc.* 47, 696 (1925).
- (30) Hille, G. Ives, David., *Nature.* 165, 530 (1950).
- (31) Hille, G. Ives, David., *J. Chem. Soc.* 311 (1951).
- (32) Falee, H., *J. Am. Chem. Soc.* 42, 2435 (1920).
- (33) Johnson, R., *Proc. Roy. Soc.* A206, 275 (1951).
- (34) Cuelleron, J., *Bull. Soc. Chim. France.* 16, 628 (1949).
- (35) Gordon, C., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 65, 369 (1957).
- (36) Hulett, G., *Phys. Rev.* 32, 257 (1911).
- (37) Hulett, G., *J. Am. Chem. Soc.* 38, 20 (1916).
- (38) Pennycuik, S., *J. Australian.* 3, 173 (1926).
- (39) Midland Silicones, Ltd., *Silicone Notes G1-5* (1956).
- (40) Armstrong, A., *J. Phys. Chem.* 60, 1661 (1956).
- (41) Gurney, R., *J. Chem. Phys.* 6, 499 (1938).
- (42) Hills, G., *J. Chem. Soc.* 319 (1951).
- (43) Wolfgang, R., *J. Phys. Chem.* 56, 872 (1952).
- (44) Hills, G., no publicado 1957.

- (45) Grzybowski, A., J. Phys. Chem. 62, 550 (1958).
- (46) Clark, W. "The determination of hydrogen ions", 3rd. ed., Williams Baltimore, 1928.
- (47) Landry, A., Chemist Analyst. 47, 72 (1928).
- (48) Ingruber, O., Ind. Chemist 32, 573 (1956).
- (49) Lauchlan, A., Nature 151, 84 (1943).
- (50) Kousuke, K., J. Chem. Educ. 66, 531 (1989)
- (51) Onuchukwu, a., J. Chem. Soc., 68, 532 (1991).
- (52) Randle, T., J. Chem. Educ. 61, 721 (1984).
- (53) ver referencia 21
- (54) Harned, H. "Physical Chemistry of Electrolytic Solutions". 3rd. edición. Reinhold, New York, 1958.
- (55) ver referencia 23
- (56) Harned, H., J. Am. Che. Soc. 68, 665 (1946).
- (57) ver referencia 27.
- (58) Randall, M., J. Am. Chem. Soc. 49, 1435 (1927).
- (59) ver referencia 17.
- (60) Scatchard, G., J. Am. Chem. Soc. 60, 3061 (1938).
- (61) Pinching, G., Research Natl. Bur. Standards 37, 311 (1946).
- (62) Bates, R., J. Am. Chem. Soc. 61, 308 (1939).
- (63) Harned, H., J. Am. Chem. Soc. 55, 220 (1933).
- (64) Bates, R., Analyst 77, 653 (1952).
- (65) Philip, H. Rieger "ELECTROCHEMISTRY". Prentice-Hall. New York 1987.
- (66) C. W. Davies. "ELECTROCHEMISTRY". London 1967.
- (67) Ahn, M. K., J. Chem. Educ. 69, 74 (1992).
- (68) Milazzo, Giulio. "ELECTROCHEMISTRY". Ed. Elsevier. New York 1963.
- (69) Caton, Ror., J. Chem. Educ. 50, No 12. Dec. 1973..