



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

**Reacondicionamiento, construcción y
evaluación de electrodos de referencia
verdaderos para su empleo en
disolución acuosa**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Químico

PRESENTA:

Iván Isidoro Montoya

ASESOR:

Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Rodolfo Gómez Balderas
VOCAL: M.C. Pablo Hernández Matamoros
SECRETARIO: Dr. Arturo de Jesús García Mendoza
1° SUPLENTE: IQ. Blanca Andrea Juárez
2° SUPLENTE: M.C. Jorge Ruvalcaba Juárez

SITIO DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Campo 1, Edificio L1, Cubículo 10, Anexo al Lab-111. Dirección: Av. 1 de Mayo s/n. Santa María las Torres, CP 54740. Cuautitlán Izcalli, Estado de México. Teléfono: 55-5622-3750.

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE209023.
Responsable del programa, Dr. Arturo de Jesús García Mendoza.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

SUSTENTANTE:

Iván Isidoro Montoya

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad, por brindarme los medios para conocer el mundo a través de la química.

A Yazmín Montoya López, por la vida, el amor, el ejemplo, el apoyo incondicional y la paciencia.

Al Dr. Arturo de Jesús García Mendoza, por abrirme las puertas de su laboratorio, por su tiempo, la enseñanza y la orientación brindada en más de un aspecto.

Al M. en C. Jorge Ruvalcaba Juárez, por no dudar en auxiliarme siempre que fue necesario durante la realización de este proyecto.

A todos los miembros del grupo de investigación, por la compañía, los aportes y la retroalimentación brindada a mi trabajo en el laboratorio.

A mis amigos dentro y fuera de la universidad, por los mejores momentos de esta etapa de mi vida, por escuchar y por la confianza.

A aquellas personas que me inspiraron e influyeron de manera invaluable.

Contenido

Resumen	1
Introducción	2
Marco Teórico	3
Técnicas electrométricas	6
Potenciometría.....	6
Voltamperometría cíclica.....	7
Hipótesis.....	10
Objetivos	11
Objetivo general	11
Objetivos particulares.....	11
Metodología.....	12
Reactivos	12
Equipos e instrumentos	12
Reacondicionamiento de electrodos de referencia	13
Construcción de electrodos de referencia verdaderos para su uso en disolución acuosa	13
<i>Electrodos a base de la interfase concomitante $Ag^0 AgCl_{(s)}$</i>	<i>13</i>
<i>Electrodos a base de la interfase concomitante $Cu^0 Cu^{2+}$</i>	<i>14</i>
Mediciones electroquímicas	15
Resultados y discusión.....	17
Comportamiento electroquímico del par redox $FcMeOH^{+/0}$	17
Evaluación de electrodos de referencia	26
<i>Potencial de unión líquida.....</i>	<i>28</i>
<i>Electrodos a base de la interfase concomitante $Hg^0 Hg_2Cl_{2(s)}$.....</i>	<i>31</i>
<i>Electrodos a base de la interfase concomitante $Ag^0 AgCl_{(s)}$</i>	<i>34</i>
<i>Electrodo a base de la interfase concomitante $Cu^0 Cu^{2+}$</i>	<i>38</i>
<i>Aplicaciones futuras.....</i>	<i>41</i>
Conclusiones	42
Perspectivas	43
Referencias.....	44
Glosario	46
Anexos.....	49
Anexo A: información termodinámica	49
Anexo B: construcción de la función apuntador de pe	51
Anexo C: voltamperogramas cíclicos de la electrólisis de $FcMeOH$	54

Resumen

En este trabajo se describe la evaluación de la estabilidad del potencial de celda de un conjunto de electrodos de referencia verdaderos a base de las interfases concomitantes $\text{Hg}^0|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}_{(\text{sat})}||$, $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(\text{s})}|\text{KCl}_{(\text{sat})}||$ o $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||$, para su uso en disolución acuosa. Para este estudio se emplearon tanto electrodos comerciales en condiciones de abandono que fueron reacondicionados por nosotros, así como electrodos construidos en el laboratorio. En ambos casos se consideró la especiación química de los componentes en las interfases responsables del potencial bajo condiciones de amortiguamiento múltiple. La evaluación del potencial de celda se llevó a cabo siguiendo el potencial estándar del par redox $\text{FcMeOH}^{0/+}$ mediante voltamperometría cíclica. La pertinencia de este estándar de referencia interna fue justificada mediante la caracterización de sus propiedades difusivas y cinéticas. Finalmente, se emitieron juicios sobre el arreglo de celda que ofrece la menor deriva de potencial de celda en términos del tiempo.

Introducción

Existen reportes sobre el desempeño de electrodos de referencia contruidos para su uso en disolventes no acuosos (entre los que figuran los líquidos iónicos) con el objetivo de evaluar la estabilidad del potencial de éstos a través del tiempo^{1,2}. En dichos trabajos, los autores proponen la construcción de electrodos de referencia verdaderos a partir de materiales de bajo costo, en comparación con los electrodos de referencia disponibles comercialmente. Para el propósito indicado, se emplearon distintas determinaciones electrométricas de las que se obtuvieron resultados satisfactorios en términos de derivas de potencial de celda mínimas.

Concerniente a la inversión en los instrumentos, el costo de los electrodos de referencia comerciales ronda por los \$5,600 MXN (hacia abril de 2023) con advertencia de los distribuidores que refieren un tiempo de vida promedio de un año para estos consumibles. Para solventar esta demanda de recursos, algunos grupos de investigación optan por construirlos y en tal caso la inversión requerida puede ser de aproximadamente \$1,400 MXN.

Con esta información, se pretende reproducir la metodología desarrollada en la bibliografía citada, extrapolando el procedimiento empleado en disolventes no acuosos hacia la construcción y evaluación de electrodos de referencia para su uso en medio acuoso. Se pretende determinar si es posible obtener respuestas de potencial comparables o superiores a las de opciones comerciales al emplear los instrumentos contruidos en el laboratorio y se desea saber si el reacondicionamiento de electrodos de referencia comerciales en condiciones de abandono permite obtener un potencial estable tras un largo tiempo de almacenaje. Finalmente, y no menos importante, se presenta el estudio de la especiación química de los polisistemas que componen las interfases concomitantes en los electrodos de referencia para justificar, tanto los componentes utilizados para el reacondicionamiento y el diseño de los electrodos, así como la respuesta del potencial medido.

Para esclarecer algunos conceptos utilizados en el presente trabajo, se incluye un Glosario de términos ubicado al término de la bibliografía consultada.

Marco Teórico

Dentro del campo de la electroquímica, el estudio experimental de los fenómenos que ocurren en la interfase conductor electrónico-disolución de un sistema interfiere con los mismos, lo que impide llevar a cabo la determinación de propiedades como el potencial absoluto de éstos. Por ello, para obtener información sobre dichos eventos, se recurre al uso de electrodos de referencia³.

El electrodo de referencia (*reference electrode*, por sus siglas en inglés, RE) es un instrumento compartimentalizado de composición inmutable, la cual permite que presente un potencial conocido, no polarizable, reproducible y en condiciones de amortiguamiento por, al menos, un par redox⁴. De esta manera, el instrumento permite justificar que los cambios observados en el potencial de los sistemas en estudio contenidos en una celda electroquímica se asocien a los eventos electroquímicos que se llevan a cabo en el resto de las interfases.

Arbitrariamente los electrodos de referencia han sido clasificados en dos tipos: estándares primarios y secundarios. El electrodo normal de hidrógeno (*normal hydrogen electrode*, por sus siglas en inglés, NHE) se ha tomado como estándar primario al asignársele un valor de 0.0 V a la semirreacción descrita en la Ecuación 1 para todos los valores de temperatura⁵. Históricamente, el resto de potenciales se reportan con respecto a él, convirtiendo a los demás arreglos de RE en estándares secundarios.

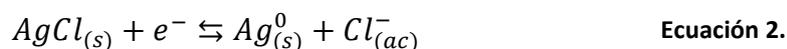


En la Tabla 1 se muestra una clasificación de electrodos indicadores a partir de los cuales se pueden construir RE que atiende, tanto a la composición de los electrodos como a la disposición de sus elementos, que, por lo tanto, resulta ser más objetiva.

A pesar de que el NHE establece un marco de referencia, resulta complicado montarlo y manejarlo, sin mencionar que representa un peligro potencial para la integridad de quien lo opera. Algunos estándares secundarios solucionan estas problemáticas con propuestas de instrumentos menos delicados y con mayor facilidad de compartimentalización y miniaturización, tales como electrodos con pares redox de plata, cobre y mercurio, entre otros⁶.

Los electrodos de plata pueden ser contruidos a partir de pares redox conformados por Ag^0 y alguno de sus halogenuros, siendo la interfase $Ag^0|AgCl_{(s)}$ la más utilizada⁶. El electrodo de plata-cloruro de plata corresponde a uno de tipo 2 y consiste en un alambre de plata recubierto de cloruro de plata que a su vez se encuentra sumergido en una disolución que contiene iones cloruro, comúnmente provenientes de KCl.

La reacción atribuida a su funcionamiento se presenta en la Ecuación 2 y su potencial depende de la concentración del ion cloruro, que en condiciones de saturación y a 25°C es de 0.2223V vs. NHE⁵.



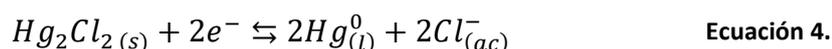
El electrodo de cobre-sulfato de cobre(II) corresponde a uno de tipo 1 se presenta mediante la interfase $Cu^{0}|Cu^{2+}$, lograda a partir de un alambre de cobre prístino sumergido en una disolución ácida de $CuSO_4$, en donde se lleva a cabo la reacción descrita en la Ecuación 3, la cual posee un potencial de 0.340 V vs. NHE a 25°C bajo condiciones de saturación⁵.



También se ha recurrido al uso del electrodo de mercurio-cloruro de mercurio(I), también conocido como electrodo de calomel saturado (*saturated calomel electrode*, por sus siglas en inglés, SCE). Es un electrodo de tipo 2 y, a diferencia de los arreglos antes mencionados, presenta una construcción ligeramente más compleja, descrita por el siguiente arreglo de celda:



Donde en la interfase $Hg^{0}|Hg_2Cl_{2(s)}$ ocurre la reacción presentada en la Ecuación 4 y que le da al electrodo un potencial de 0.268 V vs. NHE a 25°C bajo condiciones de saturación⁵. El cloruro de mercurio(I) es tóxico, por lo que este electrodo ha ido en desuso.



Un elemento importante de los RE es la unión líquida, pieza que permite el contacto entre el líquido dentro del RE y la disolución sin que se mezclen indiscriminadamente. Los tipos de unión líquida más populares son la fibra de asbesto, materiales porosos como las fritas de vidrio o cuarzo, materiales cerámicos, polímeros como el agar y alambres de platino fundido sobre vidrio. El potencial registrado con el electrodo se ve afectado como consecuencia de la presencia de este componente, por lo que se acostumbra a optar por opciones que tengan baja influencia sobre las mediciones.

Independientemente de su composición, es necesario que en la práctica estos sensores se comporten como es esperado. Una manera de corroborarlo es mediante el uso de estándares internos en conjunto con técnicas de análisis instrumental. El cobaltoceno ($[Co(Cp)_2]$), el ferroceno ($[Fe(Cp)_2]$) y sus derivados son sistemas redox popularmente empleados para este y otros fines debido a que son especies estables y la formación de sus pares redox es un proceso reversible que ocurre sin complicaciones cinéticas^{7,8}.

Tabla 1. Clasificación de electrodos indicadores².

Tipo de electrodo	Descripción	Notación de celda
Tipo 0	Metales nobles o conductores que permiten el intercambio de electrones entre especies químicas.	Pt ⁰ Au ⁰ Grafito
Tipo 1	Metal en contacto con iones del propio metal.	M ⁰ M ⁿ⁺²
Tipo 2	Metales en contacto con una sal insoluble en disolución de la sal del anión insoluble.	M ⁰ M _m X _{n(s)} X ^{m-}
Tipo 3	Metales en contacto con una sal insoluble que a su vez está en contacto con otra sal insoluble con quien únicamente comparte el anión.	M ⁰ M _m X _{n(s)} A _m X _{j(s)} A ^{j+}

Técnicas electrométricas

Potenciometría

La potenciometría es una técnica electroquímica de medición que hace uso de instrumentos sensibles a cambios en propiedades eléctricas asociados a la presencia de especies químicas que interactúan con un elemento de reconocimiento inmovilizado en la interfase⁴. El arreglo para la medición consiste en dos electrodos, uno indicador (cátodo) y uno de referencia (ánodo), conectados a un dispositivo de medición de potencial, los cuales son sumergidos en la disolución a estudiar, como se muestra en la Figura 1⁹.

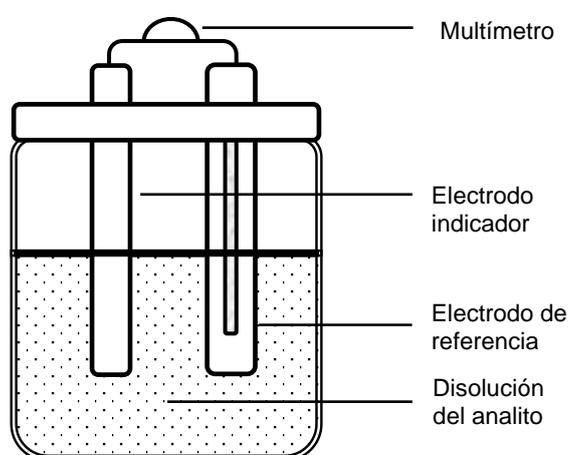


Figura 1. Esquema de un arreglo para una medición potenciométrica.

La respuesta registrada se conoce como diferencia de potencial, ΔE , y queda en términos del potencial presentado en el electrodo indicador, E_{ind} , y el potencial del electrodo de referencia, E_{ref} . Dicha diferencia considera el potencial de unión líquida, E_j , como se muestra en la Ecuación 5.

$$\Delta E = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad \text{Ecuación 5.}$$

El valor de E_j corresponde al potencial que resulta de la unión de la disolución contenida en el electrodo de referencia y la disolución de estudio, y que se encuentra físicamente separada mediante un material con características especiales.

Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (*cyclic voltammetry*, por sus siglas en inglés, CV) es una técnica utilizada para estudiar reacciones electroquímicas con múltiples propósitos de acuerdo con el campo que recurra a ella. De manera general, hace uso de arreglos de celdas a tres electrodos porque éstas permiten medir y controlar el potencial aplicado sobre un electrodo con mayor exactitud¹⁰. Dichas celdas se componen de un electrodo de trabajo (*working electrode*, por sus siglas en inglés, WE), uno de referencia y un electrodo auxiliar o contraelectrodo (*counter electrode*, por sus siglas en inglés, CE).

La función del WE es brindar una superficie sobre la cual ocurran las reacciones de transferencia de carga. Puede ser de distintos materiales, ya sea metales como oro, platino, cobre, entre otros; o materiales conductores como el carbón vítreo (*glassy carbon*, por sus siglas en inglés, GC) o los electrodos de diamante dopados con boro (*boron doped diamond*, por sus siglas en inglés, BDD). El electrodo de referencia sirve para monitorear y controlar el potencial del electrodo de trabajo; mientras que el CE sirve como segunda conexión hacia el electrolito que completa el paso de corriente hacia el WE, regularmente hecho metales nobles como el platino.

Para ser llevada a cabo, con un potenciostato se aplica un programa de perturbación cíclico sobre el electrodo de trabajo (Figura 2A), que consiste en realizar un barrido de potencial lineal desde un valor inicial E_i hacia un valor $E_{\lambda 1}$, en el cual la dirección del barrido se invierte hasta llegar a un potencial $E_{\lambda 2}$. Los ciclos pueden llevarse a cabo a diferentes velocidades de barrido y repetirse “n” número de veces⁴. Las gráficas presentadas a continuación fueron construidas utilizando una hoja de cálculo de Excel con una simulación desarrollada por Khalafi *et al.*¹¹.

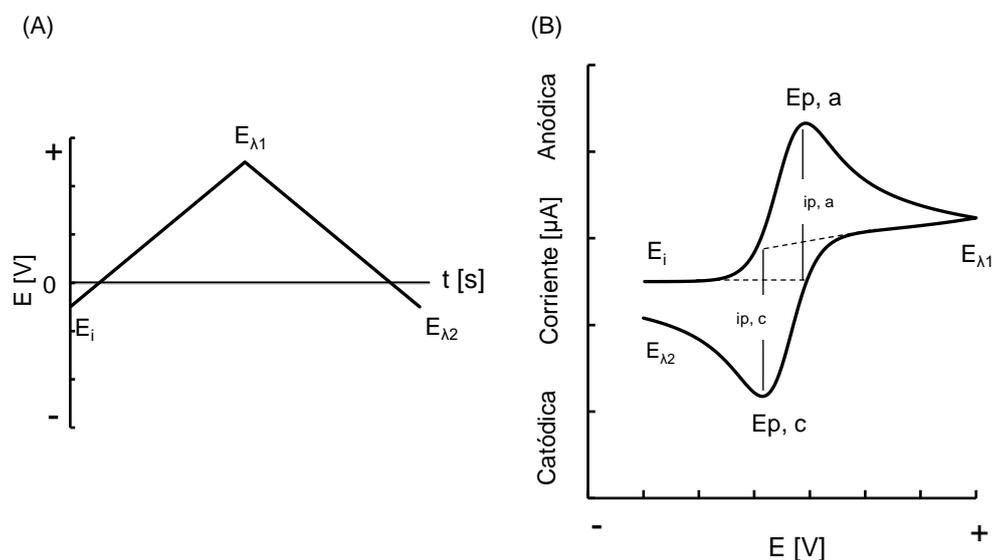


Figura 2. (A) Programa de perturbación triangular utilizado en CV. (B) Patrón de respuesta obtenido a partir de un barrido anódico por CV.

Como resultado, se obtiene un patrón de respuesta que describe la corriente registrada en función del potencial aplicado y su representación gráfica recibe el nombre de voltamperograma cíclico como se muestra en la Figura 2B, donde:

- $E_{p,a}$ = potencial de pico anódico, asociado a una oxidación [V].
- $E_{p,c}$ = potencial de pico catódico, asociado a una reducción [V].
- $i_{p,a}$ = intensidad de corriente del pico anódico [A].
- $i_{p,c}$ = intensidad de corriente del pico catódico [A].
- $E_{1/2}$ = potencial de media onda [V].

Los valores de corriente dependen principalmente de la transferencia electrónica y el transporte de masa. La técnica se lleva a cabo con los electrodos inmovilizados, en disoluciones ricas en electrolitos electroquímicamente inertes y sin agitarlas, por lo que la difusión es el único mecanismo responsable del transporte de masa. Esto implica que eventualmente la cantidad de materia a electrolizar se agota cerca de la superficie del electrodo en procesos llamados reversibles, porque la difusión es un evento más lento que la transferencia electrónica, lo que se ve reflejado en el voltamperograma como los puntos máximos de corriente, que están asociados a oxidaciones o a reducciones. A partir de este punto, el proceso está limitado por la difusión, por lo que los valores de corriente disminuyen. Cuando los sistemas son reversibles y mantienen la cantidad de reactivo y producto en las inmediaciones del WE, el potencial de los picos presenta una diferencia constante descrita por la Ecuación 6⁴.

$$\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{\ln(10) RT}{nF} \quad \text{Ecuación 6.}$$

Donde:

- R = constante universal de los gases, 8.314472 [J mol⁻¹ K⁻¹].
- T = temperatura [K].
- F = constante de Faraday, 96485.3415 [C mol⁻¹].
- n = número de electrones intercambiados.

Los electrodos auxiliar y de trabajo se polarizan como resultado de la diferencia de potencial aplicada, lo que conduce a que los iones de carga contraria presentes en la disolución sean atraídos a la superficie de los electrodos y a que los iones con carga del mismo signo sean repelidos. Como resultado, se forma una capa de iones frente a las superficies polarizadas y este nuevo sistema recibe el nombre de doble capa eléctrica. La interfase formada se comporta como un capacitor y tiene influencia sobre las mediciones de corriente como se muestra en la Ecuación 7.

$$i_{medida} = i_{cap} + i_{far} \quad \text{Ecuación 7.}$$

Donde:

- i_{cap} = corriente capacitiva [A].
- i_{far} = corriente farádica, resultado de electrólisis [A].

La Ecuación 8 muestra la ecuación de Randles-Ševčík, expresión que describe la relación existente entre la intensidad de corriente de pico y la velocidad del barrido. Para sistemas reversibles debe cumplirse que $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$ para reducciones; y $i_{p,c}/i_{p,a} = 1$ para oxidaciones⁴.

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 8.}$$

Donde:

- i_p = corriente de pico [A].
- C = concentración [mol cm^{-3}].
- A = área de la superficie del electrodo [cm^2].
- v = velocidad de barrido [V s^{-1}].
- D = coeficiente de difusión del analito en su forma oxidada o reducida según corresponda [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$].

Al graficar valores experimentales de i_p en función de $v^{1/2}$ se obtiene una línea recta cuya pendiente, además de permitir conocer el número de electrones intercambiados, permite obtener los coeficientes de difusión y emitir juicios sobre los procesos difusivos que ocurran a la interfase. Los coeficientes de difusión son útiles para determinar si las especies difunden libremente a lo largo del proceso o si se adsorben a la superficie del electrodo y, por lo tanto, identificar la reversibilidad del sistema. El criterio establecido para considerar a una reacción como reversible tomando en cuenta los coeficientes de difusión se presenta en la Ecuación 9^{3,12}.

$$\left| \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{red}^{1/2}}{D_{ox}^{1/2}} \right) \right| \leq 9mV \quad \text{Ecuación 9.}$$

Existe otro criterio de reversibilidad que toma en cuenta los fenómenos de transporte de materia y transferencia de carga⁴. Se considera a un sistema como reversible cuando la velocidad con la que ocurre la transferencia de carga es mayor que la velocidad con la que el analito es transportado del seno de la disolución hacia la superficie del WE. Si, en cambio, la velocidad del transporte de masa es mayor que la de la transferencia de carga, el sistema es considerado como irreversible. En caso de que ambas velocidades sean aproximadamente iguales se dice entonces que el sistema es cuasirreversible.

Hipótesis

Si se conocen los componentes químicos responsables del amortiguamiento del potencial de la interfase de un electrodo de referencia, entonces será posible su construcción y el reacondicionamiento de las ya existentes en un instrumento.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar la respuesta del potencial a través del tiempo de un conjunto de electrodos de referencia que bien pueden ser reacondicionados o contruidos en el laboratorio, para contrastar su desempeño y hacer inferencias sobre la influencia de sus componentes.

Objetivos particulares

- Identificar los componentes de los electrodos de referencia para comprender su funcionamiento y con ello reacondicionar y construir electrodos de referencia verdaderos.
- Utilizar el modelo de especies y equilibrios químicos generalizados y representativos para estudiar la especiación de los polisistemas, considerando las interfaces concomitantes de los electrodos para justificar la asignación de la especiación química de acuerdo con la respuesta eléctrica de éstos.
- Analizar un sistema electroactivo reversible como referencia interna para evaluar el desempeño de los electrodos de referencia a lo largo del tiempo.

Metodología

Reactivos

Se utilizó alambre de plata (Ag^0 , Sigma-Aldrich, 0.5 mm de diámetro, $p \geq 99.99\%$), ácido clorhídrico (HCl , J.T. Baker, 1.0 eq L^{-1}), cloruro de potasio (KCl , J.T. Baker, $p \geq 99.90\%$), alambre de cobre (Cu^0 , Sigma-Aldrich, 0.5 mm de diámetro, $p \geq 99.98\%$), sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $p \geq 98.0\%$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4 , J.T. Baker, 2.5 M) para construir tres RE.

Como sistemas de referencia interna se utilizaron ferrocenometanol ($[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{CH}_2\text{OH}]$, Sigma-Aldrich, $p \geq 97\%$) y hexafluorofosfato de bis(ciclopentadienil)cobalto(III) ($[\text{Co}(\text{Cp})_2]\text{PF}_6$, Sigma-Aldrich, $p \geq 98\%$). Se utilizaron perclorato de litio (LiClO_4 , J.T. Baker, $p \geq 99.90\%$) y sulfato de litio (Li_2SO_4) como electrolito soporte, este último fue preparado *in situ* a partir de hidróxido de litio (LiOH , Merck, $p \geq 98\%$) y de ácido sulfúrico. Todas las disoluciones se prepararon con agua desionizada ($p \geq 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$) y se utilizó nitrógeno gaseoso (N_2 , Praxair, $p \geq 99.9998\%$) para realizar las mediciones bajo atmósfera inerte.

Equipos e instrumentos

Para llevar a cabo el electrodeposición de $\text{AgCl}_{(s)}$ sobre los alambres de plata y la evaluación electroquímica de los RE se utilizó un potenciostato (100B, Bioanalytical Systems, USA) conectado a una caja de Faraday (Cell Stand C3, Bioanalytical Systems, USA). Durante experimentos por voltamperometría cíclica se empleó un electrodo de oro (Au^0 , CH Instruments, 2.0 mm de diámetro) o uno de carbón vítreo (GC, CH Instruments, 3.0 mm de diámetro) como electrodos de trabajo; mientras que un alambre en espiral de platino o un electrodo de platino (Pt^0 , Radiometer Analytical, modelo B35M110 XM110) fueron usados como electrodos auxiliares a conveniencia.

La determinación del potencial estándar del par redox ferriciniometanol/ferrocenometanol se llevó a cabo usando un potenciostato (PalmSens4, Palm Sens BV, NL) y con los electrodos de carbón vítreo y alambre de platino utilizados en la evaluación anterior como WE y CE, respectivamente.

El pulido de los electrodos de trabajo se realizó con alúmina en polvo (Buehler) con un tamaño de partícula de $0.05 \mu\text{m}$ y el enjuagado con agua previamente desionizada con un equipo Milli-Q® (Milli-Q® Reference, Merck, USA).

Reacondicionamiento de electrodos de referencia

Se seleccionaron nueve electrodos de referencia de entre un conjunto mayor de éstos almacenados en el laboratorio. Primeramente, se realizó una inspección visual para identificar cuales parecían estar en buenas condiciones. Los electrodos seleccionados se limpiaron y se verificó que sus conexiones eléctricas presentaran continuidad. En algunos casos, se realizaron aseguramientos de las conexiones eléctricas por medio de secciones de tubo termorretráctil de polímero. Estos electrodos se reacondicionaron extrayendo la disolución de $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ de la cámara interior que, en algunos casos, presentaba materia orgánica acumulada, polvo o materiales extraños. Posteriormente los electrodos se volvieron a llenar con varias cargas de agua destilada para limpiarlos y finalmente fueron rellenos con una nueva disolución de $\text{KCl}_{(\text{sat})}$.

Construcción de electrodos de referencia verdaderos para su uso en disolución acuosa

Electrodos a base de la interfase concomitante $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(\text{s})} | |$

Se construyeron dos electrodos de referencia de plata – cloruro de plata de acuerdo con la esquematización presentada en la Figura 3A. Se utilizó un alambre de plata recubierto de cloruro de plata (previamente electrolizado). El alambre se soldó a un plug de bronce, el conjunto se introdujo en un tubo de vidrio y el espacio interior se llenó con una disolución saturada de KCl. En el extremo opuesto del tubo se colocó una frita de vidrio Vycor® y, finalmente, las caras del tubo se sellaron con tubos termorretráctiles de teflón. Una vez hecho esto, los electrodos se almacenaron en recipientes de vidrio con una pequeña cantidad KCl saturado, protegidos de la luz para evitar la fotorreducción de $\text{Ag}(\text{I})$ a $\text{Ag}(\text{O})$ y su eventual oxidación a Ag_2O .

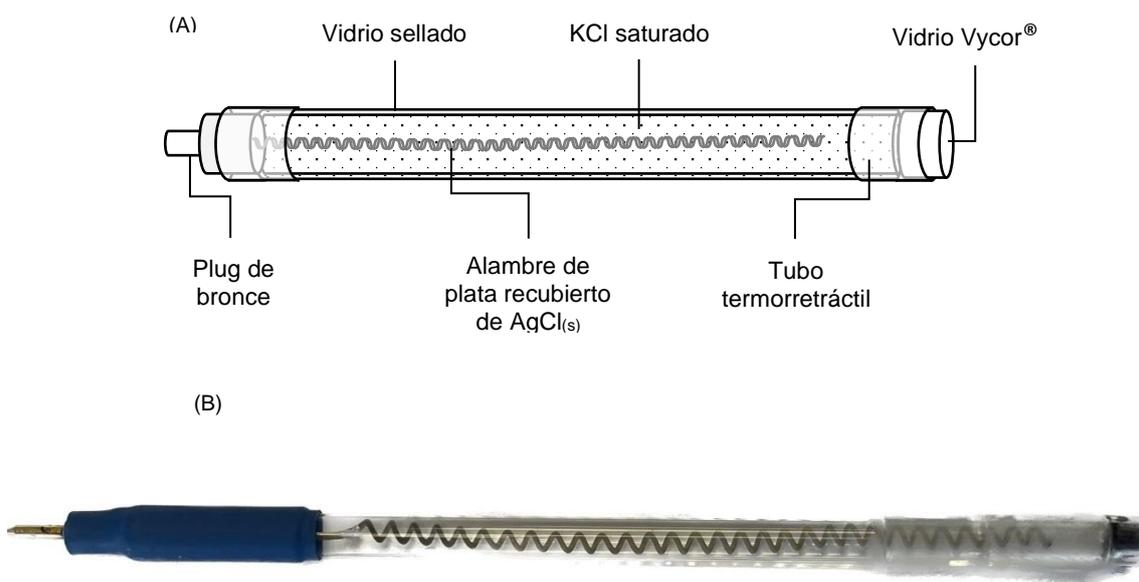


Figura 3. Electrodos de plata – cloruro de plata construidos en el laboratorio. (A) Esquematización del montaje. (B) Digitalización a escala 1:1.5 de los electrodos construidos.

Electrodos a base de la interfase concomitante $Cu^0 | Cu^{2+} ||$

Se construyó un electrodo de referencia de cobre de acuerdo con la esquematización de la Figura 4A. En este caso, un alambre en espiral de cobre se soldó a un plug de bronce y el conjunto se introdujo a un tubo de vidrio. Su interior fue llenado con una disolución saturada de $CuSO_4$ acidificada con H_2SO_4 . En el otro extremo del tubo se colocó una frita de vidrio Vycor® y al término del montaje ambas terminales se sellaron con tubos termorretráctiles de teflón.

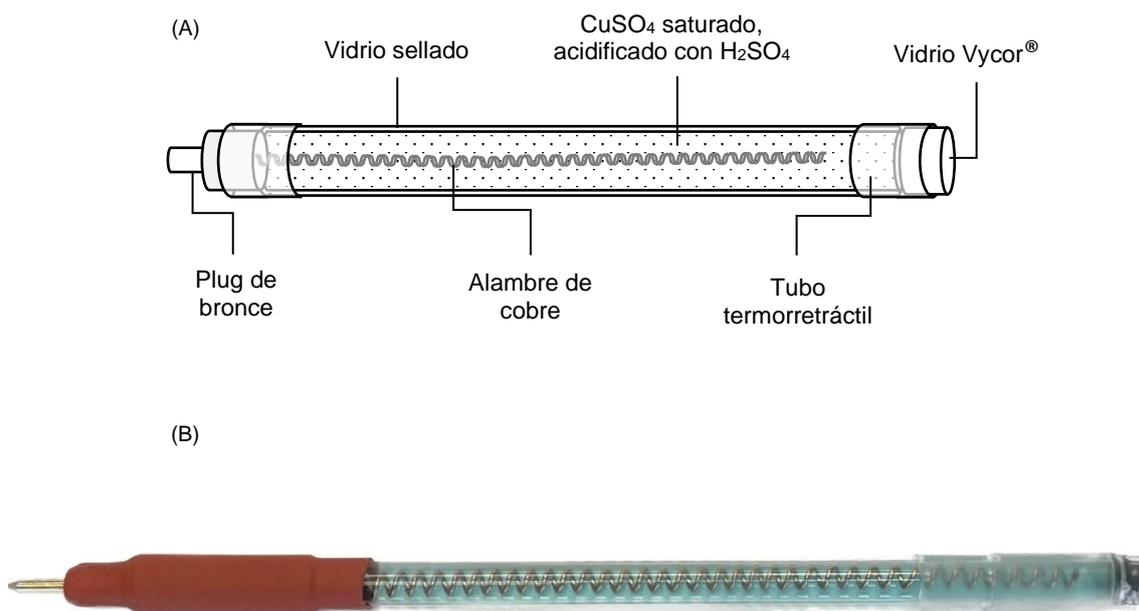


Figura 4. Electrodo de cobre construido en el laboratorio. (A) Esquematización del montaje. (B) Digitalización a escala 1:1.5 del electrodo construido.

Mediciones electroquímicas

La determinación del potencial condicional del par redox ferriciniometanol/ferrocenometanol ($\text{FcMeOH}^{+/0}$ en lo sucesivo) se llevó a cabo por voltamperometría de onda cuadrada (*square wave voltammetry*, por sus siglas en inglés, SWV) en 5 mL de una disolución de una mezcla de FcMeOH y hexafluorofosfato de bis(ciclopentadienil)cobalto(III) ($\text{Cc}[\text{PF}_6]$, en lo sucesivo) de concentración analítica de 0.28 mmol L^{-1} cada uno, usando Li_2SO_4 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte. Se aplicó un barrido catódico de potencial a 0.25 V s^{-1} en un arreglo de celda de tres electrodos en donde WE: GC; RE: $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}|$; CE: Pt^0 (Figura 5).

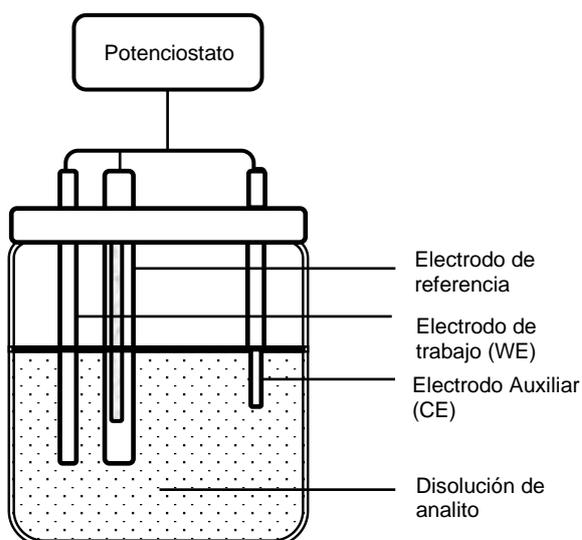


Figura 5. Esquematación del sistema utilizado para las mediciones electroquímicas.

Para determinar la estabilidad del potencial de celda de los RE se evaluó el potencial de media onda del par redox $\text{FcMeOH}^{+/0}$ mediante CV, aplicando un barrido anódico de potencial a 0.005 , 0.010 , 0.025 , 0.050 , 0.100 , 0.250 , 0.500 , 0.750 y 1.000 V s^{-1} a 10 mL de una disolución de FcMeOH 0.26 mmol L^{-1} con LiClO_4 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte. En el montaje de celda se utilizó un arreglo de celda de tres electrodos; sin embargo, se utilizó a conveniencia un puente salino de KNO_3 (sat); oro o carbón vítreo como electrodos de trabajo; un electrodo con punta de platino Radiometer-Analytical® o bien, un alambre en espiral de Pt^0 como electrodos auxiliares. Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en una caja de Faraday con flujo de nitrógeno en línea con un frasco de lavado debidamente montado con agua desionizada.

Finalmente, se determinó el potencial de circuito abierto (*open circuit potential*, por sus siglas en inglés, OCP) durante 5 minutos de una disolución de KNO_3 y de una disolución de CuSO_4 , ambas de concentración 0.83 mol L^{-1} empleando un arreglo de celda de tres electrodos donde WE: Cu^0 ; CE: Pt^0 ; RE: $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}|$. Posteriormente, partiendo de los valores de OCP conocidos y con los arreglos de celda respectivos, se obtuvo el dominio de electroactividad de las mismas disoluciones mediante voltamperometría de barrido lineal (*linear sweep voltammetry*, por sus siglas en inglés, LSV) promoviendo un barrido anódico y uno catódico

El conjunto de electrodos evaluados se resume en la Tabla 2.

Tabla 2. RE sometidos a evaluación y sus características.

Tipo	Clasificación	Arreglo de celda
HFS	Comercial	$Pt^0 Hg^0 HgCl_2 KCl_{(sat)} $
HFI	Comercial	$Pt^0 Hg^0 HgCl_2 KCl_{(sat)} $
HFRA	Comercial	$Pt^0 Hg^0 HgCl_2 KCl_{(sat)} $
HFRB	Comercial	$Pt^0 Hg^0 HgCl_2 KCl_{(sat)} $
HFRC	Comercial	$Pt^0 Hg^0 HgCl_2 KCl_{(sat)} $
HPA	Comercial	$Pt^0 Hg^0 HgCl_2 KCl_{(sat)} Pt$
HPB	Comercial	$Pt^0 Hg^0 HgCl_2 KCl_{(sat)} Pt$
HPC	Comercial	$Pt^0 Hg^0 HgCl_2 KCl_{(sat)} Pt$
AFT	Comercial	$Ag^0 AgCl_{(s)} KCl_{(sat)} $
AVB	Construido	$Ag^0 AgCl_{(s)} KCl_{(sat)} $
AVA	Construido	$Ag^0 AgCl_{(s)} KCl_{(sat)} $
RV	Construido	$Cu^0 Cu^{2+} $

La nomenclatura propuesta para el tipo de electrodo atiende a las características propias del arreglo de celda. Así, la primera letra hace referencia a su composición.

- H Composición: $Hg^0 | Hg_2Cl_{2(s)} | | KCl_{(s)} | |$
- A Composición: $Ag^0 | AgCl_{(s)} | | |$
- R Composición: $Cu^0 | Cu^{2+} | |$

La segunda letra al tipo de unión líquida.

- F Frita de cerámica porosa.
- P Platino fundido sobre vidrio.
- V Vidrio Vycor®.

La tercera a la marca, para aquellos electrodos donde aplique, su marca comercial.

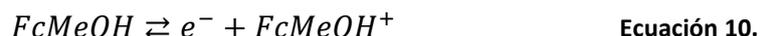
- S SensoreX®.
- I Ingold®.
- R Radiometer-Analytical®.
- T Mettler-Toledo®.

En casos donde se tuvo el mismo modelo comercial o se construyó más de un electrodo con la misma interfase se colocó una letra del abecedario en forma secuencial para poder distinguirlos entre si (A, B, C, etcétera). El electrodo HFI corresponde al modelo 121024. Los electrodos HFRA y HFRB corresponden al modelo XR110; mientras que el electrodo HFRC, al modelo XR200. Debido al largo tiempo del almacenaje, no existen indicios que ayuden a rastrear la procedencia de los electrodos HPA, HPB y HPC, por lo que se desconoce su marca comercial.

Resultados y discusión

Comportamiento electroquímico del par redox FcMeOH⁺⁰

El ferrocenometanol tiene un equilibrio reversible donde se intercambia un sólo electrón, como se presenta en la Ecuación 10.



En la Figura 6A se muestran los registros voltamperométricos de la electrólisis de FcMeOH obtenidos a las nueve velocidades de barrido ensayadas. La dupla de señales electroquímicas asociadas a la electrólisis del ferrocenometanol aparecen en el intervalo $-0.2 \leq \Delta E \text{ vs. ER [V]} \leq 0.5$ usando el RE etiquetado como RV (ver Tabla 2). Estas señales coinciden con aquellas observadas en la Figura 6B, lo que justifica que las señales observadas en el voltamperograma de onda cuadrada ubicados en $E_p = -1.133 \text{ V}$ y $E_p = 0.137 \text{ V}$ correspondan a los sistemas $\text{Cc}^{+/0}$ y $\text{FcMeOH}^{+/0}$ respectivamente. Como el potencial estándar reportado de para el par redox $\text{Cc}^{+/0}$ es -0.78 V vs. NHE y considerando que su potencial estándar, encontrado experimentalmente, fue de en $E_p = -1.133 \text{ V vs. Cu}^{0|2+}$, es posible determinar la diferencia entre estos valores (1.27 V) y con ello estimar el potencial estándar del par redox $\text{FcMeOH}^{+/0}$ ($E^0 = 0.49 \text{ V vs. NHE}$).

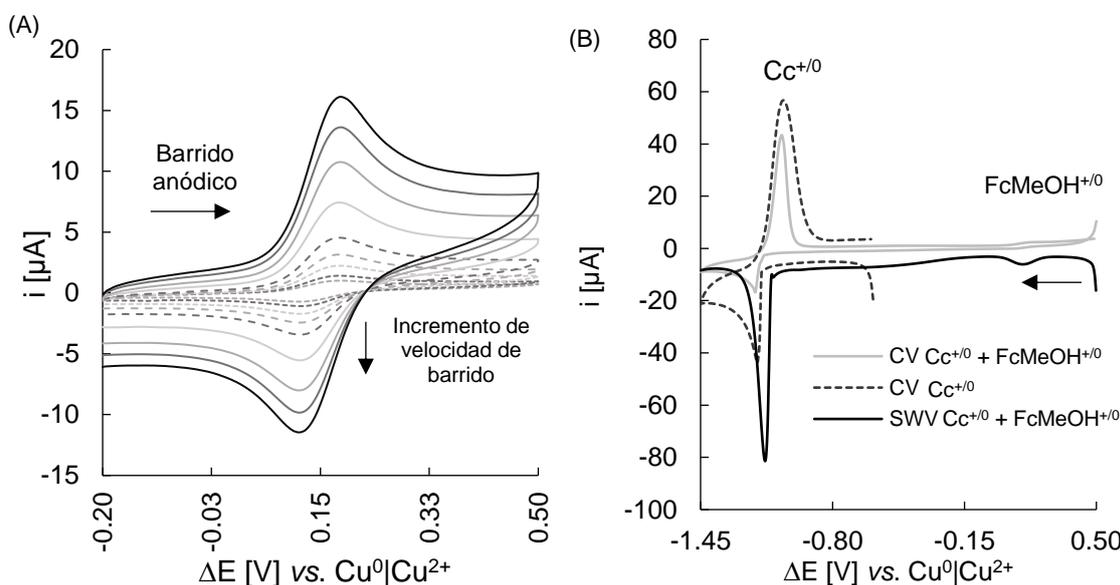


Figura 6. Voltamperograma cíclico para la electrólisis de FcMeOH, $C = 0.26 \text{ mmol/L}$ en presencia de LiClO_4 , $C = 0.1 \text{ mol/L}$, como electrolito soporte. $E_i = -0.20 \text{ V vs. ER}$, $E_\lambda = 0.50 \text{ V vs. ER}$, $v = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750, 1.000 \text{ V/s}$. (B) Voltamperogramas cíclicos y de onda cuadrada de Cc y FcMeOH.

De acuerdo con la Figura 7, la doble capa eléctrica que se formó utilizando un WE de GC presentó una mayor capacidad para almacenar carga que la observada al emplear un WE de Au. Esto condujo a que las mediciones en las que se utilizó un WE de GC tuvieran valores más grandes de corriente capacitiva y, por lo tanto, que dieran como resultado registros de corriente en intervalos más amplios en comparación con los obtenidos al haber utilizado un WE de oro como se puede observar en la Figura 28 y en la Figura 29.

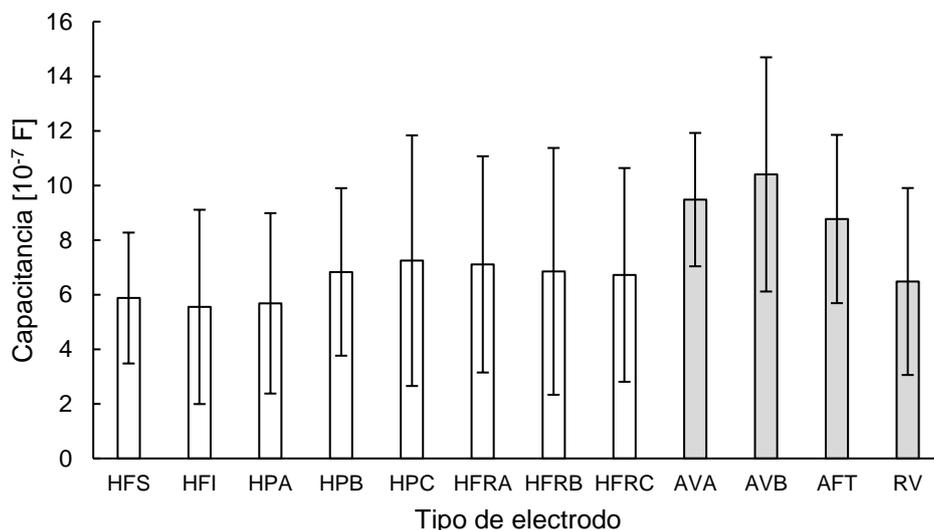


Figura 7. Capacitancia de la doble capa eléctrica calculada con información obtenida de la evaluación de cada RE, utilizando oro (blanco) y GC (gris) como WE.

Como se indica en la Ecuación 11, la constante de tiempo, τ , (definida para un circuito con un capacitor y una resistencia conectados en serie, $R_s C_d$) es directamente proporcional a la capacitancia diferencial, C_d , y es un parámetro que indica la velocidad de carga de la doble capa eléctrica. De esta forma valores altos de τ corresponden a interfaces que parecen comportarse como un capacitor verdadero al acumular la carga.

$$C_d = \frac{\tau}{R} \quad \text{Ecuación 11.}$$

A partir de lo observado en la Figura 8 se infiere que la influencia de la constante de tiempo se vio reflejada en los registros de corriente, de manera que voltamperogramas mejor perfilados tuvieron asociados valores de τ más bajos por tener una descarga más rápida de la doble capa eléctrica.

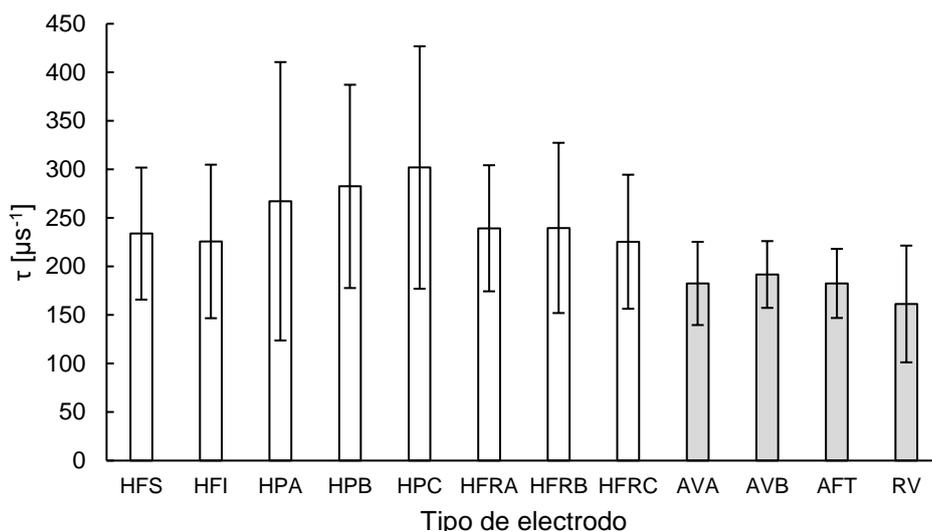


Figura 8. Valores de constante de tiempo obtenidos experimentalmente, utilizando oro (blanco) y GC (gris) como WE.

Otro de los factores que afectan el cálculo de la capacitancia es la resistencia efectiva de la disolución entre el WE y el CE, que a su vez depende del arreglo de celda. Así, diferencias en la disposición de los electrodos en dicho arreglo, entre una medición y otra, consecuentemente se tradujeron en valores de resistencia distintos (Figura 9).

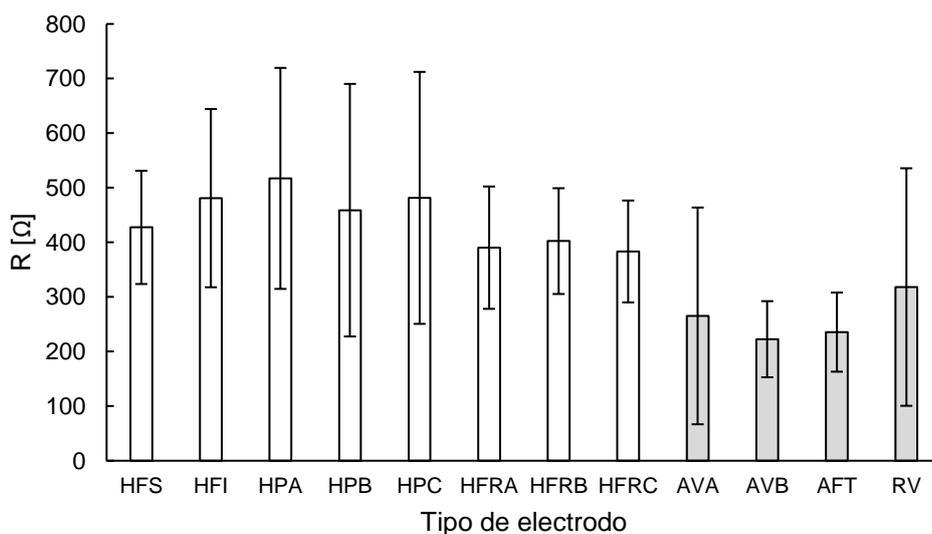


Figura 9. Valores de resistencia de una disolución de FcMeOH $C=0.26$ mmol/L en presencia de LiClO_4 , $C=0.1$ mol/L, como electrolito soporte, utilizando oro (blanco) y GC (gris) como WE.

La gran amplitud de las barras de error en las gráficas presentadas es reflejo de la influencia que tiene la distribución de los electrodos en el arreglo de celda. Resulta complicado realizar arreglos de celda que sean exactamente iguales entre una y otra jornada de trabajo, máxime cuando se evalúan ER con diferentes dimensiones y geometrías que obligan a alternar entre un CE de espiral y uno de barra; sin embargo, los datos presentados de resistencia no varían más allá de 200Ω y pueden considerarse como variaciones típicas.

Tras ejecutar electrólisis del ferrocenometanol por CV, se llevó a cabo un ajuste lineal con los valores de intensidad de corriente de pico (obtenidos de los voltamperogramas cíclicos de la Figura 6A), i_p , con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, $v^{1/2}$, de cada ensayo. Este ajuste es útil para determinar un comportamiento que esté regido únicamente por difusión, según la ecuación de Randles-Ševčík (Ecuación 8). De las pendientes de las correlaciones lineales resultantes se determinaron los coeficientes de difusión de la dupla redox FcMeOH^{+/0}. En la Figura 10 se presentan los ajustes lineales característicos de esta electrólisis. Obsérvese que las rectas presentan un plano de simetría con respecto al eje de las abscisas, por lo que las pendientes de cada ajuste lineal son comparables. En consecuencia, se puede argumentar que los coeficientes de difusión del reductor y del oxidante son, en términos de orden de magnitud, iguales y que el proceso está regido por un régimen de difusión pura.

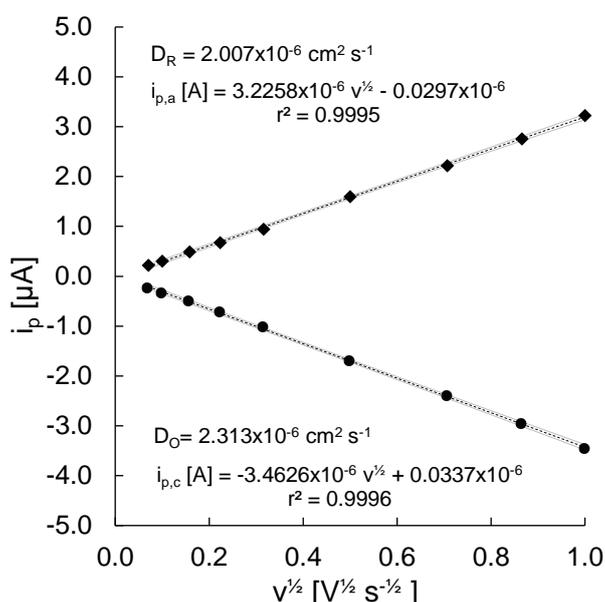


Figura 10. Dependencia de las corrientes de pico de la electrólisis del par FcMeOH^{+/0} con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, a partir de los valores registrados con el electrodo HFS.

Recordando que el equilibrio presentado en la Ecuación 10 ocurre en la superficie del WE, la constante que describe dicho fenómeno recibe el nombre de constante aparente heterogénea de transferencia electrónica, k' . Esta constante fue calculada utilizando el método propuesto por Lavagnini *et al.*¹³, en el que k' corresponde a la pendiente de la recta formada al graficar el parámetro Ψ (definido en la Ecuación 12) en función del producto $(\pi D n F / RT)^{1/2}$.

$$\Psi = \begin{cases} \frac{-0.6288 + 0.0021 \Delta E_p n}{1 - 0.017 \Delta E_p n}, & \Delta E_p < 0.2 \text{ V} \\ 2.18 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\frac{\alpha^2 F}{RT}\right) \Delta E_p n \right], & \Delta E_p > 0.2 \text{ V} \end{cases} \quad \text{Ecuación 12.}$$

Donde ΔE_p corresponde al valor absoluto de la diferencia de picos, $|E_{p,a} - E_{p,c}|$, y α corresponde al coeficiente de transferencia de carga, cuyo valor para los cálculos realizados se supuso en 0.5 tras la evidencia de la aparente reversibilidad del sistema al observar los registros de la Figura 6A.

Con la intención de dar una valoración temprana sobre la reversibilidad del sistema, se propuso la construcción del gráfico de Ψ vs. $\Delta E_p \times n$, de manera que comportamientos semejantes al de una parábola se asocian a sistemas reversibles y tendencias lineales de Ψ vs. $(\pi DnF/RT)^{1/2}$ se asocian a sistemas irreversibles². En la Figura 11 se presentan ejemplos de los gráficos construidos de Ψ vs. $(\pi DnF/RT)^{1/2}$ y de Ψ vs. $\Delta E_p \times n$.

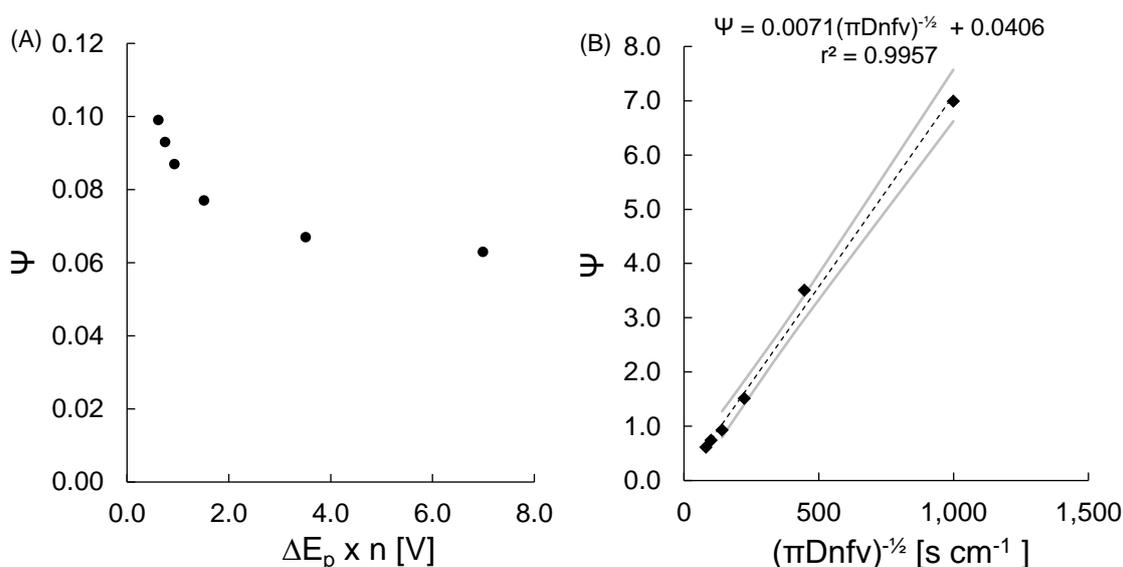


Figura 11. (A) Parámetro Ψ en función de $\Delta E_p \times n$. (B) Determinación de k' del sistema FcMeOH⁺⁰, donde $f = F/RT$. Ambos gráficos se construyeron con datos experimentales obtenidos con el electrodo tipo HPA.

La información recopilada de los coeficientes de difusión determinados mediante la ecuación de Randles-Ševčík y de la constante aparente de transferencia electrónica con los valores obtenidos de las mediciones hechas con cada electrodo en el periodo de tiempo establecido se resume en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos del par redox FcMeOH^{+ / 0} determinados con datos experimentales obtenidos mediante CV con los diferentes electrodos de referencia.

Tipo de electrodo	D _O [10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹]	D _R [10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹]	D _R /D _O	k' [10 ⁻² cm s ⁻¹]
HFS	2.194 ± 0.102	2.582 ± 0.123	0.85	5.400 ± 4.074
HFI	1.409 ± 0.045	2.418 ± 0.069	1.72	8.118 ± 3.549
HPA	1.727 ± 0.080	2.229 ± 0.069	1.29	4.091 ± 4.963
HPB	1.340 ± 0.036	2.450 ± 0.106	1.83	3.851 ± 1.819
HPC	1.220 ± 0.033	2.634 ± 0.120	2.16	0.538 ± 0.228
HFRA	1.357 ± 0.038	2.125 ± 0.057	1.57	2.243 ± 3.839
HFRB	1.847 ± 0.026	2.389 ± 0.047	1.29	0.788 ± 0.611
HFRC	2.862 ± 0.058	4.281 ± 0.080	1.50	1.675 ± 2.583
AVA	2.652 ± 0.020	4.198 ± 0.060	1.58	4.329 ± 0.905
AVB	2.836 ± 0.019	3.888 ± 0.067	1.37	-
AFT	1.539 ± 2.100	2.983 ± 0.061	1.94	-
RV	2.925 ± 0.021	4.113 ± 0.052	1.41	0.780 ± 0.087

Los parámetros no obtenidos se marcan con un guion “-”.

De acuerdo con los coeficientes de difusión y el criterio presentado en la Ecuación 9, el sistema de referencia se comportó de manera reversible. Idealmente los coeficientes deberían presentar una proporción 1:1 y ser similares para todo el conjunto de electrodos; sin embargo, la desproporción ilustrada en la Figura 12 indica que hubo una aparente adsorción de ferrocenometanol sobre la superficie del WE. Además de esto, es posible que el uso de la celda sin control de temperatura haya influido en la viscosidad de la disolución y en consecuencia en la difusión del par FcMeOH^{+ / 0}. Finalmente, se piensa que las condiciones en las que cada electrodo se encontraba también tuvieron influencia. Ejemplo de esto son los coeficientes calculados con información de los electrodos HPA, B y C, pues aun cuando son del mismo modelo y tienen la misma interfase, sus coeficientes fueron distintos y el error calculado alude a que la información registrada con los electrodos fue consistente entre evaluaciones

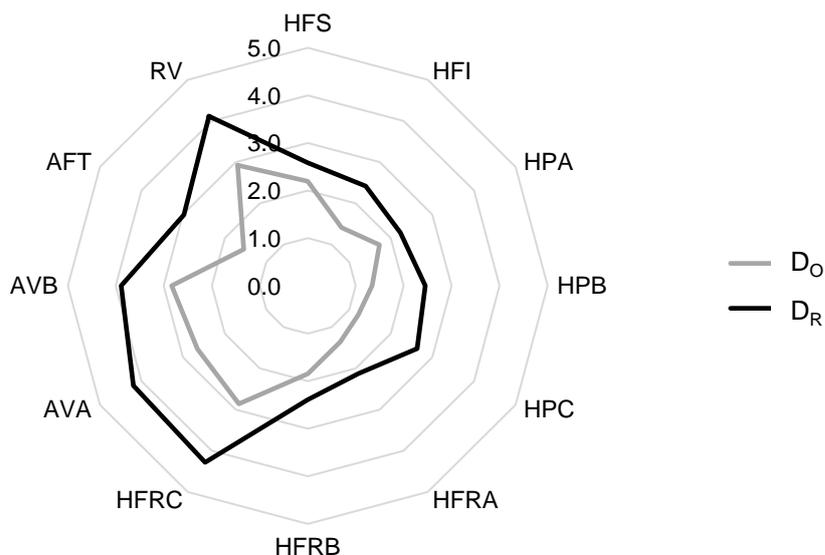


Figura 12. Coeficientes de difusión, $[10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}]$, calculados con la información obtenida con cada electrodo evaluado. En rojo del oxidante y en azul del reductor.

De igual manera, llevar a cabo la evaluación sin imponer un valor de temperatura también influyó en los valores de la constante heterogénea (Figura 13). Además de esto, es posible atribuir las diferencias observadas a que la diferencia de picos de los voltamperogramas entre evaluaciones fue lo suficientemente distinta como para influir en el cálculo de las constantes. Esto pudo deberse al uso de un potenciostato conectado a una línea de corriente convencional y no a una tierra física, ocasionando una sobrecompensación de la resistencia de la disolución y afectando así las mediciones de potencial. Lo anterior fue notorio con los electrodos AVA y RV, pues únicamente se obtuvieron valores de constante heterogénea cuando no se compensó la resistencia. Con los electrodos AFT y AVB no fue posible determinar la constante puesto que, además del efecto de la compensación de la resistencia, se sospecha que la transferencia de carga de la reacción responsable del potencial de los RE a base de plata es un proceso de cinética rápida, por lo cual se requiere de velocidades de barrido más altas que no pudieron ser alcanzadas con el equipo empleado.

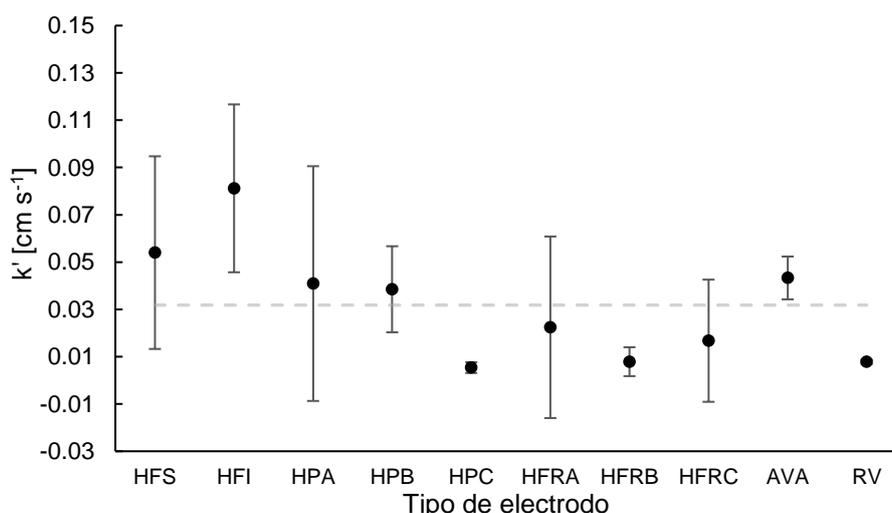


Figura 13. Constante condicional heterogénea calculada con información obtenida de la evaluación de cada ER. La línea punteada corresponde al valor promedio.

Tomando en cuenta la constante heterogénea y el parámetro adimensional Λ definido en la Ecuación 13, Matsuda y Ayabe proponen los criterios de reversibilidad indicados en la Tabla 4³.

$$\Lambda = \frac{k_0}{(D_0^{1-\alpha} D_R^\alpha n f v)^{1/2}} \text{ con } f = \frac{F}{RT} \quad \text{Ecuación 13.}$$

Tabla 4. Criterios de reversibilidad propuestos por Matsuda y Ayabe.

Reversibilidad	Λ	k_0
Reversible	$\Lambda \geq 15$	$k_0 \geq 0.3 v^{1/2}$
Cuasirreversible	$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$	$0.3 v^{1/2} \geq k_0 \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$
Irreversible	$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$	$k_0 \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$

Con base en esto, se considera que el sistema se comporta como cuasirreversible con una tendencia hacia la reversibilidad total a velocidades de barrido bajas. En la Figura 14 se muestra un ejemplo que ilustra la clasificación anteriormente mencionada y que presenta el comportamiento típico del sistema que se observó con todos los electrodos evaluados. Las líneas punteadas corresponden a los límites establecidos.

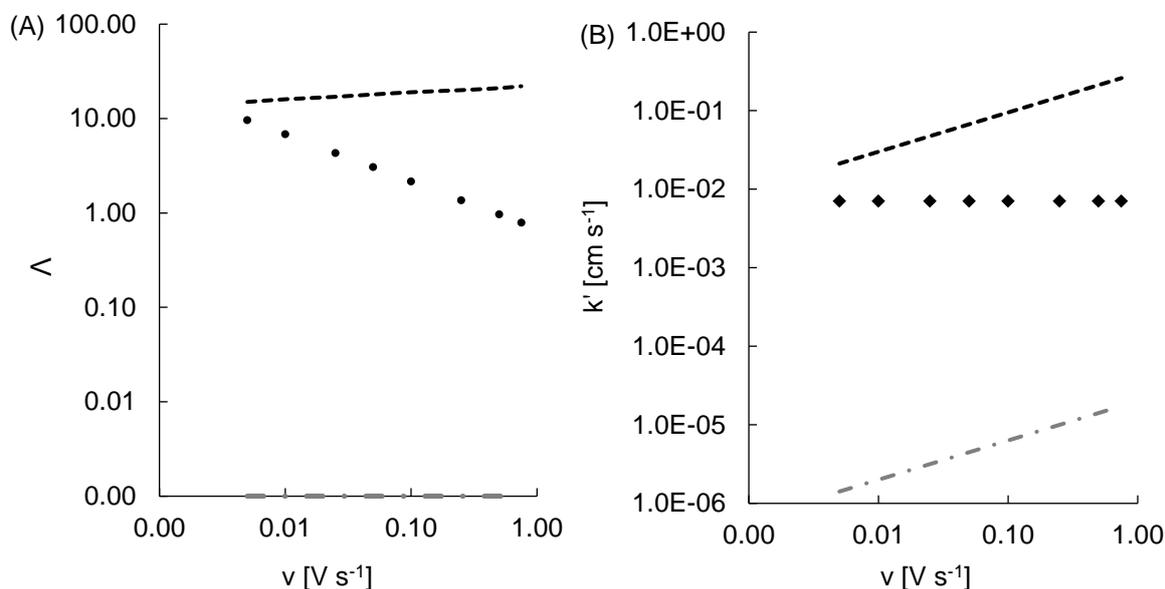


Figura 14. Reversibilidad del sistema FcMeOH⁺⁰, determinada con los parámetros Λ y k' calculados con datos obtenidos con el electrodo HPA. La línea negra corresponde al límite por encima del cual el sistema es reversible y la línea gris al límite por debajo del cual el sistema es irreversible.

Por otro lado, Nicholson y Shain¹² establecieron un criterio basado en el cociente de intensidades de pico ($i_{p,c}/i_{p,a}$) para determinar el mecanismo que sigue una electroreducción, el cual se muestra en la Figura 15A.

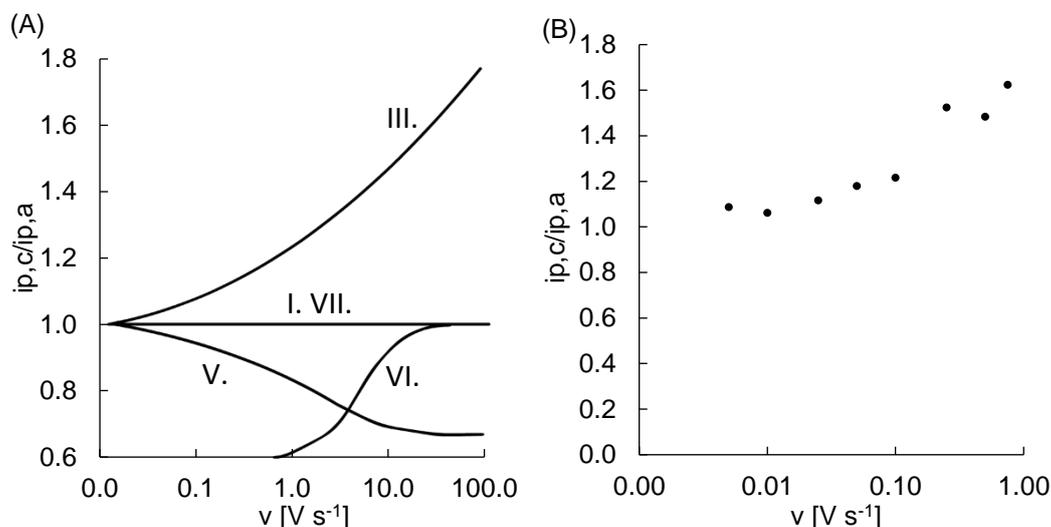
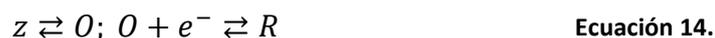


Figura 15. Proporción de la corriente catódica con respecto a la anódica como función de la velocidad de barrido. (A) Clasificación de mecanismos de reacción. (B) Perfil del cociente calculado con datos de corriente y velocidad de barrido, obtenidos con el electrodo HPA.

Se observó que la electroreducción del ferrocenometanol presentó un mecanismo tipo III, lo que indica que la especie oxidante "O", $FcMeOH^+$, participó en un equilibrio colateral con una especie "z" antes de reducirse como se muestra en la Ecuación 14. Esto implica que la cantidad de materia disponible para reducir depende del equilibrio colateral, lo que explica que los coeficientes de difusión de la especie oxidante hayan sido menores que los del reductor.



La presencia de este equilibrio se manifestó en los voltamperogramas cíclicos como asimetría en los picos, siendo el catódico más pequeño que el anódico. En los voltamperogramas ubicados en el Anexo C: voltamperogramas cíclicos de la electrólisis de $FcMeOH$, se puede observar, en algunos casos más notoriamente que en otros.

Evaluación de electrodos de referencia

En la Figura 16 se muestra la respuesta del potencial de semicelda de cada electrodo tras realizar la evaluación durante un tiempo promedio de 3523 horas, con el par $\text{FcMeOH}^{+/0}$ como estándar de referencia.

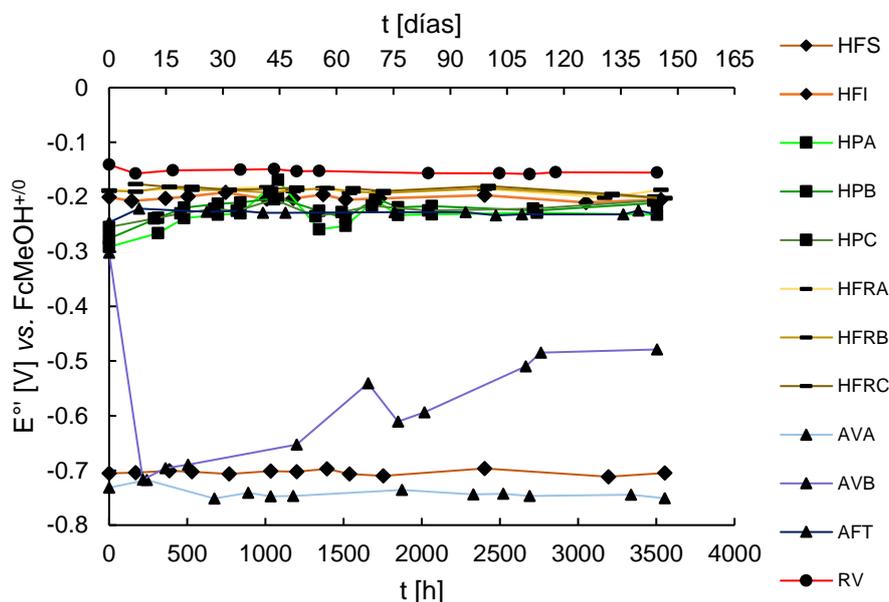


Figura 16. Variación del potencial de semicelda vs. $\text{FcMeOH}^{+/0}$ de cada RE a lo largo de un tiempo promedio de 3523 horas.

Los potenciales se determinaron como el promedio de los potenciales de pico, considerando que $D_O \approx D_R$, de acuerdo con la Ecuación 15.

$$E_{1/2} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}} \quad \text{Ecuación 15.}$$

En la mayoría de los casos el potencial de semicelda se mantuvo prácticamente constante. La información obtenida al finalizar el periodo de tiempo de evaluación se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores de potencial de los electrodos y sus respectivas derivas.

Tipo de electrodo	$E_{\frac{1}{2}}$ [V] vs. FcMeOH ⁺⁰	$E_{\frac{1}{2}}$ [V] vs. NHE	Deriva del potencial [$\mu\text{V h}^{-1}$]
HFS	-0.704 ± 0.002	-0.214 ± 0.002	4.238
HFI	-0.202 ± 0.002	0.288 ± 0.002	5.244
HPA	-0.236 ± 0.016	0.254 ± 0.016	34.879
HPB	-0.223 ± 0.014	0.267 ± 0.014	21.273
HPC	-0.226 ± 0.008	0.264 ± 0.008	14.483
HFRA	-0.189 ± 0.002	0.301 ± 0.002	5.375
HFRB	-0.189 ± 0.002	0.301 ± 0.002	6.003
HFRC	-0.186 ± 0.002	0.304 ± 0.002	7.320
AVA	-0.741 ± 0.002	-0.252 ± 0.002	9.535
AVB	-0.570 ± 0.003	-0.080 ± 0.003	118.450
AFT	-0.230 ± 0.001	0.260 ± 0.001	7.178
RV	-0.153 ± 0.002	0.337 ± 0.002	4.887

En la Figura 17 se ilustra la homogeneidad en el potencial que se registró de acuerdo con el tipo de electrodo, de manera que los electrodos de mercurio presentaron un potencial similar unos con otros, mientras que en los de plata se obtuvieron resultados diferentes.

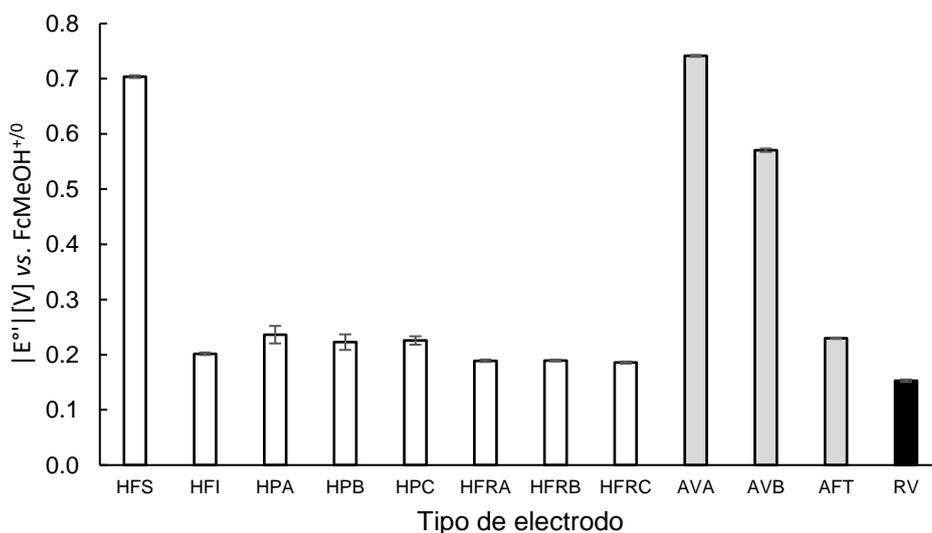


Figura 17. Histograma del $|E^{\circ}|$ vs. FcMeOH⁺⁰ de cada RE evaluado. Barras blancas corresponden a RE a base de mercurio, grises a RE a base de plata y en color negro a RE a base de cobre.

Potencial de unión líquida

Las diferentes uniones líquidas que se presentaron en los sistemas bajo estudio se esquematizan^{3,6} en la Figura 18.

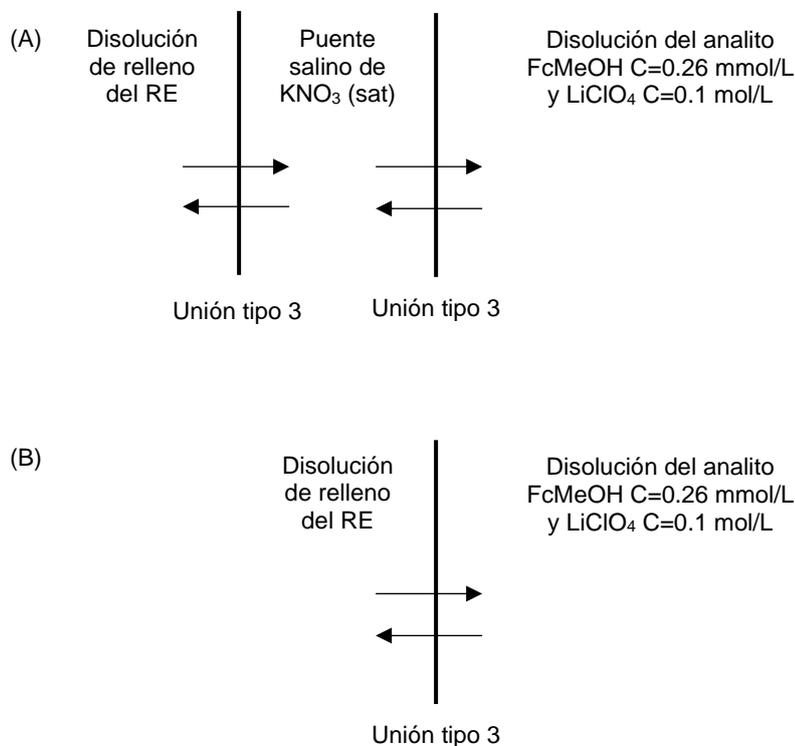


Figura 18. Representación esquemática de las uniones líquidas formadas en el montaje de la evaluación de los RE, puestos en contacto con la disolución de FcMeOH mediante: (A) un puente salino de KNO₃ (sat) y (B) de manera directa. Las flechas hacen referencia a la transferencia de iones de cada disolución entre los compartimentos a causa del gradiente de concentraciones.

Las uniones líquidas de tipo 3 corresponden a la unión de dos disoluciones a diferente concentración de diferentes electrolitos que no comparten iones en común³. El arreglo mostrado en la Figura 18A describe el montaje que se utilizó para la evaluación de los RE a base de plata y cobre y el mostrado en la Figura 18B corresponde al utilizado para evaluar los RE a base de mercurio.

El potencial de uniones líquidas de este tipo se puede calcular a partir de la ecuación de Henderson (Ecuación 16):

$$E_j = \frac{\sum_i \frac{|z_i|u_i}{z_i} [C_0(\beta) - C_0(\alpha)]}{\sum_i |z_i|u_i [C_0(\beta) - C_0(\alpha)]} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i |z_i|u_i C_0(\alpha)}{\sum_i |z_i|u_i C_0(\beta)} \quad \text{Ecuación 16.}$$

Donde z_i y u_i son la carga y movilidad de una especie i , respectivamente, y C_0 es su concentración, bajo el esquema de una unión descrita en la Figura 19.

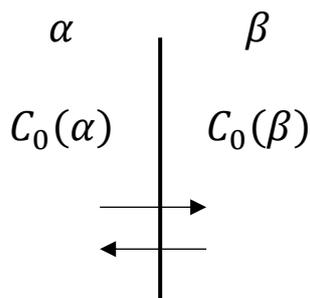


Figura 19. Esquema general de la unión líquida formada entre dos disoluciones α y β . Las flechas hacen referencia a la transferencia de iones de cada disolución entre los compartimentos a causa del gradiente de concentraciones.

Tras evaluar la ecuación de Henderson con la información correspondiente (ver Anexo A: información termodinámica), los potenciales calculados de cada unión líquida se resumen en la Tabla 6. Es importante mencionar que se consideró únicamente a la especie LiClO_4 como componente de la disolución del analito y que la ecuación de Henderson no considera la influencia del elemento físico que separa a las disoluciones, por lo que la aproximación presenta limitaciones.

Tabla 6. Potenciales de unión líquida vs. NHE aproximados de las interfases formadas entre los RE, un puente salino y la disolución de FcMeOH .

Interfase	E_j [mV]
RE tipo $\text{H}^\ddagger \text{LiClO}_4$	1.919
RE tipo $\text{A}^\S \text{KNO}_3 \text{LiClO}_4$	1.077
RE tipo $\text{RV} \text{KNO}_3 \text{LiClO}_4$	-0.866

‡ RE a base de mercurio.

§ RE a base de plata (revisar Tabla 2).

Esto permite hacer correcciones al potencial de los RE (Tabla 7) de acuerdo con la Ecuación 5:

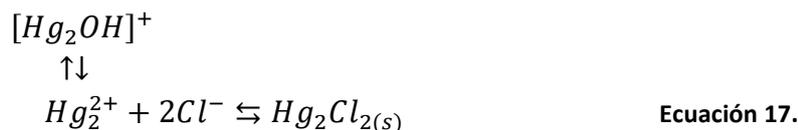
Tabla 7. Valores de potencial vs. NHE de los electrodos, corregidos por el potencial de unión líquida.

Tipo de electrodo	$E_{1/2}$ [V]	$E_{1/2}$ [V] corregido
HFS	-0.214 ± 0.002	-0.212 ± 0.002
HFI	0.288 ± 0.002	0.286 ± 0.002
HPA	0.254 ± 0.016	0.252 ± 0.016
HPB	0.267 ± 0.014	0.265 ± 0.014
HPC	0.264 ± 0.008	0.261 ± 0.008
HFRA	0.301 ± 0.002	0.299 ± 0.002
HFRB	0.301 ± 0.002	0.299 ± 0.002
HFRC	0.304 ± 0.002	0.302 ± 0.002
AVA	-0.252 ± 0.002	-0.253 ± 0.002
AVB	-0.080 ± 0.003	-0.079 ± 0.003
AFT	0.260 ± 0.001	0.259 ± 0.001
RV	0.337 ± 0.002	0.336 ± 0.002

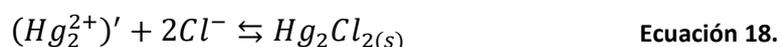
Electrodos a base de la interfase concomitante $Hg^0/Hg_2Cl_{2(s)}$

A continuación, se presenta la construcción de una superficie de $pe = f(pH, pHg')$ que permite predecir los valores de $pe^{14,15}$ vinculados al potencial que los electrodos de mercurio pueden presentar a diferentes condiciones de amortiguamiento. Los valores de las constantes utilizadas se encuentran en el Anexo A: información termodinámica.

En disolución acuosa y en presencia de cloruros, el mercurio(II) puede presentar la especiación descrita por el esquema de reacción mostrado en la Ecuación 17.



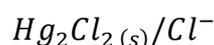
Bajo estas condiciones, la reacción responsable del potencial de un electrodo con interfase $Hg^0/Hg_2Cl_{2(s)}$ queda descrita en la Ecuación 18.



Transportando la ecuación de Nernst del electrodo a términos del modelo de pe , con una temperatura de 20°C (temperatura de trabajo promedio) y recordando que en el equilibrio redox responsable del potencial se intercambian 2 electrones, se obtiene la siguiente expresión deducida¹⁵ en la Ecuación 19.

$$\begin{aligned} \Delta E &= E^\circ(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg^0) + \frac{0.0582 V}{2} \log\left(\frac{1}{[Cl^-]^2}\right) \\ \left(\frac{2}{0.0582 V}\right) \Delta E &= \left(\frac{2}{0.0582 V}\right) E^\circ(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg^0) + \log\left(\frac{1}{[Cl^-]^2}\right) \\ pe &= \frac{pK_r''(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg^0)}{2} + \log\left(\frac{1}{[Cl^-]}\right) \end{aligned} \quad \text{Ecuación 19.}$$

Considerando el siguiente sistema:



El balance de materia a partir de la concentración analítica¹⁶, C_0 , como fuente de Cl en el medio, incorporando el precipitado^{1,17} de $Hg_2Cl_{2(s)}$, es el indicado en la Ecuación 20.

$$2C_0 10^{pK_{ps}-pHg'} [Cl^-]^2 + [Cl^-] = C_0 \quad \text{Ecuación 20.}$$

Para calcular $[Cl^-]$, el balance se iguala a 0 en la Ecuación 21.

$$2C_0 10^{pK_{ps}-pHg'} [Cl^-]^2 + [Cl^-] - C_0 = 0 \quad \text{Ecuación 21.}$$

Así, se tiene una ecuación de segundo grado del tipo $ax^2 + bx + c = 0$ cuyos coeficientes corresponden a las variables indicadas en la Ecuación 22.

$$\begin{aligned} a &= 2 C_0 10^{pK_{ps} - pHg'} \\ b &= 1 \\ c &= -C_0 \end{aligned} \quad \text{Ecuación 22.}$$

Para tomar en cuenta la influencia del pH se sugiere plantear un balance de materia condicional que considere la especiación química del mercurio(I).

$$\begin{aligned} [Hg_2^{2+}]' &= [Hg_2^{2+}] + [[Hg_2OH]^+] \\ [Hg_2^{2+}]' &= [Hg_2^{2+}] + \beta_1^{Hg|OH} [Hg_2^{2+}] [OH^-] \\ [Hg_2^{2+}]' &= [Hg_2^{2+}] \left(1 + 10^{\log \beta_1^{Hg|OH} - pOH} \right) \\ [Hg_2^{2+}]' &= [Hg_2^{2+}] \alpha_{Hg(OH)} \\ [Hg_2^{2+}] &= \frac{[Hg_2^{2+}]'}{\alpha_{Hg(OH)}} \end{aligned} \quad \text{Ecuación 23.}$$

Al alimentar la Ecuación 19 con los valores de $[Cl^-]$ obtenidos de resolver la ecuación cuadrática se obtiene una superficie que muestra la dependencia del pe con el pH y el pHg' , como se muestra en la Figura 20. La representación gráfica tiene importantes repercusiones, pues presenta un diagrama de Pourbaix del par redox en tres dimensiones bajo condiciones de amortiguamiento múltiple¹⁸, ya que la repuesta del pe es directamente proporcional al potencial de semicelda del arreglo en estudio.

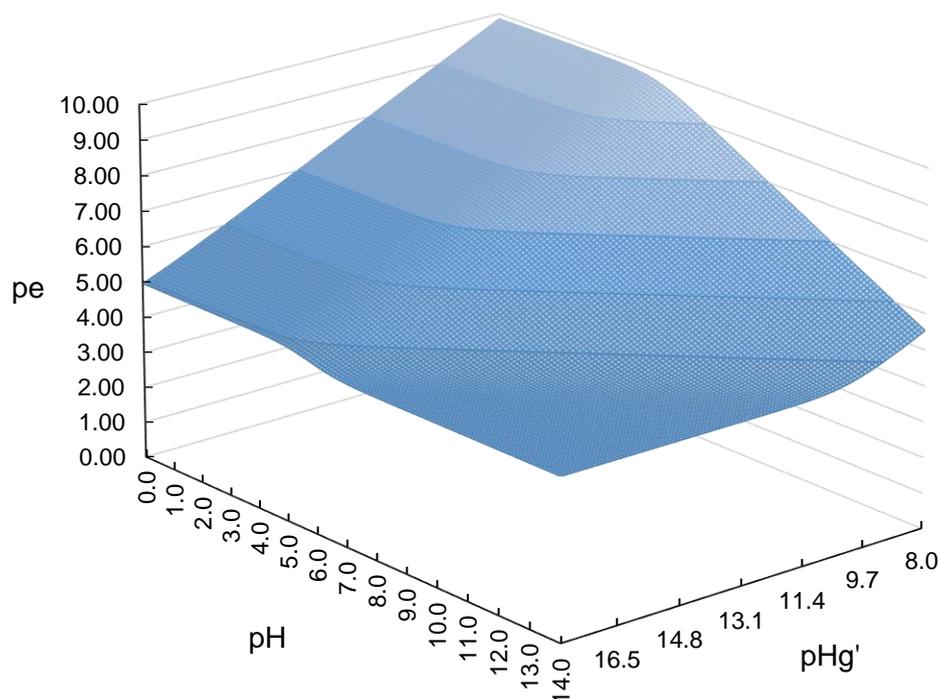


Figura 20. Dependencia del pe de los RE a base de mercurio con los niveles de acidez y con la cantidad de mercurio en trazas.

Tomando el electrodo HPA como ejemplo:

Con una tira reactiva se estimó que el pH de la disolución en el interior del electrodo fue de 7 después del periodo completo de evaluación. Al interpolar este valor de pH y el de pe correspondiente para su potencial experimental (0.252 V vs. NHE) en la superficie construida en la Figura 20, se encontró un valor aproximado de pHg' de 8.6, el cual es lo suficientemente alto como para considerar despreciable la concentración de mercurio en el interior de la cámara, por lo que la superficie es coherente con la composición del electrodo y éste brindó una respuesta esperada.

El ejercicio anterior se llevó a cabo para los demás electrodos y se encontraron resultados equivalentes, con excepción del electrodo HFS, en el cual el compartimento separador entre Hg^0 y calomel en su interior presentaba fracturas y no poseía el aspecto comúnmente observado, por lo que se asume que el potencial que se registró está asociado a un equilibrio distinto al de la interfase correspondiente.

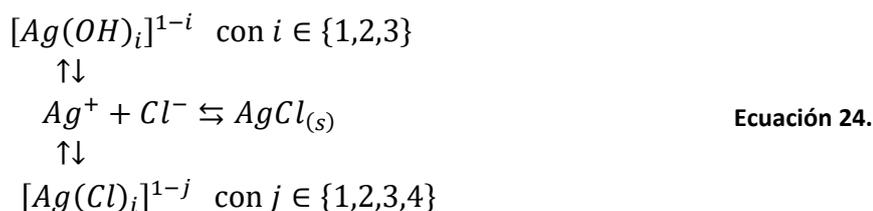
Por otro lado, de acuerdo con la información en la Tabla 5, los potenciales de los electrodos con punta de platino presentaron el error más alto y sus derivas indican que son menos estables en comparación con el resto de los electrodos.

A pesar de que el electrodo HFS no estaba en las condiciones adecuadas, presentó la deriva más baja de todo el conjunto.

Electrodos a base de la interfase concomitante $Ag^0|AgCl_{(s)}|$

Para los electrodos de plata, el análisis se hace de manera análoga al de los electrodos de mercurio. La construcción de la superficie $pe = f(pH, pAg')$ se presenta a continuación. Los valores de las constantes utilizadas se encuentran en el Anexo A: información termodinámica.

En disolución acuosa y en presencia de cloruros, la plata(I) puede presentar la especiación descrita por el esquema de reacción mostrado en la Ecuación 24.



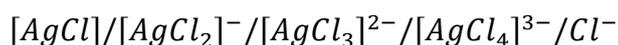
Bajo estas condiciones, la reacción responsable del potencial de un electrodo con interfase $Ag^0|AgCl_{(s)}$ queda descrita en la Ecuación 25.



Transcribiendo la ecuación de Nernst del electrodo a términos de pe , con una temperatura de trabajo de 20°C y recordando que se intercambia 1 electrón, se obtiene el desarrollo mostrado en la Ecuación 26.

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= E^\circ(AgCl_{(s)}/Ag^0) + 0.0582 V \log\left(\frac{1}{[Cl^-]}\right) \\
 \left(\frac{1}{0.0582 V}\right) \Delta E &= \left(\frac{1}{0.0582 V}\right) E^\circ(AgCl_{(s)}/Ag^0) + \log\left(\frac{1}{[Cl^-]}\right) \\
 pe &= pK_r''(Ag^0/AgCl_{(s)}) + \log\left(\frac{1}{[Cl^-]}\right)
 \end{aligned}
 \qquad \text{Ecuación 26.}$$

Obsérvese que se considera a la plata como partícula intercambiada y no al cloruro, como comúnmente se presenta para polisistemas presentados en términos de sus disociaciones sucesivas.



El balance de materia a partir de C_0 como fuente de Cl^- en el medio, incorporando el precipitado de $AgCl_{(s)}$, es el presentado en la Ecuación 27.

$$4[AgCl_4]^{3-} + 3[AgCl_3]^{2-} + 2[AgCl_2]^- + [AgCl] + C_0 10^{pK_{ps}-pAg'} [Cl^-] + [Cl^-] = C_0$$

Ecuación 27.

Para calcular $[Cl^-]$ se plantea la siguiente ecuación cuártica en la Ecuación 28.

$$a[Cl^-]^4 + b[Cl^-]^3 + c[Cl^-]^2 + d[Cl^-] + e = 0 \quad \text{Ecuación 28.}$$

Cuyos coeficientes corresponden a las variables indicadas en la Ecuación 29..

$$a = 4 \beta_4^{Ag|Cl} [Ag^+] = 4 10^{\log \beta_4^{Ag|Cl} - pAg'}$$

$$b = 3 \beta_3^{Ag|Cl} [Ag^+] = 3 10^{\log \beta_3^{Ag|Cl} - pAg'}$$

$$c = 2 \beta_2^{Ag|Cl} [Ag^+] = 2 10^{\log \beta_2^{Ag|Cl} - pAg'}$$

$$d = \beta_1^{Ag|Cl} [Ag^+] + \frac{C_0 [Ag]}{K_{ps}} + 1 = 1 + 10^{\log \beta_1^{Ag|Cl} - pAg} + C_0 10^{pK_{ps} - pAg'}$$

$$e = -C_0 \quad \text{Ecuación 29.}$$

Para considerar la influencia del pH y el precipitado $AgOH_{(s)}$ se plantea el siguiente balance de materia condicional (Ecuación 30).

$$[Ag^+]' = [Ag^+] + [AgOH] + [Ag(OH)_2^-] + [Ag(OH)_3^{2-}] + C_0 10^{pK_{ps} - pOH}$$

$$[Ag^+]' = [Ag^+] \bar{\alpha}_{Ag(OH)}$$

$$[Ag^+] = \frac{[Ag^+]'}{\bar{\alpha}_{Ag(OH)}} \quad \text{Ecuación 30.}$$

Al evaluar en la Ecuación 26 los valores de $[Cl^-]$ obtenidos de resolver la ecuación de cuarto grado se obtiene una superficie que ilustra la dependencia del pe con el pH y el pAg' como se muestra en la Figura 21 y que corresponde a un diagrama de Pourbaix en 3D para condiciones de amortiguamiento múltiple¹⁸.

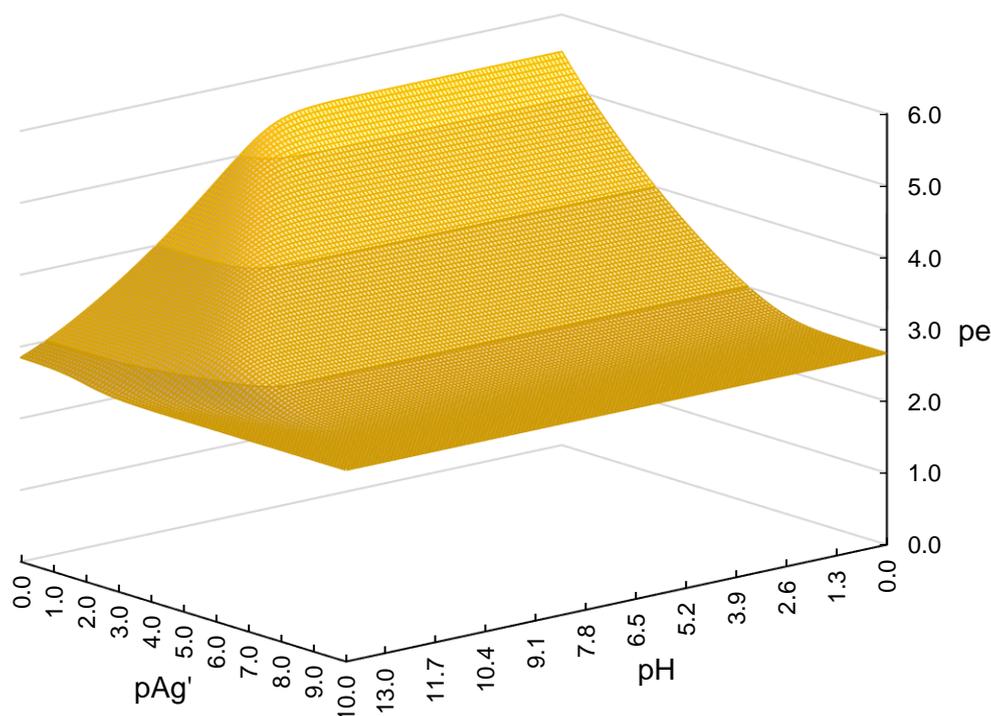


Figura 21. Dependencia del pe de los RE a base de plata con los niveles de acidez y con la cantidad de plata en trazas.

Para este conjunto de electrodos no fue posible tomar una muestra de la disolución del interior, ya que abrirlos alteraría el estado de equilibrio que dio resultado a la caracterización realizada.

El potencial del electrodo AFT fue de 0.259 V vs. NHE, el cual es comparable con lo reportado. Su respectivo valor de pe (4.450) se ubicó en la superficie de la Figura 21 en un valor de $pAg' \approx 2$, lo que lleva a suponer que la disolución de KCl presenta un valor de pH en el que es viable la formación de hidroxocomplejos del tipo $[Ag(OH)_i]^{1-i}$, donde $i \in \{1, 2, 3\}$.

El electrodo AVA presentó un potencial de -0.251 V vs. NHE, el cual fue considerablemente distinto a lo reportado y a lo que es posible predecir con la superficie. Se abre la hipótesis de la contaminación de la disolución de KCl con estaño debido al contacto con la soldadura utilizada para fijar el alambre y el plug de bronce. Bajo esta idea es viable la existencia del equilibrio presentado en la Ecuación 31.



Se encontró que el potencial estándar del par Sn^{2+}/Sn^0 es $E^0 = -0.136$ V vs. NHE^{5,19}. Al evaluar una concentración de Sn^{2+} de 10^{-4} M en la ecuación de Nernst correspondiente a la reacción anterior (Ecuación 32) se tiene un potencial de -0.252 V vs. NHE.

A pesar de que este resultado se ajusta al valor experimental y de que existen constantes reportadas de complejos de estaño tanto con cloruro como con hidróxido^{5,20} que pueden dar respuesta a la presencia de estaño solubilizado mediante algún mecanismo en el escenario supuesto, el potencial que se obtuvo experimentalmente sería resultado de dos procesos. El primero corresponde a la contaminación por la soldadura de estaño; y el segundo a la presencia de la interfase $Ag^0|AgCl_{(s)}$, por lo que este ejercicio debe considerarse únicamente como una aproximación.

$$\Delta E = E^\circ(Sn^{2+}/Sn^0) + \frac{RT \ln(10)}{2F} \log([Sn^{2+}]) \quad \text{Ecuación 32.}$$

El electrodo AVB presentó un potencial distinto en cada evaluación realizada con tendencia hacia valores cada vez más oxidantes. Se espera que el electrodo eventualmente alcance una especiación química en su cámara interior tal que le confiera un potencial constante y estable.

En términos de deriva, y exceptuando el electrodo AVB, con los electrodos de cloruro de plata se obtuvieron resultados similares a los obtenidos con los electrodos a base de mercurio con unión de fritas; mientras que estos últimos presentaron un mejor desempeño en comparación con los electrodos con unión de platino fundido sobre vidrio.

Electrodo a base de la interfase concomitante $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||$

El valor de pH impuesto al acidificar la disolución de CuSO_4 tiene como objetivo evitar la formación de los hidroxocomplejos del tipo $[\text{Cu}(\text{OH})_i]^{2-i}$ donde $i \in \{1, 2, 3, 4\}$, de acuerdo con el diagrama en la Figura 22 (ver Anexo A: información termodinámica).

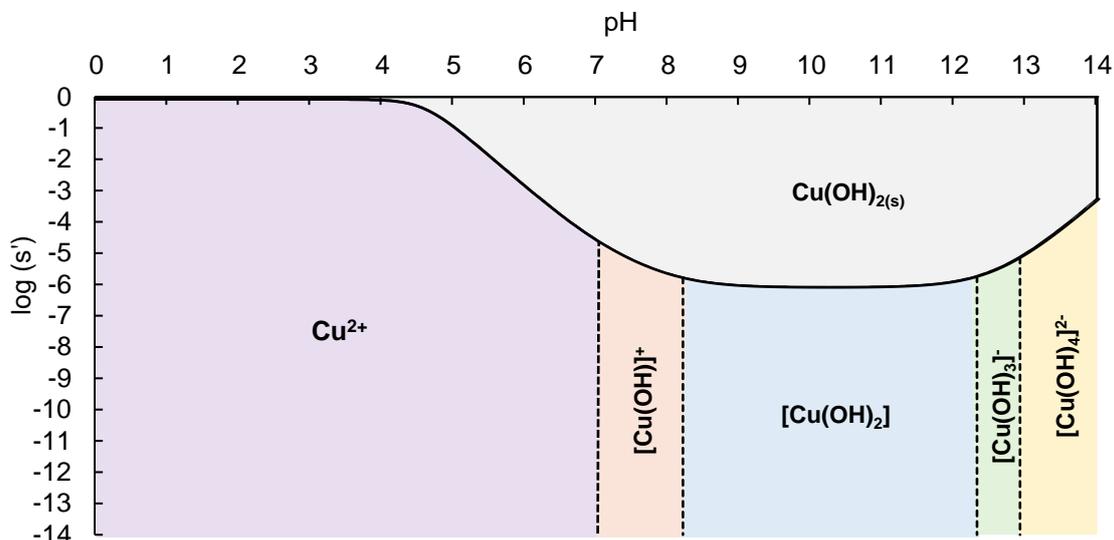


Figura 22. Diagrama de solubilidad de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$, construido a una concentración de 0.83 mol L^{-1} , correspondiente a la solubilidad del CuSO_4 .

El OCP de una disolución de KNO_3 de concentración 0.83 mol L^{-1} tuvo un valor promedio de $E = -0.087 \text{ V vs. Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||$ (Figura 23A) cuando se empleó un WE de Pt^0 . Partiendo de este valor, se realizó un barrido anódico y luego uno catódico a la disolución mediante LSV para limitar que su ventana electroactiva. Se encontró un intervalo de $-0.698 \leq \Delta E [\text{V vs. Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||] \leq 0.032$ (Figura 23B).

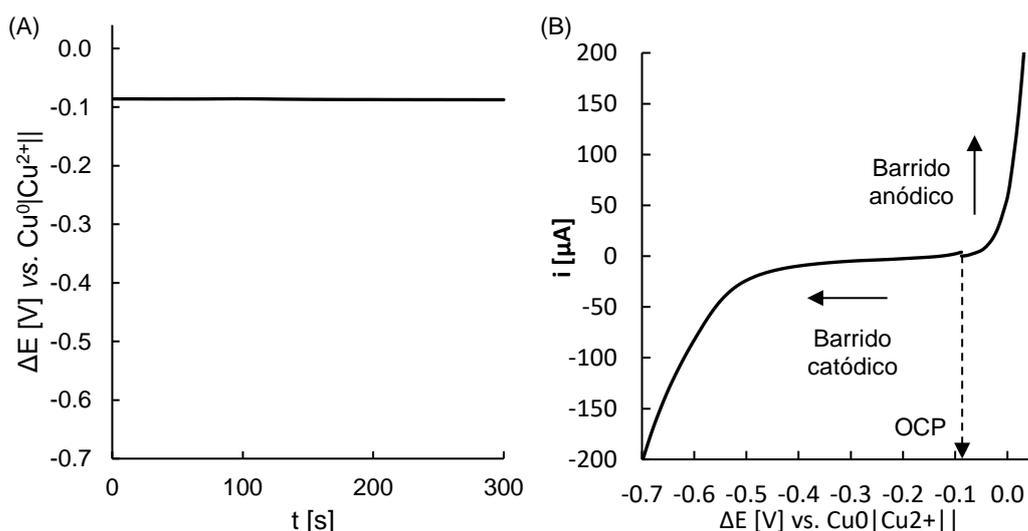


Figura 23. (A) Potencial de circuito abierto, $\text{OCP} = -0.087 \text{ V vs. Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||$, evaluado durante un tiempo $t = 300 \text{ s}$ y (B) dominio de electroactividad, $-0.698 \leq \Delta E [\text{V vs. Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||] \leq 0.032$, ambos para una disolución de KNO_3 $C = 0.83 \text{ mol L}^{-1}$.

Esta información es relevante, pues haciendo uso de ella se construyó la función apuntador de pe presentada en la Figura 24 (revisar Anexo B: construcción de la función apuntador de pe). El valor de potencial estimado con el apuntador fue de $E = 0.350$ V vs. NHE; mientras que, experimentalmente, el potencial del electrodo RV vs. NHE fue de 0.336 V.

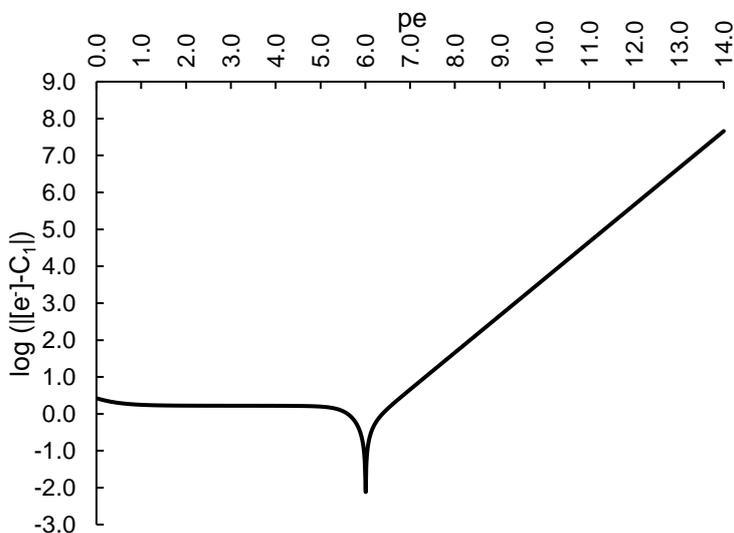


Figura 24. Función apuntador, $\log([e^-]-C_1)$ vs. pe , para un electrodo con interfase $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}|$ con una disolución de CuSO_4 saturado con un valor de $\text{pH}=0$.

La función apuntador se construyó a partir de información termodinámica no homologada para el mismo valor de temperatura considerado como el promedio de la evaluación total, es por ello que el valor de potencial aproximado fue ligeramente distinto al registrado experimentalmente. A pesar de esto, la diferencia entre los valores de potencial es lo suficientemente pequeña como para poder justificar que la respuesta de la función corresponde al fenómeno responsable del potencial del electrodo RV.

De acuerdo con su deriva, el potencial del electrodo RV fue más estable que el del resto de los electrodos evaluados, con excepción del electrodo HFS.

Finalmente, el OCP de una disolución de CuSO_4 de concentración 0.83 mol L^{-1} tuvo un valor promedio de $E = 0.025 \text{ V vs. Cu}^0|\text{Cu}^{2+}|$ (Figura 25A). El dominio de electroactividad se determinó de la misma manera que con la disolución de nitrato de potasio utilizando un WE de Cu^0 , teniendo que para este sistema fue de $-0.005 \leq \Delta E [\text{V}] \text{ vs. Cu}^0|\text{Cu}^{2+}| \leq 0.055$ (Figura 25B).

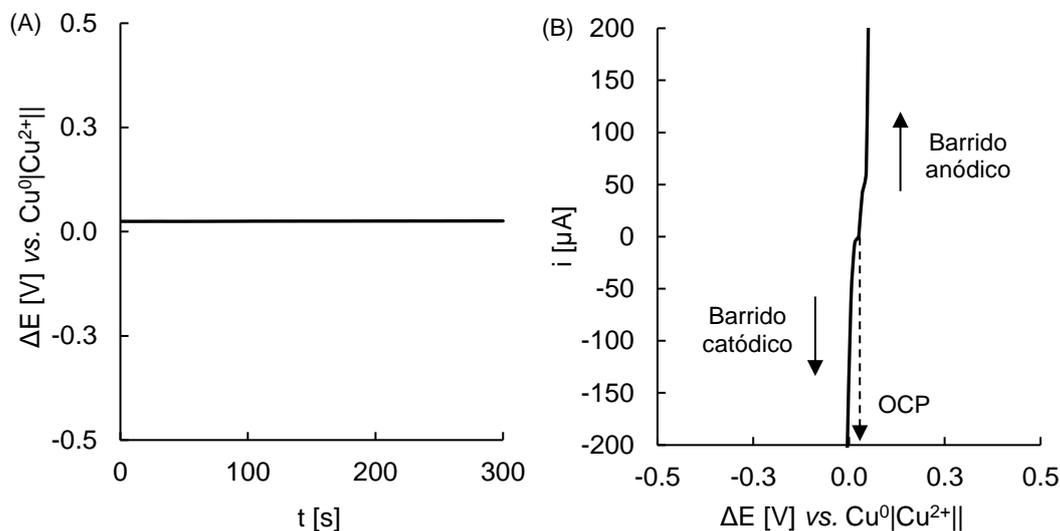


Figura 25. (A) Potencial de circuito abierto, $\text{OCP}=0.025 \text{ V vs. Cu}^0|\text{Cu}^{2+}|$, evaluado durante un tiempo $t=300 \text{ s}$ y (B) dominio de electroactividad $0.005 \leq \Delta E[\text{V}] \text{ vs. Cu}^0|\text{Cu}^{2+}| \leq 0.055$, ambos para una disolución de CuSO_4 $C=0.83 \text{ mol L}^{-1}$. WE: Cu^0 ; CE: Pt^0 ; RE: $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}|$.

El perfil mostrado en la Figura 25B hace evidente que la desviación del valor del potencial registrado con respecto al OCP medido fue mínima con el paso de corriente. Este patrón coincide con el esperado para un electrodo no polarizable, para el cual se cumple que $d\Delta E/di \rightarrow 0$, y que por lo tanto tiene un potencial fijo sin importar el valor de la corriente que pase por él. Esto implica que el sistema diseñado para la construcción del electrodo RV a base de la interfase concomitante $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}|$ fue adecuado.

Aplicaciones futuras

las metodologías descritas en el presente trabajo sientan un precedente que puede ser tomado como referencia para adiestrar a otros usuarios en la limpieza y construcción de electrodos similares, así como para discriminar los componentes utilizados para la elaboración de estos.

La evaluación realizada a los electrodos permitió tener un conjunto de instrumentos caracterizados funcionales, disponibles para ser utilizados con otros fines. Estos instrumentos fueron destinados a otros proyectos dentro del grupo de investigación, en los que mostraron derivas de potencial propias del análisis aquí descrito, como, por ejemplo, el caso del estudio electroquímico necesario para la construcción de un diagrama de Pourbaix experimental para el polisistema $I^-/I_3^-/IO_3^-/IO_4^-$, la determinación de la eficiencia de electrodos indicadores presentes en electrodos combinados y parte de la caracterización de una disolución buffer multicomponente con la formulación propuesta por Britton y Robinson. De esta manera, el trabajo realizado se vincula con algunas otras actividades que se llevan a cabo en el laboratorio.

Conclusiones

- Es posible construir electrodos de referencia verdaderos con materiales de bajo costo, con desempeños comparables y en algunos casos superiores a los de alternativas comerciales.
- El reacondicionamiento permitió que el potencial de RE comerciales de segundo uso sea estable y constante más allá del tiempo de vida indicado por algunos distribuidores.
- A partir de los resultados experimentales, se infiere que la unión líquida de platino fundido sobre vidrio tiene mayor influencia sobre la estabilidad del potencial; mientras que la frita de cerámica y el vidrio Vycor® se asocian a desempeños comparables y mejores.
- A partir de los parámetros obtenidos, se puede argumentar que el par redox $\text{FcMeOH}^{+/0}$ resultó apto como estándar de referencia.

Perspectivas

La evidencia encontrada sobre la posible contaminación de la disolución al interior de los electrodos sugiere que es conveniente explorar una metodología nueva para la construcción de electrodos que garantice que el desempeño de los instrumentos se asocie a las interfases diseñadas y no la contribución de componentes no deseados.

También es posible obtener resultados con mayor precisión y refinamiento sobre la estabilidad del potencial de los electrodos a través del tiempo, así como los parámetros termodinámicos del ferrocenometanol u otro estándar de referencia interna, mediante un estudio realizado con materiales, equipos e instrumentos que permitan tanto controlar adecuadamente factores tales como la temperatura o la disposición espacial de los electrodos en una celda como evitar la influencia de factores como interferencias en la línea de corriente, entre otros.

Referencias

1. García-Mendoza, A. & Aguilar, J. C. Silver(I) chlorides speciation and its relationship to the design, construction and evaluation of true $\text{Ag(s)}/[\text{AgCl}_n]_{1-n}$ reference electrodes for their use in bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room temperature ionic liquids. *Electrochim Acta* **302**, 344–351 (2019).
2. Ruvalcaba-Juárez, J. Diseño, construcción y caracterización de electrodos de referencia verdaderos para su uso en el líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2023).
3. Bard, A. & Faulkner, L. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, 2001).
4. García-Mendoza, A. & Baeza-Reyez, A. *Primer acercamiento a las técnicas electroquímicas*. (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, 2023).
5. Kotrlý, S. & Šůcha, L. *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*. (Ellis Horwood Limited, 1985).
6. *Handbook of Reference Electrodes*. (Springer Berlin Heidelberg, 2013). doi:10.1007/978-3-642-36188-3.
7. Gritzner, G. & Kůta, J. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. *Electrochim Acta* **29**, 869–873 (1984).
8. Torriero, A. A. J., Feldberg, S. W., Zhang, J., Simonov, A. N. & Bond, A. M. On choosing a reference redox system for electrochemical measurements: a cautionary tale. *Journal of Solid State Electrochemistry* **17**, 3021–3026 (2013).
9. Vonau, W. Potentiometry. in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* 1692–1697 (Springer New York, 2014). doi:10.1007/978-1-4419-6996-5_231.
10. Bilal, S. Cyclic Voltammetry. in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* 285–289 (Springer New York, 2014). doi:10.1007/978-1-4419-6996-5_220.
11. Khalafi, L., Cunningham, A. M., Hooper-Burkhardt, L. E. & Rafiee, M. Why Is Voltammetric Current Scan Rate Dependent? Representation of a Mathematically Dense Concept Using Conceptual Thinking. *J Chem Educ* **98**, 3957–3961 (2021).
12. Nicholson, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Anal Chem* **37**, 1351–1355 (1965).
13. Lavagnini, I., Antiochia, R. & Magno, F. An Extended Method for the Practical Evaluation of the Standard Rate Constant from Cyclic Voltammetric Data. *Electroanalysis* **16**, 505–506 (2004).
14. Sillen, L. G. Redox diagrams. *J Chem Educ* **29**, 600 (1952).
15. Baeza, A. & García-Mendoza, A. *Química Analítica I-II-III. Principios y operaciones analíticas*. (2021).
16. Burgot, J.-L. *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*. (Springer New York, 2012). doi:10.1007/978-1-4419-8382-4.
17. Rodríguez-de-San-Miguel, E. A New Model for the Full Inclusion of Precipitation Reactions in the General Ionic Equilibrium Framework of Homogeneous

- Solutions Based on the Fraction of Species Concept in Heterogeneous Systems. *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling* 39–51 (2018).
18. Pesterfield, L. L., Maddox, J. B., Crocker, M. S. & Schweitzer, G. K. Pourbaix (E–pH–M) Diagrams in Three Dimensions. *J Chem Educ* **89**, 891–899 (2012).
 19. Bard, A., Parsons, R. & Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. (Marcel Dekker, 1985).
 20. Smith, R. M. & Martell, A. E. *Critical Stability Constants*. (Springer US, 1976). doi:10.1007/978-1-4757-5506-0.
 21. Elgrishi, N. *et al.* A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* **95**, 197–206 (2018).
 22. García-Mendoza, A. Influencia del nivel de acidez sobre reacciones electroquímicas en líquidos iónicos. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2017).
 23. Mabbott, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. *J Chem Educ* **60**, 697 (1983).
 24. Aranzaes, J. R., Daniel, M.-C. & Astruc, D. Metallocenes as references for the determination of redox potentials by cyclic voltammetry — Permethylated iron and cobalt sandwich complexes, inhibition by polyamine dendrimers, and the role of hydroxy-containing ferrocenes. *Can J Chem* **84**, 288–299 (2006).
 25. Stojanovic, R. S. & Bond, A. M. Examination of conditions under which the reduction of the cobaltocenium cation can be used as a standard voltammetric reference process in organic and aqueous solvents. *Anal Chem* **65**, 56–64 (1993).
 26. Dryfe, R. A. W. Liquid Junction Potentials. in *Handbook of Electrochemistry* 849–877 (Elsevier, 2007). doi:10.1016/B978-044451958-0.50037-9.
 27. Solubility Table of Compounds in Water at Temperature. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/support/calculators-and-apps/solubility-table-compounds-water-temperature>.
 28. Schwarzenbach, G. *Complexometric titrations*. (Methuen, 1969).
 29. Ringbom, A. *Complexation in Analytical Chemistry*. (Interscience Publishers, 1963).
 30. Baeza, A. *Expresión gráfica de las reacciones químicas*. (S y G, 2011).

Glosario

Concentración analítica total “ C_0 ”

Es la cantidad de materia total contenida en un volumen de disolvente y regularmente se expresa en unidades de mol/L. Su valor delimita la cantidad de materia que puede especiarse en disolución. Para un sistema en el que una especie química “f” es polirreceptora de partículas “g”, C_0 corresponde a la suma de las concentraciones molares efectivas de todas las especies de “f” con i partículas “g”. Matemáticamente se define como:

$$C_0 = \sum_{i=0}^n \beta_i^{f|g} [f][g]^i \quad \text{con } n \in \mathbb{N}, n \neq 0$$

Donde $\beta_i^{f|g}$ corresponde a la constante de formación global del producto de la reacción de la especie “f” con i partículas “g”, de acuerdo con la ley de acción de masas.

Término adoptado de la referencia:

Burgot, J.-L. *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*. (Springer New York, 2012). doi:10.1007/978-1-4419-8382-4.

Coefficiente de especiación “ $\alpha_{f(g)}$ ”

Expresión adimensional que indica el grado en que una especie química “f” está vinculada a su partícula intercambiada “g”. Adquiere valores cuando es evaluada en un intervalo de “p de partícula” y tiene un dominio numérico de $1 \leq \alpha_{f(g)} < \infty$. Cuando el coeficiente tiende a 1 la especie se encuentra libre de la partícula; en cambio, cuando el coeficiente tiende a infinito la especie se encuentra altamente comprometida a su partícula.

Matemáticamente se deriva de la concentración analítica total y se define como:

$$\frac{C_0}{[f]} = \sum_{i=0}^n \beta_i^{f|g} [g]^i = \alpha_{f(g)} \quad \text{con } n \in \mathbb{N}, n \neq 0$$

Cuando el coeficiente incluye especies en fases distintas (como pueden ser las especies insolubles) se denota como $\bar{\alpha}_{f(g)}$ y recibe el nombre de coeficiente heterogéneo de especiación. Esta nomenclatura para distinguir entre fases se extrapola hacia otros términos (ejemplo: constante heterogénea de formación, $\bar{\beta}_i$).

Término adoptado de las referencias:

- Schwarzenbach, G. *Complexometric titrations*. (Methuen, 1969).
- Ringbom, A. *Complexation in Analytical Chemistry*. (Interscience Publishers, 1963).
- García-Mendoza, A. & Aguilar, J. C. Silver(I) chlorides speciation and its relationship to the design, construction and evaluation of true Ag(s)/[AgCl]_n reference electrodes for their use in bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room temperature ionic liquids. *Electrochim Acta* **302**, 344–351 (2019).
- Baeza, A. & García-Mendoza, A. *Química Analítica I-II-III. Principios y operaciones analíticas*. (2021).

Fracción molar distributiva “ ϕ_i ”

Expresión adimensional que representa la proporción de la concentración de una especie química “f” con respecto a una concentración total, por lo que tiene un dominio numérico de $0 \leq \phi_i \leq 1$. El subíndice “i” hace referencia al número de partículas asociadas a la especie “f”. Cuando $i = 0$, la fracción corresponde al inverso del coeficiente de especiación:

$$\phi_0 = (\alpha_{f(g)})^{-1}$$

Cuando $i > 0$:

$$\phi_i = \phi_0 (\beta_i^{f|g} [g]^i) \quad \text{con } i \in \mathbb{N}, i \neq 0$$

En casos donde más de una de las especies en el sistema intercambia el mismo número de partículas se especifica a cuál de ellas corresponde la fracción colocando el nombre de ésta como subíndice.

Si el coeficiente de especiación es heterogéneo, la fracción recibe en consecuencia el nombre de fracción molar distributiva heterogénea y se denota como $\bar{\phi}_i$.

Término adoptado de las referencias:

- García-Mendoza, A. & Aguilar, J. C. Silver(I) chlorides speciation and its relationship to the design, construction and evaluation of true Ag(s)/[AgCl]_n reference electrodes for their use in bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room temperature ionic liquids. *Electrochim Acta* **302**, 344–351 (2019).
- Rodríguez-de-San-Miguel, E. A New Model for the Full Inclusion of Precipitation Reactions in the General Ionic Equilibrium Framework of Homogeneous Solutions Based on the Fraction of Species Concept in Heterogeneous Systems. *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling* 39–51 (2018).

p de electrón “pe”

Se utiliza el concepto de “*p de electrón*” como un recurso matemático que permite relacionar el potencial con el modelo de intercambio de partículas. Es un parámetro adimensional que se define como:

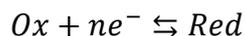
$$pe = \frac{\Delta E \cdot F \ln(10)}{RT}$$

Término adoptado de las referencias:

- Sillen, L. G. Redox diagrams. *J Chem Educ* **29**, 600 (1952).
- Baeza, A. & García-Mendoza, A. *Química Analítica I-II-III. Principios y operaciones analíticas*. (2021).

p de K_r “pK_r”

Corresponde al $-\log$ de la constante de disociación K_r de un equilibrio redox del tipo:



Es un parámetro adimensional que puede relacionarse con el potencial estándar de un par redox mediante:

$$pK_r = \frac{\Delta E \cdot nF \ln(10)}{RT} \quad \text{con } n = \#e^- \text{ intercambiados}$$

Término adoptado de la referencia:

Baeza, A. *Expresión gráfica de las reacciones químicas*. (S y G, 2011).

Anexos

Anexo A: información termodinámica

Tabla 8. Constantes de formación de complejos de cationes metálicos con OH⁻ a 25°C²⁰.

Catión	Especie	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄
Ag ⁺	ML _i	0.8045 ^a	1.9656 ^a	4.8 ^a	-
	ML _{i(s)}	6.3858 ^a	-	-	-
Cu ²⁺	ML _i	6.6	12.8	14.5	15.6
	ML _{i(s)}	-	18.9	-	-
Cu ⁺	ML _i	2	12	-	-
Hg ₂ ²⁺	M ₂ L _i	8.7	-	-	-
Sn ²⁺	ML _i	10.1	19.9	24	-

^aConstantes de formación a una temperatura de 20°C.

Tabla 9. Constantes de formación de complejos de cationes metálicos con Cl⁻ a 25°C²⁰.

Catión	Especie	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄
Ag ⁺	ML _i	2.1785 ^b	3.9313 ^b	4.2959 ^b	2.9018 ^b
	ML _{i(s)}	8.8243 ^b	-	-	-
Hg ₂ ²⁺	M ₂ L _{i(s)}	-	16.88	-	-
Sn ²⁺	ML _i	10.4	-	-	-

^bConstantes de formación a una temperatura de 20°C.

Tabla 10. Potenciales estándar de reducción vs. NHE⁵.

Equilibrio redox	E° [V]
$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag^0$	0.7991
$AgCl_{(s)} + 1e^- \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^-$	0.2223
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons Hg^0 + 2Cl^-$	0.268
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0.340
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^0$	-0.136

Tabla 11. Solubilidad de diferentes compuestos inorgánicos en agua a 20°C²⁷.

Compuesto	s [mol/L]
Cloruro de potasio, KCl	4.5928
Nitrato de potasio, KNO ₃	3.1315
Sulfato de cobre, CuSO ₄	0.8318

Tabla 12. Propiedades iónicas límite en disolución acuosa a 25°C²⁶.

Ion	λ_0^c [cm ² /Ω mol]	u^d [10 ⁻⁴ cm ² /Vs]
K ⁺	73.5	7.62
Li ⁺	38.6	4.00
Cu ²⁺	107.2	11.11
Cl ⁻	76.4	7.92
ClO ₄ ⁻	67.3	6.98
SO ₄ ²⁻	160	16.58
NO ₃ ⁻	71.5	7.41

^dValores calculados a partir de ^c.

Anexo B: construcción de la función apuntador de p_e

La función apuntador es una función desarrollada algebraicamente para determinar el valor exacto del “p de partícula” de un sistema al equilibrio, como puede ser el pH, o en este caso, el p_e . La metodología para su construcción consiste en presentar un balance de materia correspondiente a la suma de todas las concentraciones molares efectivas en las que una especie pueda presentarse, asociado a un sistema del tipo polirreceptor—partícula intercambiada, como lo es, por ejemplo, el sistema $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}^+$ de una disolución de H_2CO_3 . Para el caso del sistema anterior, el balance de materia completo del protón ($[\text{H}^+]_T$) incluyendo un factor correctivo por la influencia del disolvente puede plantearse como se presenta a continuación.

$$[\text{H}^+]_T = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Es posible vincular las fracciones molares distributivas de las especies que conforman el balance y de esta forma expresar los sumandos en términos de pH.

$$[\text{H}^+]_T = [\text{H}^+] + \phi_1 C_0 + 2\phi_2 C_0 - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]_T = [\text{H}^+] + \frac{10^{10-pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{16.16-2pH}} C_0 + 2 \frac{10^{16.16-2pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{16.16-2pH}} C_0 - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Suponiendo que la concentración de la disolución tiene un valor de $C_0 = 0.1M$, el balance tendría un valor de concentración definido como $[\text{H}^+]_T = C_1 = 0.2M$. Así, existe un valor único de pH en el cual se cumple la igualdad anterior y, por lo tanto:

$$[\text{H}^+]_T - C_1 = 0$$

Finalmente, tras evaluar el polinomio del balance con valores de $0 \leq \text{pH} \leq 14$, la representación gráfica de $\log(|[\text{H}^+]_T - C_1|)$ vs. pH (Figura 26) tiende a una asíntota sobre el valor de pH buscado, que para este ejemplo tiene un valor de $\text{pH} = 3.58$.

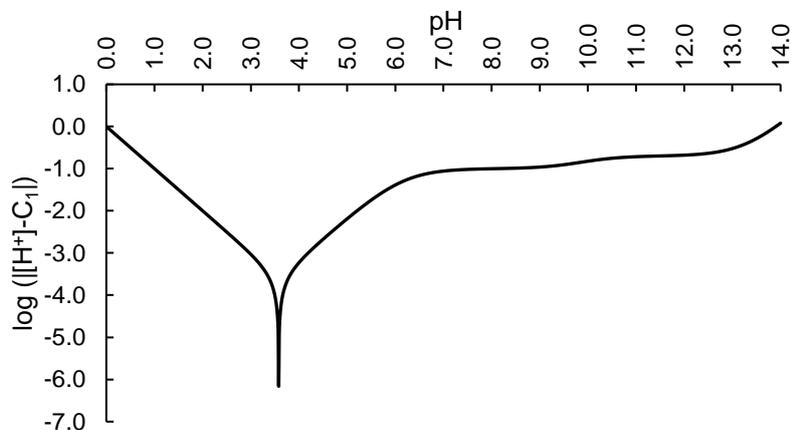


Figura 26. Función apuntador, $\log(|[\text{H}^+]-C_1|)$ vs. pH para una disolución de H_2CO_3 con $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

El apuntador de pe se construye de manera análoga al de los sistemas ácido-base. Primeramente, se define el coeficiente de especiación total $(\bar{\alpha}_{Cu(e,H)})_T$ para el sistema $Cu^{2+}-e^{-}-OH^{-}$, considerando un alambre de cobre sumergido en una disolución de $CuSO_4$ saturada ($C_0 = 0.83$ M) con un $pH = 0$, así como las posibles especies que el cobre puede formar por su interacción con el disolvente:

$$\begin{aligned} (\bar{\alpha}_{Cu(e^{-},H^{+})})_T &= 1 + 10^{pK_{r1,1}^{Cu^{2+}|e^{-}} - pe} + C_0 10^{pK_{r1,2}^{Cu^{2+}|e^{-}} - 2pe} + 10^{\log \beta_{1,1}^{Cu^{2+}|OH^{-}} - 14 + pH} \\ &+ 10^{\log \beta_{1,2}^{Cu^{2+}|OH^{-}} - 2(14 - pH)} + 10^{\log \beta_{1,3}^{Cu^{2+}|OH^{-}} - 3(14 - pH)} \\ &+ 10^{\log \beta_{1,4}^{Cu^{2+}|OH^{-}} - 4(14 - pH)} + C_0 10^{\log \bar{\beta}_{1,2}^{Cu^{2+}|OH^{-}} - 2(14 - pH)} \\ &+ 10^{\log \beta_{1,1,1}^{Cu^{2+}|e^{-}|OH^{-}} - pe - 14 + pH} + 10^{\log \beta_{1,1,2}^{Cu^{2+}|e^{-}|OH^{-}} - pe - 2(14 - pH)} \end{aligned}$$

Obsérvese la incorporación de las constantes calculadas correspondientes a equilibrios del tipo:



Con esto, es posible plantear el balance de materia $[e^{-}]_T$:

$$[e^{-}]_T = [e^{-}] + [Cu^{+}] + [CuOH] + [Cu(OH)_2]^{-} + 2C_0\{Cu^0\} - \frac{K_i}{[e^{-}]}$$

Las fracciones molares distributivas de las especies involucradas son entonces:

$$\begin{aligned} \bar{\phi}_{Cu^{2+}} &= \frac{1}{(\bar{\alpha}_{Cu(e,H)})_T} \\ \bar{\phi}_{Cu^{+}} &= \bar{\phi}_{Cu^{2+}} \left(10^{pK_{r1,1}^{Cu^{2+}|e^{-}} - pe} \right) \\ \bar{\phi}_{Cu^0} &= \bar{\phi}_{Cu^{2+}} \left(C_0 10^{pK_{r1,2}^{Cu^{2+}|e^{-}} - 2pe} \right) \\ \bar{\phi}_{[CuOH]} &= \bar{\phi}_{Cu^{2+}} \left(10^{\log \beta_{1,1,1}^{Cu^{2+}|e^{-}|OH^{-}} - pe - 14 + pH} \right) \\ \bar{\phi}_{[Cu(OH)_2]^{-}} &= \bar{\phi}_{Cu^{2+}} \left(10^{\log \beta_{1,1,2}^{Cu^{2+}|e^{-}|OH^{-}} - pe - 2(14 - pH)} \right) \end{aligned}$$

A diferencia del valor de K_w , asociado a la autoprotólisis del agua, la constante K_i del término correctivo de este balance está asociada al valor de potencial al cual ocurre la oxidación del disolvente sobre un electrodo de Cu^0 . Experimentalmente, mediante LSV se determinó que dicho potencial tiene un valor de 0.3689 V vs. NHE. Este potencial se vincula al balance mediante su valor correspondiente de $pK_r = 6.3387$, teniendo entonces $K_i = 10^{-6.3387}$ para una $T = 20^{\circ}C$.

Mientras que el protón es una partícula que puede ser estabilizada en disolución acuosa; el electrón no suele encontrarse solvatado en las mismas concentraciones en agua, por ello, debe cumplirse que $[e^-]_T = C_{e^-} = C_1 \rightarrow 0 M$; además, debe considerarse que se está tratando de determinar el potencial al equilibrio de una disolución que contiene únicamente al polirreceptor. De esta manera, con el pH impuesto, existe un valor único de pe que satisface esta condición.

La representación gráfica de $\log(|[e^-]_T - C_1|)$ vs. pe , con $[e^-]_T$ evaluado en valores de $0 \leq pe \leq 14$ (Figura 27), apunta a un valor de $pe = 6.01$, correspondiente a un potencial de 0.350 V vs. NHE.

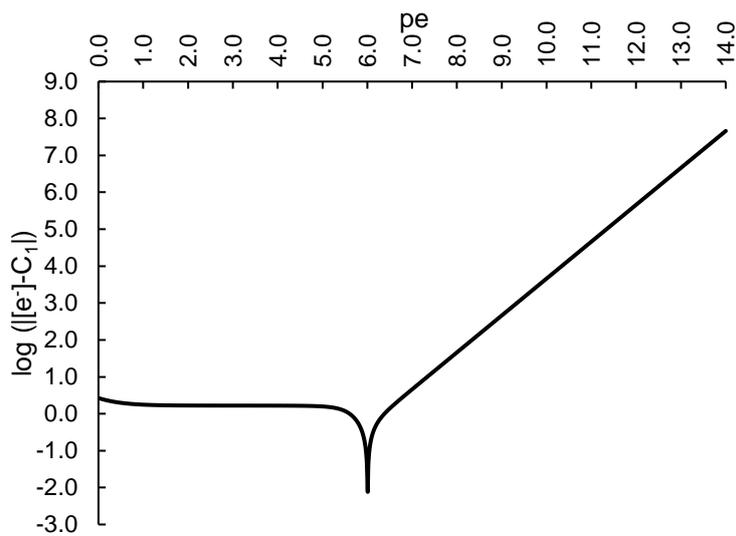


Figura 27. Función apuntador, $\log(|[e^-]-C_1|)$ vs. pe , para un electrodo con interfase $Cu|Cu^{2+}|$ con una disolución de $CuSO_4$ saturado con un valor de $pH=0$

Anexo C: voltamperogramas cíclicos de la electrólisis de FcMeOH

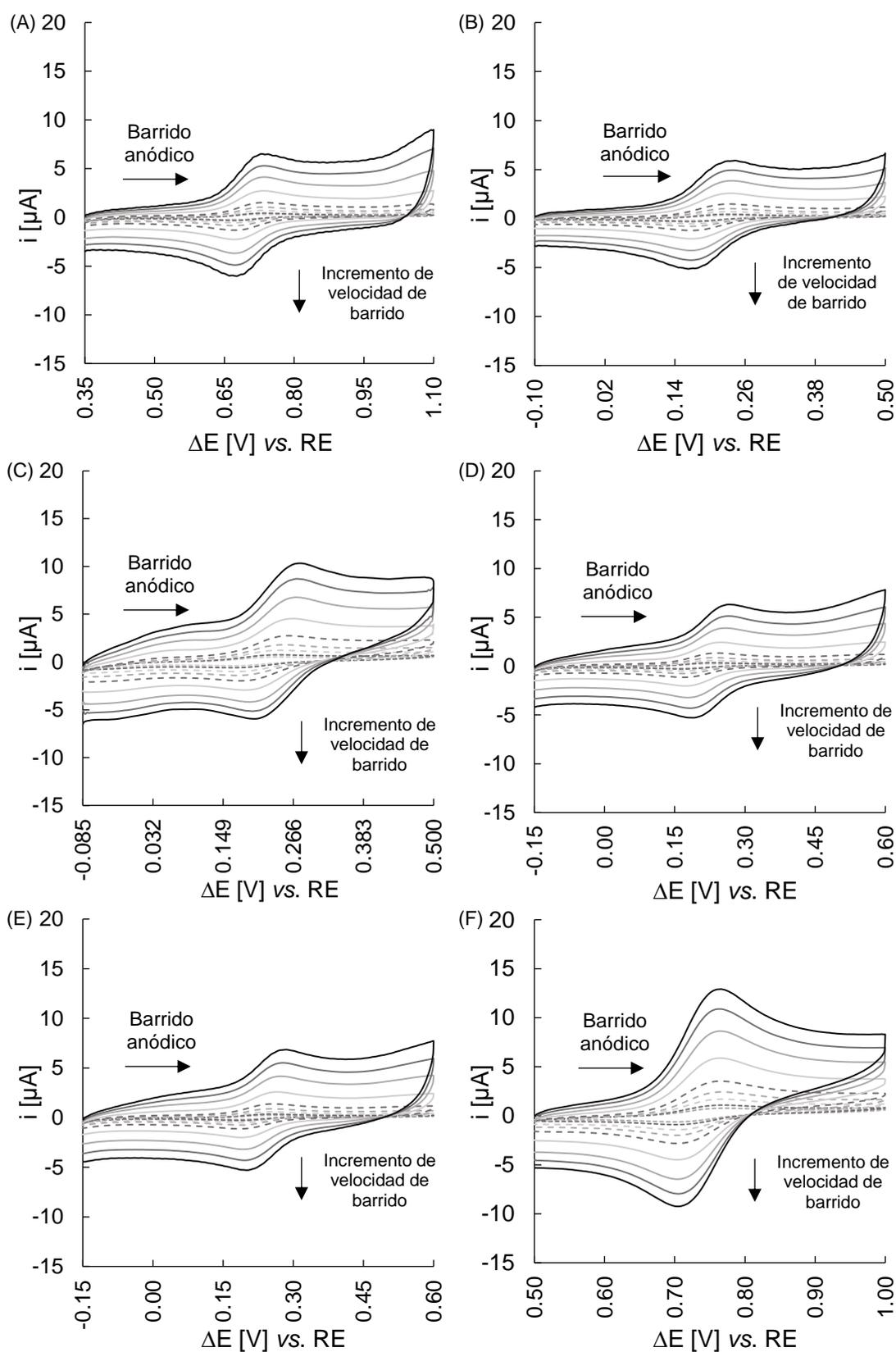


Figura 28. Voltamperogramas cíclicos de la electrólisis de FcMeOH⁺⁰ C= 0.26 mol L⁻¹, en presencia de LiClO₄ C=0.1 mol L⁻¹ como electrolito soporte, obtenidos con los electrodos (A) HFS, (B) HFM, (C) HPA, (D) HPB, (E) HPC y (F) AVA. $v = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750, 1.000 \text{ V s}^{-1}$.

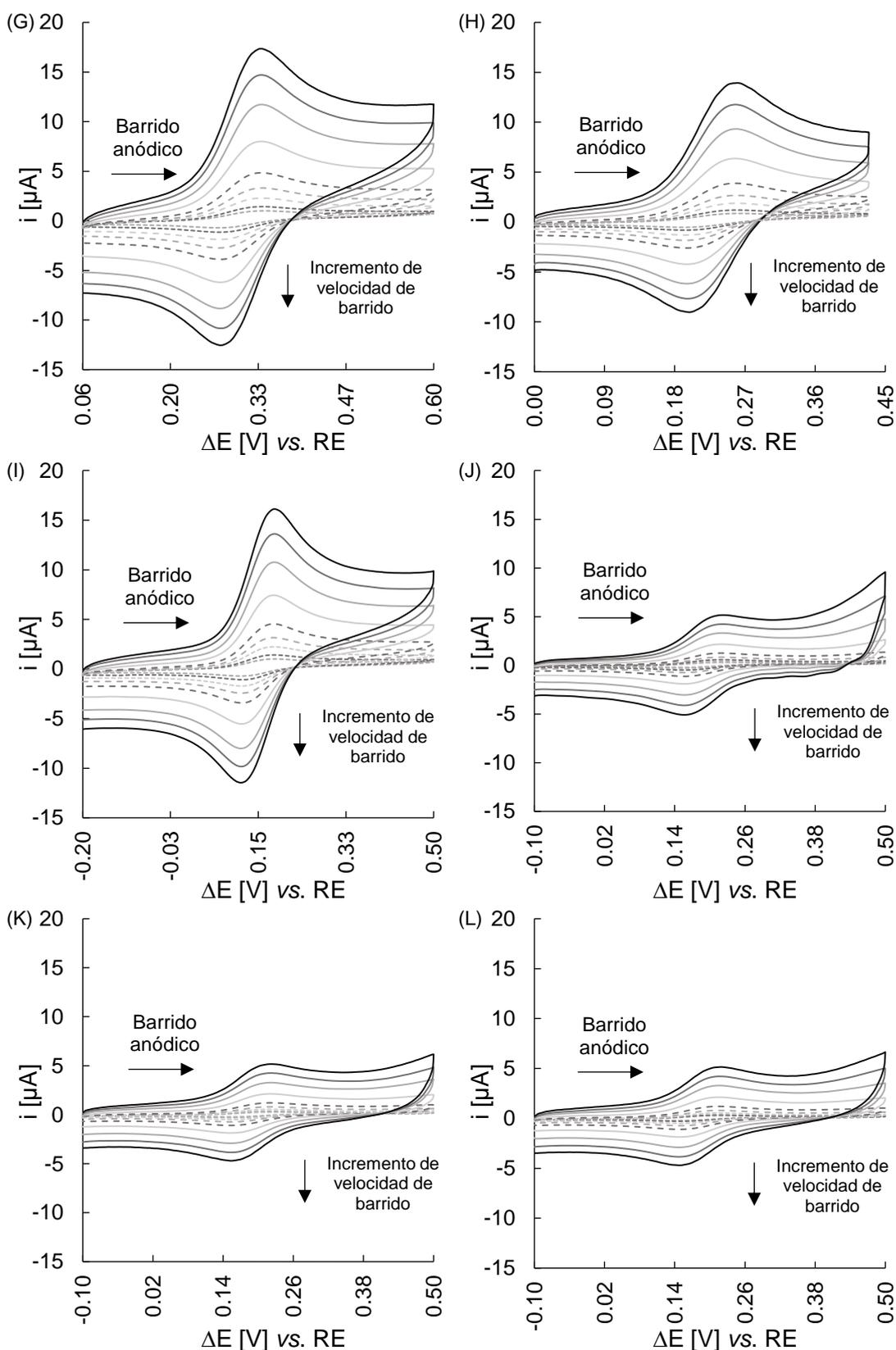


Figura 29. Voltamperogramas cíclicos de la electrólisis de $\text{FcMeOH}^{+/0}$ $C = 0.26 \text{ mmol L}^{-1}$ en presencia de LiClO_4 $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ como electrolito soporte, obtenidos con los electrodos (G) AVB, (H) AFT, (I) RV, (J) HFRA, (K) HFRB y (L) HFRC. $v = 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750, 1.000 \text{ V s}^{-1}$.