

FACULTAD DE CIENCIAS
LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL
Clasificación de electrodos

1. Introducción

Los electrodos constituyen el espacio físico en las celdas electroquímicas donde se produce el intercambio entre la conducción iónica y la electrónica. Son, por lo tanto, los elementos esenciales para el funcionamiento de una celda electroquímica.

Existen muchos tipos de electrodos, y también muchas formas de clasificarlos. Una clasificación, algo ambigua, de acuerdo con la estructura de los electrodos, los divide en dos grandes grupos: *convencionales* y *de membrana*. Entre los electrodos convencionales, tenemos cuatro tipos diferentes, que se agrupan según la naturaleza de la interfase. Estos electrodos obedecen a la ecuación de Nernst.

Otra clasificación, teniendo en cuenta el fin con el que serán utilizados, los divide entre *indicadores* y *de referencia*. Para fines prácticos, es conveniente esta última clasificación, mientras que la primera está basada en fundamentos teóricos que tienen en cuenta el tipo de equilibrio electroquímico que ocurre, es decir, la reacción reversible entre la especie reducida y la especie oxidada.

A continuación veremos en detalle los electrodos indicadores y de referencia más utilizados.

2. Electrodos indicadores

Los electrodos indicadores son aquellos que son sensibles a los cambios de potencial en los sistemas electroquímicos. El potencial medido en ellos vendrá dado por la diferencia entre el potencial de la interfase en estudio y un potencial constante que se utiliza como referencia.

De acuerdo con esta definición, se considera electrodo indicador todo aquel que se utiliza en cualquier medida electroquímica de equilibrio, ya sea un metal noble o una membrana. En este caso analizaremos solamente los electrodos de metales nobles, cuyo metal no interviene en las reacciones electroquímicas que se producen en la disolución en estudio, y que por lo tanto pueden ser considerados como inertes. De esta manera, estos electrodos indicadores medirán la relación entre las actividades de las especies participantes del equilibrio de óxido - reducción en la disolución. Para ello, lo más importante es la velocidad de respuesta del electrodo, en cuya superficie se producirá la transferencia de electrones entre las especies oxidada y reducida. Los electrodos de Pt y Au son los más utilizados como electrodos indicadores de este potencial, que se conoce como *potencial redox*.

2.1. Electrodo de Platino

Se le considera como el electrodo indicador estándar, y es el más utilizado. Posee la ventaja de poder usarse en una amplia gama de valores de área efectiva, sin que esto signifique un aumento muy grande de su área geométrica.

Si bien es útil para la mayoría de las medidas usuales, posee algunas limitaciones debido a sus características químicas:

- las sustancias orgánicas se adsorben sobre su superficie, bloqueando los sitios activos de la misma (sitios en donde tiene lugar el intercambio electrónico)
- la superficie es atacada por sulfuros y cianuros
- las disoluciones altamente reductoras ($E < -0.5$ V) pueden atacar la superficie, y formar enlaces con el hidrógeno sobre las mismas
- las disoluciones altamente oxidantes también atacan la superficie, y producen uniones irreversibles con el oxígeno, originando óxidos superiores.

2.2. Electrodo de Oro

El electrodo de oro posee una mayor resistencia química que el de platino ya que la electroformación de óxidos se encuentra retrasada aproximadamente 0.50 V con respecto al Pt, pero tiene la desventaja de ser más costoso. Se utiliza para disoluciones muy oxidantes o muy reductoras, en las que el electrodo de Pt no resulta tan efectivo por su baja velocidad de respuesta.

3. Electroodos de referencia

Las medidas de potencial no son *absolutas*, sino que están referidas a cierto potencial de referencia. Este potencial de referencia viene dado por un *electrodo de referencia*. No cualquier electrodo puede actuar como referencia de potencial, pues debe cumplir con ciertas condiciones que lo hagan apropiado para dicho fin. Es una situación similar a las disoluciones patrón utilizadas en Análisis Químico.

Debe quedar claro un aspecto. Cuando decimos que una medida de potencial siempre está referida a otro potencial, no nos estamos remitiendo a la escala de potenciales, en la que se le asigna el valor 0.0 V a la reacción de reducción del H^+ a H_2 . En este caso estamos indicando que, para realizar la medida en sí, es necesario medir el potencial contra otro potencial, que debe ser constante. Los valores numéricos de ambos potenciales se expresan de acuerdo a la escala de potenciales antes mencionadas. Por lo tanto, estamos haciendo mención a dos tipos de referencias distintas: la referencia de la escala de potenciales y la referencia de la medida de potencial en sí.

Aclarado este punto, volvamos a los electrodos de referencia. ¿Qué condiciones debe cumplir un electrodo para poder actuar como referencia en una medida de potencial? La primera característica que surge como obvia es que posea un valor de *potencial constante*. Si esto no sucediera así, y entre medida y medida el valor de la referencia cambiara, no se podrían comparar los valores obtenidos en las distintas mediciones.

Pero no basta con que el potencial sea constante. También debe ser *conocido*. Cuando se realiza la medida de potencial, la misma viene dada por

$$E_{medido} = E_x - E_{ref} \quad (1)$$

donde E_x es el potencial que se quiere determinar y E_{ref} es el potencial de referencia. Por lo tanto, se necesita conocer el valor de E_{ref} para calcular E_x .

Otra importante característica es que el electrodo posea un bajo coeficiente de temperatura, es decir, que su potencial varíe poco con los cambios de temperatura. Esto es importante para que ligeros cambios de temperatura no afecten la respuesta del electrodo entre medida y medida.

Por último, su potencial no debe ser afectado por el pasaje de pequeñas corrientes, es decir, se debe evitar su polarización, de manera que la reacción electroquímica asociada al electrodo de referencia se encuentre en condiciones de equilibrio. Se debe recordar que el pasaje de corriente por los electrodos puede producir desviaciones de sus condiciones de equilibrio termodinámico, por lo que se debe trabajar a $I \rightarrow 0$, para lo cual se utiliza un voltímetro de alta impedancia. Existen otras exigencias que hacen que dicho electrodo no solo cumpla su papel como referencia sino que también sea práctico y fácil de usar:

- no debe interferir ni ser sensible a la composición de la solución en estudio
- debe ser fácil de montar y manejar

De esta manera, todo electrodo que cumpla con estas características, podrá ser utilizado como electrodo de referencia.

Los electrodos de referencia se pueden clasificar en dos grandes grupos, teniendo en cuenta la forma en que se puede conocer su valor de potencial: referencias *primarias* y *secundarias*.

Los electrodos de referencia primarios son aquellos cuyo valor de potencial puede conocerse por cálculo teórico, utilizando la ecuación de Nernst y conociendo la concentración de las especies involucradas. Un ejemplo de este tipo de electrodo es el electrodo de quinhidrona.

Los electrodos de referencia secundarios si bien cumplen con la ecuación de Nernst su potencial no puede ser determinado teóricamente, sin embargo sí cumplen con todas las características exigidas para poder actuar como referencias de potencial. En este caso, el potencial de los mismos debe ser determinado, *patronizándolo* con un electrodo de referencia primario. Para ello, se construye una celda electroquímica con un electrodo de referencia primario cuyo potencial es E_{ref} y un electrodo de referencia secundario, cuyo potencial es E_x . La medida del potencial de la celda permitirá calcular el valor de E_x usando la Ec. (1). Ejemplos de este tipo de electrodo son el electrodo de calomel y el de plata/cloruro de plata (ver más adelante).

Es interesante notar nuevamente la similitud que existe entre esta clasificación con una similar para las sustancias patrones primarios y secundarios que se utilizan en Análisis Químico.

3.1. Electrodos de referencia primarios

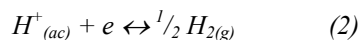
Dentro de los electrodos de referencia primarios, el de hidrógeno y el de quinhidrona son los más conocidos. El electrodo de hidrógeno tiene más bien un valor histórico, puesto que a su potencial se le ha asignado el valor de 0.0 V, definiendo así la escala de potenciales. Sin embargo es poco práctico y no se usa en las medidas de rutina.

El electrodo de quinhidrona es más fácil de usar, aunque posee algunas limitaciones que hacen que en algunas ocasiones no sea utilizable. Es el electrodo de elección para la patronización de electrodos de referencia secundarios, y para el chequeo de los sistemas electroquímicos de medida.

3.1.1. Electrodo de Hidrógeno

Consiste en una celda de vidrio, un electrodo de Pt sumergido en una disolución con una actividad de H^+ de valor 1 y un sistema por el que se inyecta H_2 gaseoso (Fig. 1).

Una vez que la atmósfera de la campana de vidrio se satura de H_2 a presión 1 atm, se deja equilibrar el sistema, manteniendo el electrodo de platino igualmente en contacto con la disolución y con la atmósfera de hidrógeno. De esta manera, se establece la siguiente reacción reversible:



cuyo potencial nernstiano es:

$$E_{H^+ / H_2} = E^0_{H^+ / H_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (3)$$

al que se le asigna un valor nulo a todas las temperaturas, en coherencia con el cambio de entalpía de la reacción $H_{(g)} \leftrightarrow \frac{1}{2} H_{2(g)}$ utilizado en Termoquímica.

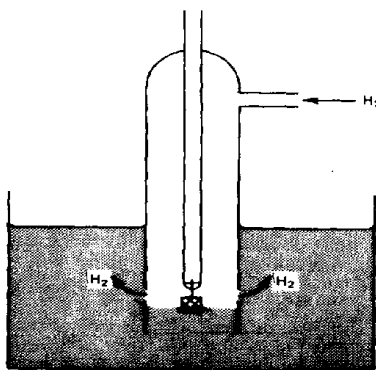


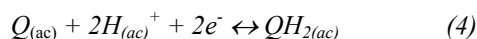
Figura 1. Esquema del electrodo de Hidrógeno

Cuando la actividad del ión H^+ en la disolución es de 1, el electrodo recibe el nombre de *electrodo estándar o normal de hidrógeno*. En otras ocasiones, la actividad del ión H^+ puede ser diferente de 1, y en este caso se tiene el *electrodo reversible de hidrógeno*, cuyo valor de potencial diferirá de 0.0 V.

La configuración del electrodo y su requerimiento de H_2 lo hacen comercialmente impráctico, por lo que no es utilizado en medidas de rutina.

3.1.2. Electrodo de Quinhidrona

La quinhidrona es una mezcla equimolecular de quinona (Q) e hidroquinona (QH_2). Cuando la quinhidrona se agrega a saturación en una disolución acuosa, se establece un equilibrio de oxidación-reducción que depende del pH, de acuerdo con:



y cuyo potencial nernstiano viene dado por:

$$E_{Q / QH_2} = E^0_{Q / QH_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \quad (5)$$

Teniendo en cuenta que las actividades de la quinona y la hidroquinona son iguales (por encontrarse en cantidades equimoleculares), la Ec. 5 puede escribirse como:

$$E_{Q/QH_2} = E_{Q/QH_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 \quad (6)$$

Por propiedades de los logaritmos ($\ln x^2 = 2\ln x$),

$$E_{Q/QH_2} = E_{Q/QH_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (7)$$

Por lo tanto, el potencial del electrodo de quinhidrona depende solamente de la actividad de los iones H^+ de la disolución. Para mantener constante la a_{H^+} , y así obtener un potencial constante, se usan soluciones *buffer* como el medio acuoso para la disolución de la quinhidrona.

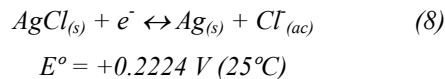
El electrodo de quinhidrona funciona bien entre pH 1 y 8. Usualmente se utilizan disoluciones *buffer* de pH 4 o 7 para calcular su potencial.

3.2. Electrodo de referencia secundarios

3.2.1. Electrodo de plata/cloruro de plata

Este electrodo de referencia consiste en un alambre de plata en cuyo extremo se ha depositado cloruro de plata, y sumergido en una disolución acuosa saturada de KCl (Fig. 2). La misma puede ser saturada, molar o decimolar, variando así el valor numérico del potencial.

Para que su manejo sea sencillo, el conjunto descrito se coloca en un tubo de vidrio, cuyo extremo inferior se encuentra en contacto eléctrico con la disolución en estudio a través de una placa de cerámica porosa. La reacción reversible que tiene lugar es:



que tiene un potencial nernstiano dado por:

$$E_{AgCl/Ag} = E_{AgCl/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}} \quad (9)$$

Este potencial depende solamente de la actividad de los iones Cl^- en la disolución saturada de KCl; las actividades de los sólidos Ag y AgCl se consideran con valor 1, siempre y cuando las mismas estén en estado puro. Si no es así, por ejemplo, por el prologado uso, debemos patronizar el electrodo.

Puesto que la disolución de KCl se encuentra saturada, la a_{Cl^-} es constante y, por lo tanto, a una temperatura dada, el potencial $E_{AgCl/Ag}$ será constante.

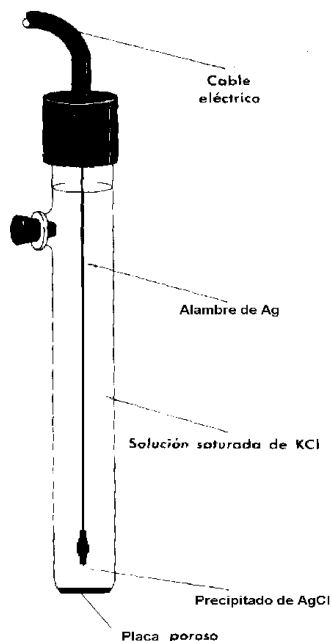


Figura 2. Esquema de un electrodo de plata/cloruro de plata

Existen diversos factores que hacen que el electrodo de plata/cloruro de plata no pueda ser utilizado como electrodo de referencia primario:

- las sales de halogenuros (AgCl en este caso) se obtienen con trazas de otros halogenuros (Br^- , I^-) los cuales, debido a sus similares propiedades químicas, son difíciles de separar. Estas trazas son electroactivas y participan en una reacción del tipo de la mostrada en la Ec. 8, modificando el potencial, aunque en forma pequeña. Es por la presencia de estas impurezas que no se puede calcular el potencial utilizando la ecuación de Nernst.
- La placa de cerámica porosa posee una resistencia al pasaje de corriente que produce una caída de potencial. Por lo tanto, el potencial real E del electrodo será:

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}} + E_j \quad (10)$$

donde E_j representa la caída de potencial en la junta porosa. Este potencial no puede conocerse con exactitud, aunque es constante.

La resistencia de la placa porosa es relativamente baja, lo que es bueno desde el punto de vista del transporte de la corriente, pero tiene la desventaja de permitir pequeñas pérdidas de iones Cl^- que pueden contaminar la disolución en estudio, por difusión a través de la placa porosa.

3.2.2. Electrodo de calomel

Consiste en un tubo interior con una pasta de mercurio/cloruro de mercurio (I), que se encuentra conectado a una disolución de KCl en un tubo externo a través de un pequeño orificio. El contacto eléctrico con el medidor se hace a través de un alambre de Pt (Fig. 3).

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (11)$$

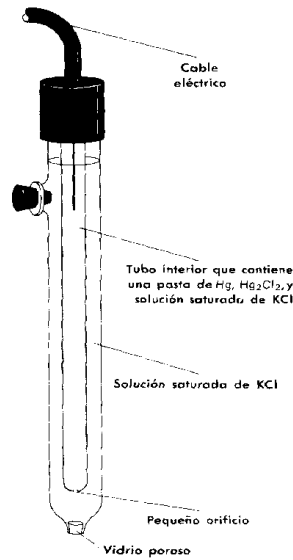
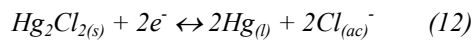


Figura 3. Esquema de un electrodo de calomel

El tubo externo se encuentra en contacto eléctrico con la disolución en estudio a través de un disco de vidrio poroso que cierra el extremo del tubo. Esta unión posee una resistencia relativamente alta (2000 - 3000 ohms), lo que limita el transporte de corriente, aunque la contaminación de la disolución en estudio es mínima. La reacción reversible que tiene lugar es:



cuyo potencial nernstiano viene dado por:

$$E^o = 0.241 \text{ V } (25^\circ\text{C})$$

Este potencial depende de la actividad de los iones Cl⁻ y, siendo la disolución de KCl saturada, su valor será constante. Al igual que con el electrodo de plata/cloruro de plata, la presencia de la junta porosa produce una caída de potencial E_j cuyo valor no se puede conocer exactamente, aunque es constante y posee trazas de otros halogenuros. Por lo tanto, este electrodo de referencia es de tipo secundario.