

Conversión de potenciales entre distintos electrodos de referencia: Una analogía para facilitar su comprensión

Luz María Torres Rodríguez*, Antonio Montes-Rojas*

Resumen

En este trabajo se presenta una analogía para la conversión de potenciales de electrodo de una referencia a otra; la explicación se refuerza con algunos ejemplos resueltos.

El potencial de un electrodo no se mide en una escala absoluta, sino en una relativa. En efecto, cuando un sólido M se introduce en una solución acuosa (Sol) en la que preexisten sus iones, M^{z+} , se forma una interfaz M | Sol en la que se produce un arreglo especial de las especies cargadas que las constituyen (Figura 1a). La diferencia de potencial eléctrico de las especies en el metal (electrones, y iones) y de la solución (iones)¹ se conoce como potencial absoluto, $\Delta\phi(M^{z+}/M)$, ver Figura 1b, el cual es característico de cada sistema Ox/Red así como de la temperatura y de la concentración de Ox y Red. Sin embargo, no es posible acceder experimentalmente a su valor, solo es posible medir la diferencia de potencial de dos potenciales absolutos $\Delta\phi = \Delta\phi^1 - \Delta\phi^2$. Si tomamos a uno de ellos como referencia, por ejemplo al sistema 2, entonces la diferencia de potencial entre ellos se denominará potencial relativo, potencial redox o simplemente potencial $E(Ox/Red)$, (Figura 1c). El electrodo normal de hidrógeno (ENH) se toma frecuentemente como referencia y a su potencial absoluto se le ha asignado un valor arbitrario de cero.

Los valores de potenciales redox están muchas veces referidos al ENH, como en la serie electromotriz; sin embargo, este electrodo es muy poco usado experimentalmente, en su lugar se utilizan electrodos de segunda especie, como el de calomel o el de Ag/AgCl. Para poder hacer una comparación entre dos valores de potenciales, de un mismo sistema o de diferentes sistemas Ox/Red, es necesario que estén referidos a un mismo electrodo de referencia, por lo que frecuentemente es necesario convertir potenciales a diferentes electrodos de referencia. La conversión de potenciales resulta confusa para muchas personas, por lo que se han propuesto diferentes recursos para facilitar su realización.²⁻⁴ No obstante, algunos de ellos presentan el inconveniente de que el usuario muchas veces no entiende lo que está haciendo, debido a que el procedimiento es memorístico o automático. Para apoyar la comprensión de la conversión de potenciales a diferentes electrodos de referencia, se propone el uso de una analogía basada en el cálculo de la distancia de un lugar con respecto a otro. En efecto, en algún momento, todos hemos realizado conversiones de distancia o tiempo cambiando el punto de referencia, por ejemplo cuando para ubicar nuestro domicilio, tomamos una referencia como la universidad o el centro histórico de la ciudad.

La analogía consiste en comparar el diagrama de potenciales de electrodos de referencia (Figura 2a), con una carretera (Figura 2b). En el diagrama de potenciales se presentan los valores de algunos de los principales electrodos de referencia medidos con

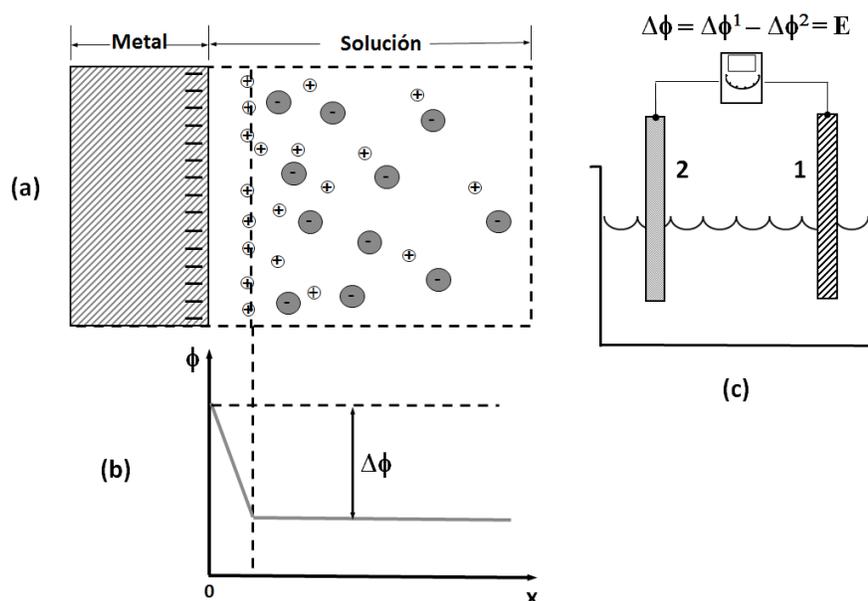


Figura 1. (a) Representación esquemática del arreglo en la doble capa electroquímica, (b) de la diferencia de potencial absoluto y (c) del potencial relativo E , si el sistema 2 es una referencia.

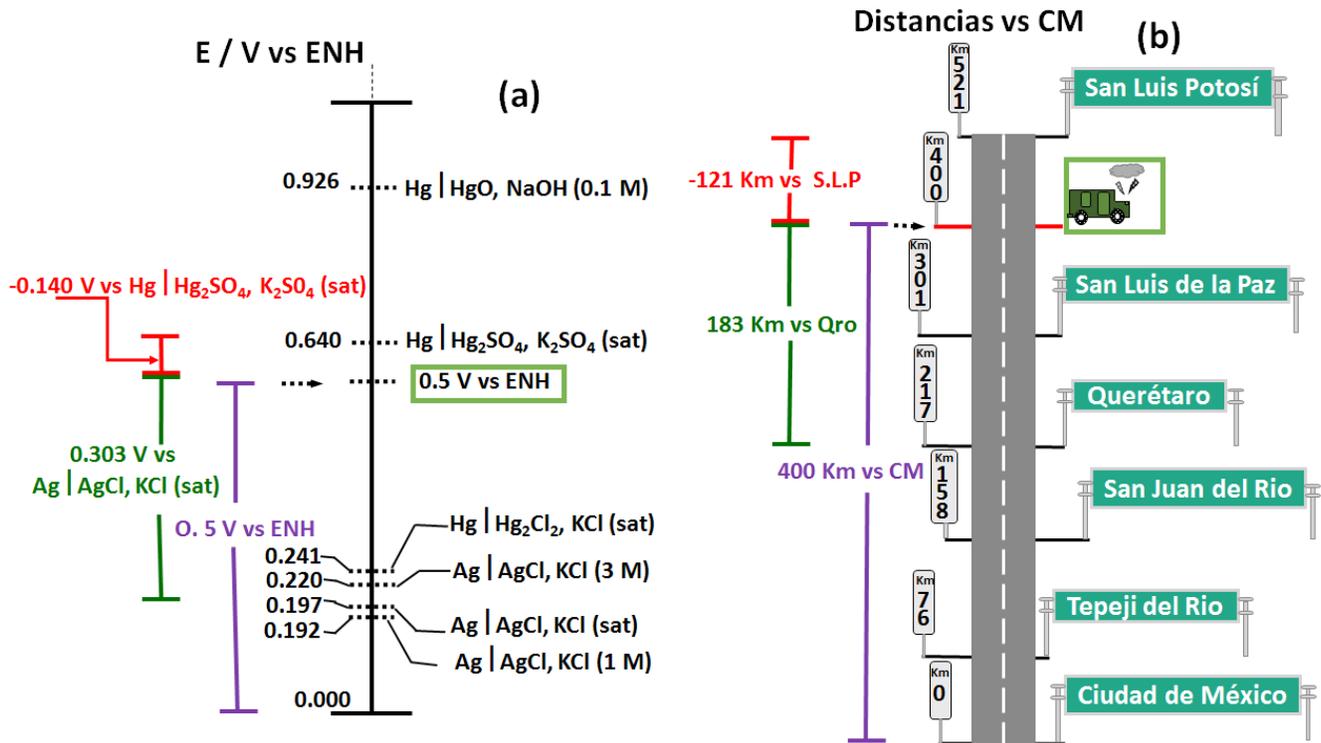


Figura 2. (a) Potenciales de electrodos de referencia en solución acuosa a 25 °C con respecto a ENH y (b) elemento análogo autopista México-San Luis Potosí, en donde se indican las distancias de diferentes ciudades con respecto a la CM.

respecto al ENH, en teoría estos valores se midieron usando una celda como la de la Figura 1c, en donde el electrodo I es el ENH. En cuanto a la carretera consideraremos la autopista Ciudad de México- San Luis Potosí, a la que por simplicidad consideraremos perfectamente recta. Las similitudes entre el diagrama de potencial y la carretera son:

- 1.- En el diagrama de potenciales, se señalan los potenciales con respecto al ENH, en la carretera las distancias con respecto a la Ciudad de México (CM).
- 2.- La distancia y el potencial están ordenados de manera creciente de arriba hacia abajo, en el caso de la carretera se puede considerar que está orientada de sur a norte.
- 3.- En los dos casos los puntos de referencia tienen un valor de cero, en efecto, el potencial del ENH con respecto a él mismo es de cero y la distancia de la CM con respecto a ella misma es cero.
- 4.- En ambos casos pueden existir valores por debajo de la referencia en la que están medidos los potenciales (ENH) y las distancias (CM), a los que se les asigna un signo negativo. En el caso de la carretera el signo negativo indica que el punto o ciudad está al sur de la referencia.
- 5.- Para la mayoría de la gente ubicar un punto en la carretera requiere tomar como referencia una ciudad o lugar, análogamente, los potenciales absolutos sólo pueden ser ubicados en función de otro potencial.

Para realizar la conversión de la ubicación de un punto en la carretera con respecto a varias referencias, tomemos como ejemplo un auto que debido a una descompostura queda varado

a un costado de la carretera (Figura 2b). El conductor proviene de la CM, por lo que él ubica su posición con respecto a esta ciudad, es decir a 400 Km de la CM. Si solicita apoyo a algún residente de la ciudad de Querétaro (Qro.), tomará esta ciudad como referencia, la distancia entre el punto donde se localiza el auto y Querétaro es de 183 Km, valor obtenido de restar 217 Km (nueva referencia) a 400 Km. Si solicita ayuda desde la ciudad de San Luis Potosí (SLP), dará su localización remitiéndose a esta ciudad, el auto se localiza a 121 Km de la ciudad de SLP, (517 Km-400Km), como el punto está ubicado por debajo de la referencia, en este caso al sur, a la ubicación se le añadirá un signo negativo que así lo indique, teniendo una localización de -121 Km con respecto a SLP. De esta forma, el auto descompuesto se localiza a 400 Km vs CM, que equivalen a 183 Km vs Qro. y a -121 Km vs SLP. En este ejemplo, podemos observar que un solo punto puede ser ubicado a partir de distintas referencias.

En el caso de la conversión de potenciales el procedimiento es básicamente el mismo, que en la conversión de distancias. Analicemos el siguiente ejemplo, convertir 0.5 V vs ENH a: (a) Ag/AgCl, KCl (sat) y (b) Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄(sat). Al igual que en el caso de la carretera ubicamos el valor de 0.5 V vs ENH en el diagrama, enseguida se determina cuántos voltios hay entre este valor y el de las nuevas referencias, con respecto a Ag/AgCl, KCl (sat) la diferencia es de 0.5 V-0.197 V es decir 0.303 V, como este valor está por encima de la referencia se le asigna un signo positivo. En el caso del Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄(sat), la diferencia

*Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Avenida Manuel Nava # 6, Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

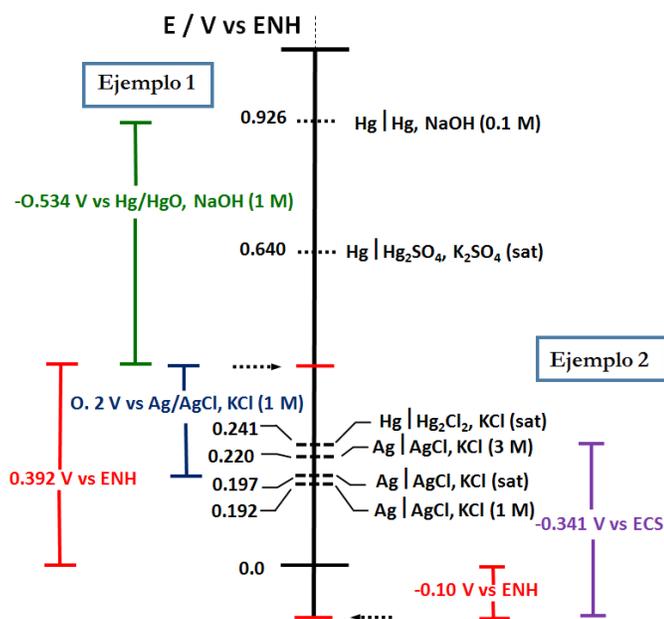


Figura 3. Esquematación de la conversión de potenciales de los ejemplos 1 y 2.

es de $0.640\text{ V} - 0.5\text{ V} = 0.14\text{ V}$, se le da un signo negativo por estar por debajo de la referencia. En consecuencia, $0.5\text{ V vs ENH} = 0.303\text{ V vs Ag/AgCl} = -0.14\text{ V vs ECS}$. En analogía con la carretera, un valor de potencial absoluto puede ser ubicado en función de diferentes electrodos de referencia.

El potencial absoluto de un par redox, bajo ciertas condiciones de temperatura, presión y concentración tiene un valor fijo, por el contrario el potencial relativo varía en función del electrodo de referencia empleado. Esto en analogía con el punto en la carretera (auto descompuesto), el cual está situado en un solo punto, pero su ubicación a lo largo de la carretera depende de la ciudad tomada como referencia.

A fin de reforzar lo antes visto, se adicionan los siguientes ejemplos, ver Figura 3.

1. Convertir $0.2\text{ V vs Ag/AgCl/KCl(sat)}$ a (a) ENH y (b) Hg/HgO, NaOH . (a) Ubicamos 0.2 V por encima de la referencia de Ag/AgCl (Figura 3), esto en la escala del ENH equivale a $0.2\text{ V} + 0.192\text{ V}$, lo que da un valor de 0.392 V vs ENH .

(b) $0.2\text{ V vs Ag/AgCl, KCl(sat)}$ equivale a 0.392 V vs ENH , la diferencia de potencial entre este potencial y la nueva referencia (Hg/HgO, NaOH) está dada por: $0.926\text{ V} - 0.392\text{ V} = 0.534\text{ V}$, como el potencial está por debajo de la referencia se le asigna un signo negativo, obteniendo un valor de $-0.534\text{ V vs Hg/HgO, NaOH}$.

2. Convertir -0.10 V vs ENH a $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (sat)}$

Localizamos el punto que corresponda a 0.1 V por debajo del potencial del ENH, la diferencia de este valor con respecto al potencial del electrodo de $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (sat)}$ (calomel saturado) es de $0.1\text{ V} + 0.241\text{ V}$, lo que da una diferencia de 0.341 V como el potencial está por debajo de la nueva referencia el signo asignado es negativo y en consecuencia $-0.341\text{ V vs Ag/AgCl}$ corresponde a -0.1 V vs ENH .

Referencias

1. Trassati, S. The absolute electrode potential: an explanatory note, *Pure & Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 955-966.
2. Ng, W. Y. Conversion of potentials in voltammetry and potentiometry. *J. Chem. Edu.*, **1988**, *65*, 727.
3. Q. D. Trinh, Converting potentials between different reference electrodes, <http://demonstrations.wolfram.com/ConvertingPotentialsBetweenDifferentReferenceElectrodes>. Accesado por última vez marzo 2017.
4. Converting Potentials to another Reference Electrode <http://www.consultrsr.net/resources/ref/refpots3.htm> Accesado por última vez marzo 2017.

La Sociedad Química de México A.C.

Convoca a empresas y personas que deseen apoyar la operación de la Sociedad Química de México A.C. como patrocinadores.
Categorías y montos sugeridos:

Categoría	Aportaciones
Argentium	\$8,000.00
Aurum	\$12,000.00
Platinum	\$20,000.00 en adelante