

# El Electrodo de Vidrio y el Signo de los Potenciales

JUAN RODRÍGUEZ RÉGULI

Subdirector del Instituto de Química y Profesor de Electroquímica de la Facultad de Química y Farmacia de Montevideo.

El electrodo de vidrio es en la actualidad el electrodo más usado para efectuar medidas de fuerzas electromotrices, a partir de las cuales pueden obtenerse los valores numéricos de diversas e importantes propiedades intensivas, de soluciones en estudio.

Una de las aplicaciones más importantes es la determinación del pH de soluciones acuosas. Para ello es necesario armar un par galvánico<sup>(1)</sup> p. 145, conveniente. Siempre se trata de dos electrodos de referencia<sup>(2)</sup> p. 25, <sup>(3)</sup> p. 171, iguales o diferentes, colocados a uno y otro lado de una delgada pared de vidrio. El electrólito de la parte exterior está constituido precisamente por el líquido cuyo pH se quiere medir.

Aunque hace mucho tiempo que se conoce el electrodo de vidrio, los trabajos definitivos principalmente de Belcher y MacInnes<sup>(4)</sup>, Dole<sup>(5)</sup> (6) (7), MacInnes y Dole<sup>(8)</sup> y Dole y Wiener<sup>(9)</sup>, junto con el desarrollo simultáneo de dispositivos electrónicos apropiados, han permitido interpretar en forma adecuada su teoría y obtener técnicas de trabajo sumamente simples.

Dos electrodos de hidrógeno, ambos con el hidrógeno gaseoso a la presión de una atmósfera, sumergidos en soluciones acuosas de actividades hidrogeniónicas  $(H^+)_1$  y  $(H^+)_2$ , dan, una vez eliminado el potencial de difusión, una fuerza electromotriz<sup>(1)</sup> p. 151:

$$E(H_1-H_2) = A \log \frac{(H^+)_1}{(H^+)_2} \quad [1]$$

y dado que:

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+) \quad [2]$$

$$\text{De aquí se deduce: } E(\text{H}_1 - \text{H}_2) = A (\text{pH}_2 - \text{pH}_1) \quad [3]$$

$$\text{pH}_1 = \text{pH}_2 - \frac{E(\text{H}_1 - \text{H}_2)}{A}$$

Si el segundo electrodo es el normal de hidrógeno:

$$\text{pH}_2 = \text{pH}_X = 0$$

y resulta::

$$\text{pH}_X = - \frac{E(\text{H}_X - \text{H}_X)}{A} \quad [4]$$

Sea la siguiente cadena que permite efectuar medidas con el electrodo de vidrio:



y representemos por  $E(V_1 - V_2)$  su fuerza electromotriz.

Si los electrodos de referencia, en nuestro caso electrodos de calomelanos saturados, son absolutamente iguales, y el electrodo de vidrio se comporta como si fueran dos electrodos de hidrógeno de igual presión de hidrógeno gaseoso unidos por los soportes metálicos, y no tomamos en cuenta el potencial de asimetría, la fuerza electromotriz anterior vendrá dada por la expresión:

$$\begin{aligned} E(V_1 - V_2) &= E(\text{Cs} - \text{H}_1) + E(\text{H}_2 - \text{Cs}) = E(\text{H}_2 - \text{Cs}) - E(\text{H}_1 - \text{Cs}) \\ E(V_1 - V_2) &= E(\text{H}_2 - \text{H}_1) \end{aligned} \quad [5]$$

Los distintos pasajes anteriores han sido efectuados siguiendo la regla enunciada por Giribaldo<sup>(3)</sup> p. 185 y <sup>(1)</sup> p. 162.

Procediendo análogamente a como hicimos con el electrodo de hidrógeno, se obtiene para el pH la expresión:

Se deduce:

$$\text{pH}_X = \frac{E(V_X - V_X)}{A} \quad [6]$$

En la práctica nunca se trabaja con los electrodos normales de hidrógeno, quinhidrona o vidrio. Para utilizar las ecuaciones [4] y [6]

deben calcularse los valores de  $E(H_X - H_N)$  y de  $E(V_X - V_N)$  a partir de otras medidas de fuerzas electromotrices.

Las experiencias efectuadas han demostrado la exactitud de la ecuación [5], distinta de la obtenida primitivamente por Giribaldo<sup>(5)</sup> p. 171. En todos los casos aparece una pequeña desviación siempre en el mismo sentido, debida al potencial de asimetría, valor que no se conserva constante para un mismo electrodo, sino que depende de la temperatura y de la composición de los electrolitos (en general fueron soluciones topes patrones) utilizados.

### BIBLIOGRAFIA

1. D. Giribaldo. Teoría General Redox de los Pares Galvánicos. Proceedings of the Eight American Scientific Congress, 145 (1940).
2. M. Dole. The Glass Electrode, 1941, J. Wiley.
3. D. Giribaldo. Expresión de la reacción y cálculos potenciométricos en la determinación del pH. 1937. Barreiro y Ramos.
4. Belcher y MacInnes. J. Am. Chem. Soc., 53, 3315 (1931).
5. M. Dole. J. Am. Chem. Soc., 53, 4260 (1931).
6. M. Dole. J. Am. Chem. Soc., 54, 3095 (1932).
7. M. Dole. J. Chem. Phys., 2, 862 (1934).
8. D. A. MacInnes y M. Dole. J. Am. Chem. Soc., 52, 29 (1930).
9. M. Dole y B. Z. Wiener. Trans. Electrochem. Soc., LXXII, 107 (1937).