



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"



ELABORACION DE DOS ELECTRODOS DE ESTADO
SOLIDO, UNO SELECTIVO PARA CLORUROS Y
OTRO PARA YODUROS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
ESPERANZA PINEDA GAONA

DIRECTORES DE TESIS

I.Q. JOSE FRANCO PEREZ AREVALO

Q.F.B. JOSE DE JESUS PEREZ SAAVEDRA



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 está 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.

I N D I C E

	pág.
Introducción	1
Capítulo 1. Objetivos	6
Capítulo 2. Generalidades	8
1.- Análisis Técnico del Electrodo de Estado Sólido del Tipo <i>Metal/Sol Insoluble/Anión</i> ($M/MX/X^-$)	9
1.1.- Equilibrio Electroquímico Representativo	10
1.2.- Potencial Electrodoico	11
1.3.- Potencial de Celda	12
1.3.1.- Potencial de Unión Líquida	13
1.4.- Medición de Potencial	15
1.5.- Efecto del Ion Interferente en la Medición del Potencial	16
1.5.1.- Coeficiente de Selectividad	18
1.6.- Análisis del Efecto del Ion Interferente en los Sistemas Electroquímicos $Ag/AgCl/Cl^-$ y $Ag/AgI/I^-$	21

1.7.- Determinación Experimental del Coeficiente de Selectividad Mediante el Método de Soluciones Separadas	25
Capitulo 3. Desarrollo Experimental	28
Capitulo 4. Análisis y Tratamiento de Datos	44
Conclusiones	56
Anexo 1. Resultados Experimentales	59
Anexo 2. Gráficas	70
Anexo 3. Concentración de las Soluciones Mezcla de Yoduros y Cloruros	87
Bibliografía	92

INTRODUCCION

Los electrodos de estado solido selectivos de iones (EESSI's), son sistemas electroquimicos en los cuales se genera una diferencia de potencial a través de la interfase electrodo/electrolito. En donde, el potencial bajo ciertas condiciones es dependiente de la actividad de una sola especie en disolucion.

Efectuando una revision de varios titulos de revistas internacionales especializadas en química, se observa que el tema de los EESSI's sigue siendo vigente por la gran cantidad de articulos que presentan estas revistas en relacion al tema⁽¹⁾. En estos articulos se hace mención a ciertas características de los EESSI's, como son: Su fabricación, funcionamiento, metodología para su evaluación y utilización, además de sus muy variadas aplicaciones.

Uno de los motivos por el que los EESSI's son estudiados con interés, es por el importante papel que desempeñan dentro de la potenciométrica, ya que mediante el uso de EESSI's se logra medir alguna propiedad eléctrica, en condiciones que directa o indirectamente permiten establecer un vínculo entre la magnitud de la propiedad y la actividad de alguna especie química en particular. Es decir, los EESSI's son sistemas que nos permiten medir la diferencia de potencial a intensidad nula de una celda electroquímica. La relación teórica entre la diferencia de potencial y la actividad de la especie en disolución se realiza a través de la ecuación de Nernst.

Los métodos potenciométricos con un EESSI's apropiado son útiles porque permiten conocer tanto la actividad⁶ al equilibrio, como la concentración analítica de la especie en cuestión, ésta última se determina al aplicar alguno de los métodos de titulación potenciométrica, según la especie química que se tenga (por ejemplo; oxido-reducción, ácido-base, precipitación, etc.).

6 La actividad⁽²⁾ de un ión x en solución (a 25° C), se relaciona con su concentración C_x , expresada como molaridad mediante la ecuación: $a_x = \gamma_x C_x$ en donde γ_x es el coeficiente de actividad de x y depende de la fuerza iónica de la solución. Así mismo, para soluciones diluidas γ_x es prácticamente la unidad lo que permite aproximar la actividad con la concentración.

La gran aceptación de los EESSI's se debe a que sus mediciones de potencial son rápidas y confiables. Además, de lo sencillo y económico que es su uso en un gran número de análisis. Estas características les han permitido reemplazar a ciertas técnicas analíticas previamente existentes y competir en los últimos años con otras técnicas instrumentales de análisis.

De manera general podemos decir que el desarrollo de los EESSI's en las instituciones de educación superior en México, es limitado. Y en lo que concierne al origen de los EESSI's utilizados, es de importación (por ejemplo: CORNING, BECKMAN, ORION, etc.). No obstante, que algunos de ellos podrían ser preparados en los laboratorios de estas instituciones, siempre y cuando se cuente con la infraestructura requerida, la que no es demasiado sofisticada.

Actualmente en la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán - UNAM, se trabaja en un proyecto de investigación que consiste, en establecer las bases principales con las cuales se compruebe que en el laboratorio se pueden elaborar EESSI's económicos, confiables y sencillos en su uso. El trabajo de tesis aquí presentado, forma parte de dicho proyecto y su objetivo general es:

El reutilizar los electrodos de vidrio rotos de la membrana, para elaborar un sistema electroquímico que sea selectivo a cloruros y otro a yoduros.*

* En estos electrodos se quebró accidentalmente la membrana de vidrio, quedando intacto el alambre de plata junto con el cloruro de plata (adherido a el alambre).

En las prácticas realizadas en los laboratorios de Química Analítica de la FESC-UNAM, los electrodos de vidrio (que son selectivos a los iones H^+), suelen quebrarse accidentalmente de la membrana debido a lo frágil de su constitución. Estos electrodos que ya no funcionan para lo que fueron diseñados, motivaron el trabajo de tesis, ya que a partir de ellos se elaboraron electrodos de estado sólido selectivos de halogenuros (Cl^- , I^-), económicos y confiables en trabajos de investigación y a nivel docente (prácticas de laboratorio). Lográndose así darle una aplicación a un material que se consideraba inservible.

Este trabajo de tesis consiste de: Cuatro capítulos, conclusiones y tres anexos.

En el capítulo 1, se dan a conocer los objetivos particulares del presente trabajo de tesis. En el capítulo 2, se explica la estructura y el principio del sistema electroquímico relativo a *Metal/Sal insoluble/Anión*, siendo éste el sistema electroquímico general de estudio en esta tesis. (ejemplos: $Ag/AgCl/Cl^-$; $Ag/AgI/I^-$; $Ag/AgS/S^-$; etc.). En el capítulo 3, se muestran las metodologías experimentales que se aplican para elaborar dos electrodos de estado sólido, uno para cloruros y otro a yoduros. Además de observar la variación que describe la

selectividad de cada uno de los electrodos, hacia el ión de interés, por la presencia de un ión interferente. Con la ayuda de los parámetros teóricos que rigen el principio del sistema electroquímico en cuestión, en el capítulo 4 se hace el análisis y tratamiento de los datos obtenidos experimentalmente en el capítulo 3. En la parte final del presente trabajo se presentan las conclusiones a las que se llegó en base a los resultados del capítulo 4. El anexo 1, contiene de manera tabulada y en el orden en que se obtuvieron experimentalmente los datos de potencial (E) para cada una de las soluciones preparadas. En el anexo 2, se encuentran las gráficas de E versus pX (en donde $X=Cl^-$ o I^-), que se construyeron a partir de los datos del anexo 1. En el anexo 3, se indican las concentraciones de las soluciones a las cuales se les determinó el potencial y que no fueron especificadas con detalle en el desarrollo experimental correspondiente.

C A P I T U L O

1

20

OBJETIVOS

- 1.- A partir de un electrodo de vidrio roto* de la membrana elaborar un electrodo de estado sólido selectivo a cloruros.
 - 1.1.- Establecer el intervalo de concentraciones en el cual la respuesta del electrodo hacia los cloruros es Nernstiana.
 - 1.2.- Verificar el efecto interferente que produce la presencia de los iones yoduro en la selectividad del electrodo hacia los cloruros. Y a partir de ello establecer los valores límites de concentración de ambos iones, en donde el efecto es apreciable o poco significativo.

- 2.- A partir del electrodo de estado sólido selectivo a cloruros elaborar un electrodo de estado sólido selectivo a yoduros.
 - 2.1.- Establecer el intervalo de concentraciones, en donde la respuesta del electrodo hacia los yoduros es Nernstiana.
 - 2.2.- Comprobar que los cloruros en un cierto intervalo de concentraciones, no interfieren significativamente en la respuesta del electrodo a los yoduros.

* Ver pie de página 9

C A P I T U L O

2

GENERALIDADES

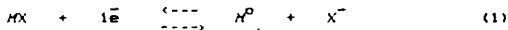
1.- ANALISIS TEORICO DEL ELECTRODO DE ESTADO SOLIDO, DEL TIPO METAL/ SAL INSOLUBLE/ ANION , (M/HX/X⁻).

En esta sección, se analizará desde un punto de vista teórico al sistema electroquímico, que está constituido de la siguiente estructura: Un metal, *M*, recubierto parcialmente por una ligera película de una sal poco soluble en agua, *HX*, y que se encuentra sumergida en una disolución acuosa que contiene al ión X^- (en donde *X* representa a un halógeno).

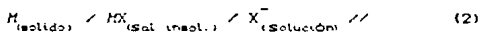
El interés de estudiar este sistema electroquímico, se debe a que su estructura cae dentro del esquema general de los sistemas particulares $Ag/AgCl/Cl^-$ y $Ag/AgI/I^-$, que son los que se utilizarán en la parte experimental de esta tesis, con el objeto de demostrar que son electrodos de estado sólido selectivos a yoduros y cloruros, respectivamente.

1.1.- EQUILIBRIO ELECTROQUIMICO REPRESENTATIVO

Cuando un alambre de metal, M , se recubre parcialmente por una sal poco soluble en agua, MX , y se sumerge en una disolución acuosa que contiene al ión X^- (ver fig. 1), se sabe que se presentan tanto un equilibrio químico de solubilidad⁽³⁾, como un electroquímico⁽⁴⁾. Y que el equilibrio electroquímico representativo del sistema, es la suma de ambos equilibrios.



Basandonos en la ecn. (1), el sistema electroquímico puede ser representado mediante la estructura:



En donde la línea diagonal sencilla significa un límite entre las dos fases y la línea diagonal doble indica que el sistema electroquímico (llamado semi-celda⁽⁵⁾), podrá ser unido a otro. Y cuando este sea el caso se tendrá una celda electroquímica⁽⁶⁾.

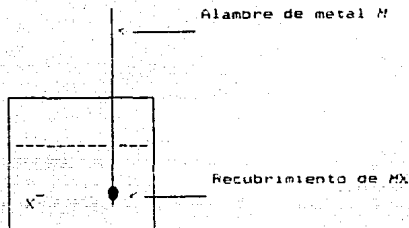


Figura 1.- Electrodo de Estado Sólido del tipo $M-MX-X^-$

1.2.- POTENCIAL ELECTRODICO

Como producto del equilibrio electroquímico (ver ecn. 1), que se establece en el sistema, se genera un potencial llamado potencial electrodoico (γ)¹, descrito en términos de la actividad del anión mediante la ecuación de Nernst².

$$\gamma_{MX, MX}^- = \gamma_{MX, MX}^{\ominus} + 0.059 \log a_{X^-} \quad (3)$$

En donde:

$\gamma_{MX, MX}^-$ = Es el potencial electrodoico del sistema, expresado en volts (V).

$\gamma_{MX, MX}^{\ominus}$ = Es un potencial estándar.

a_{X^-} = Representa la actividad del ion X^- .

Es importante señalar que a nivel de laboratorio, el potencial electroquímico que se genera en una semicelda no es posible medirlo como tal. Solamente se puede medir la diferencia de potenciales electroquímicos (también llamado diferencia de potencial (E) o fuerza electromotriz (fem), de una celda electroquímica.

1.3.- POTENCIAL DE CELDA

Si consideramos que la semicelda que está representada por la figura (1), se une a un sistema de referencia⁽⁹⁾, entonces tendremos una celda electroquímica (ver fig. 2). Y la diferencia de potencial que se genera en ella, podrá ser expresada a través de la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + 0.059 \log 1/a_x \quad (4)$$

En donde:

E = Es el potencial de la solución, en volts (V).

E° = Es una constante que incluye el potencial del electrodo de referencia y al de unión líquida⁽¹⁰⁾

a_x = La actividad del ión X^{-}

Y 0.059 $2.3RT/nF$, cuando $T=25^{\circ} C$ y $n=1$

1.3.1.- POTENCIAL DE UNIÓN LÍQUIDA

Las soluciones que constituyen la celda electroquímica en cuestión se encuentran en contacto eléctrico a través de un puente salino (ver fig. 2), lo que genera un potencial en la interfase solución/puente, llamado potencial de unión líquida, ξ_l , y expresado mediante la ecuación:

$$E = E_{med} + \xi_l \quad (5)$$

En donde:

$E = E_s$ es el potencial de la celda electroquímica con unión líquida.

E_{med} = Representa el potencial de la celda sin unión líquida.

Existen diferentes condiciones⁽¹¹⁾ en las que el potencial de unión líquida puede ser poco significativo o permanecer constante. Si el caso es el primero, entonces la diferencia de potencial expresado mediante la ecuación (5), se reduce a:

$$E = E_{med} \quad (6)$$

La ecuación anterior como una función de la actividad de los iones x , puede ser expresada de la siguiente forma:

$$E = E^{\circ} + 0.059 \log 1/a_x \quad (7)$$

Y E° representa únicamente al potencial del electrodo de referencia.

Si el potencial de unión líquida permaneciera constante, entonces E° contempla a éste y al potencial del electrodo de referencia.

1.4. - MEDICION DE POTENCIAL

Para medir la diferencia de potencial de una celda electroquímica, es necesario unir las partes metálicas de ambas semiceldas a un potenciómetro y mantener el contacto eléctrico de las dos soluciones mediante un puente salino (tubo con jalea de agar-agar saturado en KNO_3), como se ilustra en la figura siguiente:

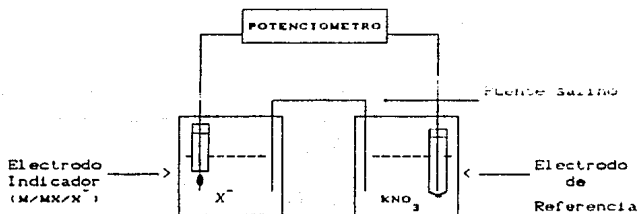


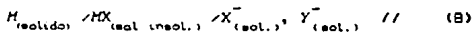
FIGURA 2 .- Celda electroquímica reversible
($M/MX/X^-$ // SISTEMA DE REFERENCIA)

En la práctica es posible determinar el potencial cuando la corriente que se extrae de la celda es poco significativa (potenciometría a intensidad nula) y esto se logra con el uso del potenciómetro, operándolo según el principio de Pogendorf⁽¹²⁾. Además de que los sistemas electroquímicos que constituyen la

celda deberán ser; un electrodo de referencia que marque un punto de partida y un electrodo que mida las variaciones del potencial, las que solo en ciertas condiciones serán función de la actividad de uno de los iones. Y cuando éste sea el caso, entonces el electrodo se denominará electrodo de estado sólido selectivo al ión.

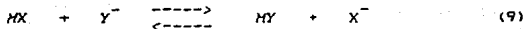
1.5.- EFECTO DEL IÓN INTERFERENTE EN LA MEDICION DEL POTENCIAL

Bajo ciertas condiciones los electrodos de estado sólido selectivos de iones (EESSI's), no responden exclusivamente al ión para cuya medición fueron diseñados. Aunque en general su respuesta es mayor para este ión primario que para otros. Y la magnitud de dicha respuesta dependerá de varios factores, los que serán mencionados a su tiempo. Por lo pronto consideremos lo siguiente; cuando un alambre de metal, M , recubierto parcialmente por una sal poco soluble en agua, MX , se sumerge en una solución acuosa que contiene al ión X y al ión interferente Y^* , entonces el sistema electroquímico así descrito se muestra con la estructura:



* Se sabe que Y es un ión interferente porque se encuentra interactuando en el equilibrio químico que define al sistema electroquímico en cuestión.

Y el equilibrio químico que define la interacción entre las especies existentes, Y^- , X^- y H^+ , con la reacción:



Si consideramos que el sistema electroquímico denotado por la estructura (8), se une a un sistema de referencia (ver fig. 2), entonces tendremos una celda electroquímica. En donde, la diferencia de potencial que se genera en ella como una función de la actividad de los iones X^- y Y^- , se expresa con la ecuación de Nikol'sky⁽¹³⁾:

$$E = E^0 + 0.059 \log (a_{x^-} + K_{x^-,y^-} a_{y^-}) \quad (10)$$

En donde, E es el potencial de la celda electroquímica determinado experimentalmente, a_{x^-} y a_{y^-} representan las actividades de los iones X^- y Y^- respectivamente, E^0 es una constante que incluye al potencial del electrodo de referencia y al potencial de unión líquida. Y K_{x^-,y^-} es el coeficiente de selectividad⁽¹⁴⁾.

1.5.1. - COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD

Analizando la ecuación 10 de Nikolsky encontramos que la respuesta del potencial del electrodo hacia el ión X depende del término $(K_{x-,y-} a_{y-})$. De aquí, que para conocer la forma en que influyen cada una de las variables que lo conforman, efectuaremos primeramente el estudio del coeficiente de selectividad, suponiendo para ello que $a_{x-} = a_{y-}$.

El coeficiente de selectividad define la capacidad de un electrodo para distinguir entre diferentes iones en la misma solución. Y esto podrá ser comprobado de la siguiente forma: Si consideramos que se tiene el equilibrio químico de la ecuación 9 entonces la expresión del coeficiente de selectividad en función de las constantes de solubilidad ⁽¹²⁾ S_x de MX y MY , es expresado por la ecuación:

$$K_{x-,y-} = S_{MX} / S_{MY} \quad (11)$$

Se sabe que cuando :

$$K_{x-,y-} = 1 \quad (12)$$

la respuesta del electrodo para ambos iones es la misma, es decir no distingue entre uno y otro.

Y si

$$K_{x-,y} \ll 1 \quad (13)$$

La presencia de los iones Y no interfieren en la respuesta del electrodo hacia los iones X.

Sin embargo cuando $K_{x-,y-} \gg 1$ (14)

La presencia de los iones Y sí interfieren en la respuesta del electrodo hacia los iones X .

En relación al estudio anterior de $K_{x-,y-}$, si ahora consideramos que $a_{x-} \neq a_{y-}$, entonces en la ecn. (10) se aprecia que la respuesta del electrodo hacia el ión X ya no depende únicamente del valor del coeficiente de selectividad, si no del término $(K_{x-,y-} a_{y-})$. Es por ello que si:

$$a_x = K_{x-,y-} a_{y-} \quad (15)$$

Entonces la respuesta del electrodo no distinguirá entre un ión y otro. Es decir, de acuerdo a la ecuación de Nikolsky se aprecia que ambos términos contribuyen de igual forma al potencial.

Sin embargo, cuando la siguiente relación se mantiene:

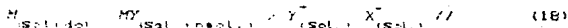
$$a_x \gg K_{x,y} a_y \quad (16)$$

entonces a_x contribuye en mayor proporción al potencial, lo que significa que los iones Y no interfieren significativamente, es decir, el electrodo responderá exclusivamente a los iones X. Y por consiguiente la posición del equilibrio químico que representa al sistema en estudio (ver ecn. 9), estará desplazado hacia la izquierda y el sistema electroquímico representativo (ver estructura 6), se mantiene.

Finalmente cuando se tiene que:

$$a_x \ll K_{x,y} a_y \quad (17)$$

los iones Y sí interfieren en la selectividad del electrodo por los iones X, a tal grado que el equilibrio químico (ver ecn. 9), es desplazado hacia la derecha, lo que quiere decir que el precipitado de MY que se encontraba adherido a el alambre M del electrodo, tenderá a disolverse para dar lugar simultáneamente a la formación de MY . Y es por ello que el nuevo sistema electroquímico será representado con la estructura:



Resumiendo el estudio general realizado respecto a la

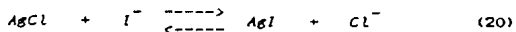
ecuación de Nikolsky, podemos decir que ésta define la respuesta del electrodo hacia un ión X en presencia de un ión interferente Y mediante un valor de potencial. En donde, la magnitud de dicha respuesta dependerá del término $(K_{X,Y} \cdot \alpha_Y^{-})$.

1.6.- ANALISIS DEL EFECTO DEL ION INTERFERENTE EN LOS SISTEMAS ELECTROQUIMICOS: $Ag/AgCl/Cl^-$ y $Ag/AgI/I^-$.

Basándonos en el estudio anterior y en parámetros teóricos ya existentes, a continuación analizaremos el efecto del ión interferente en los sistemas electroquímicos $Ag/AgCl/Cl^-$ y $Ag/AgI/I^-$, que son los que se utilizarán en este trabajo de tesis. Por ejemplo, cuando un electrodo de estado sólido selectivo a cloruros se introduce en una solución que no sólo contiene al ión para el cual fue diseñado (Cl^-), sino que además se encuentran los iones I^- . Entonces, el sistema descrito es representado mediante la estructura:



Y el equilibrio químico que involucra a las especies que conforman a dicho sistema, se expresa a continuación:



Si el sistema electroquímico (ver estructura 19), se une a un sistema de referencia, se tendrá una celda electroquímica. En donde, la diferencia de potencial que se genera en ella como una función de la actividad de los iones presentes, se muestra con la ecuación de Nikolsky:

$$E = E^{\circ} + 0.059 \log (a_{\text{Cl}^-} + K_{\text{Cl}^-, \text{I}^-} a_{\text{I}^-}) \quad (21)$$

Además, el coeficiente de selectividad se determina aplicando la ecn. (11) y los valores de las constantes de solubilidad de AgCl y AgI de tablas⁽¹⁰⁾.

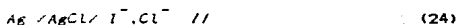
$$K_{\text{Cl}^-, \text{I}^-} = S_{\text{AgCl}} / S_{\text{AgI}} \quad (22)$$

$$= \frac{1.56 \times 10^{-10}}{1.5 \times 10^{-16}} = 1 \times 10^6$$

El valor del coeficiente de selectividad de 1×10^6 muestra que su magnitud es tal que aún cuando se tengan yoduros en una concentración de 1×10^{-6} M y cloruros 1×10^{-1} M el término $K_{\text{Cl}^-, \text{I}^-}$ contribuirá en mayor proporción al potencial (ver ecn. 10). Ya que, en estas condiciones se mantiene la relación:

$$a_{\text{Cl}^-} \ll K_{\text{Cl}^-, \text{I}^-} \quad (23)$$

Lo que quiere decir, que la presencia de los iones I^- sí interfiere en la respuesta del electrodo hacia los cloruros, de manera tal que el equilibrio químico que definió al sistema químico en cuestión (ver ecuación 20), estará desplazado hacia la derecha. Esto en términos físicos implica que el precipitado de $AgCl$ que se encontraba adherido a el alambre de plata, se disuelve para dar lugar simultaneamente a la formación de AgI . Y es así, que se forma un nuevo sistema electroquímico, el cual es denotado con la estructura:



El sistema electroquímico denotado por la ecn. (24), representa ahora a un electrodo de estado sólido selectivo a los yoduros. En donde, el equilibrio químico que involucra a las especies existentes, se denota con la ecn. (20). Y la diferencia de potencial que se genera al unir el sistema electroquímico a uno de referencia, con la ecuación:

$$E = E^0 + 0.059 \log (a_{I^-} + K_{I^-, Cl^-} a_{Cl^-}) \quad (25)$$

Para comprobar teóricamente que los cloruros no interfieren en la respuesta del electrodo a los yoduros, se calcula el valor del coeficiente de selectividad, utilizando la ecn. (11).

$$K_{I,Cl^-}^- = S_{AgI} / S_{AgCl} \quad (26)$$

$$= \frac{1.5 \times 10^{-16}}{1.56 \times 10^{-10}} = 1 \times 10^{-6}$$

Si el valor del coeficiente de selectividad se sustituye en la ecu. (21), se observa que aun cuando se tengan concentraciones de yoduros de 1×10^{-6} M y de cloruros 1×10^{-4} M, el termino a_{I^-} contribuye en mayor proporción al potencial, ya que se mantiene la relación:

$$a_{I^-} \gg K_{I,Cl^-}^- a_{Cl^-} \quad (27)$$

Lo que significa que los iones Cl^- no interfieren significativamente en la selectividad del electrodo por los yoduros. Es decir, el equilibrio químico que definió inicialmente al sistema electroquímico (ver ecu.20), es desplazado hacia la derecha y es así como el electrodo de estado sólido sigue siendo prácticamente el mismo, ya que no sufre alteraciones significativas en su constitución.

1.7.- DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD MEDIANTE EL METODO DE SOLUCIONES SEPARADAS.

Existen varios métodos⁽²¹⁾ mediante los que se logra determinar el coeficiente de selectividad. El uso de alguno de ellos dependerá de las características del sistema electroquímico en cuestión⁽²²⁾. Es por ello que en este trabajo de tesis, a continuación solo se explicará el *METODO DE SOLUCIONES SEPARADAS*, el cual se recomienda cuando el electrodo presenta respuesta Nernstiana.

Si consideramos que tenemos el sistema electroquímico denotado por la estructura B, se sabe que la respuesta del potencial para varias actividades del ión primario $X^{\bar{m}}$ se expresa con la ecuación:

$$E_1 = E^0 - 0.059 \log a_{X^{\bar{m}}} \quad (1)$$

Además, dicha ecuación podrá ser expresada mediante un gráfico como se muestra en la figura 6 y el mismo caso será para el ión interferente $Y^{\bar{n}}$.

La respuesta para la mezcla de iones X^- y Y^- está dada por :

$$E_1 = E^0 - 0.059 \log (\alpha_{x^-} + K_{x^-,y^-} \alpha_{y^-}) \quad \text{(III)}$$

Para obtener la respuesta para el ión interferente Y^- , se considera en la ecuación anterior que $\alpha_{x^-} = 0$.

$$E_2 = E^0 - 0.059 \log K_{x^-,y^-} \alpha_{y^-} \quad \text{(III)}$$

Restando las ecuaciones (I) y (III) :

$$E_1 - E_2 = E^0 - 0.059 (\log K_{x^-,y^-} + \log \alpha_{y^-} - \log \alpha_{x^-}) \quad \text{(IV)}$$

Si $\alpha_{x^-} = \alpha_{y^-}$ la ecuación (IV) se reduce a:

$$\frac{E_1 - E_2}{-0.059} = \log K_{x^-,y^-} \quad \text{(V)}$$

Por lo tanto pueden calcularse un gran número de valores de K_{x^-,y^-} a partir de las diferencias de potencial ($E_1 - E_2$), que corresponden a actividades iguales del ión primario y del interferente.

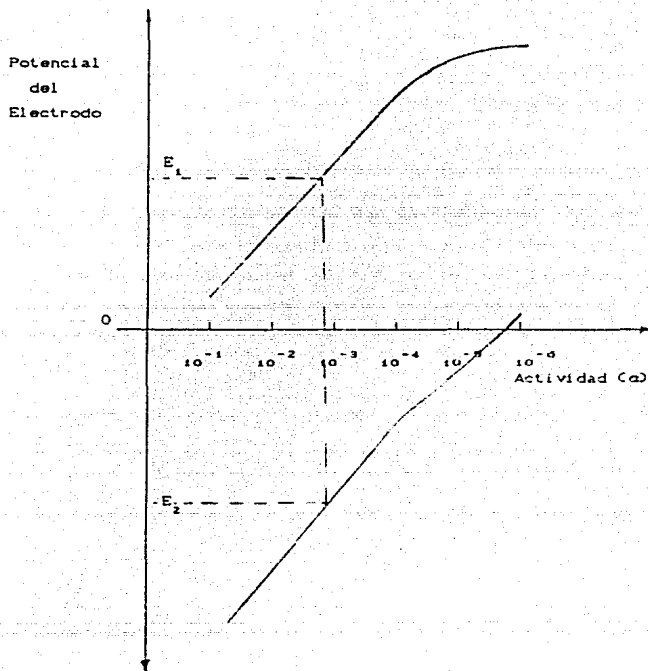


Figura 6. - Cálculo de $K_{x-,y-}$ usando el método de soluciones separadas.

C A P I T U L O

3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo experimental del trabajo de tesis, la lista de material, equipo, y reactivos utilizados, es la siguiente.

MATERIAL

- 1 Bureta graduada de 50 ml
- 1 Embudo de vidrio
- 1 Espátula
- 2 Barras magnéticas
- 6 Matraces volumétricos de 500 ml
- 2 Matraces volumétricos de 1000 ml
- 6 Pipetas volumétricas de 10 ml
- 1 Perilla
- 2 Pissetas
- 1 Soporte universal (con un par de pinzas)
- 3 Vasos de precipitado de 50 ml
- 1 Vaso de precipitado de 150 ml
- 1 Vidrio de reloj

Nota: Todo el material de vidrio es de la marca PYREX.

EQUIPO

1 Balanza analítica

Marca: **METTLER** Modelo: **H72**

1 Electrodo de referencia de calomel

Marca: **CORNING** No de cat. **476002**

2 Electrodo indicadores de pH (rotos* de la membrana de vidrio)

Marca: **CORNING** No de cat. **476105;476022**

1 Agitador magnético

Marca: **CORNING** Modelo: **PC - 353**

1 Potenciómetro

Marca: **CORNING** Modelo: **7**

* Ver pie de página 2

REACTIVOS

Cloruro de sodio (NaCl)

Nitrato de plata (AgNO₃)

3

Nitrato de potasio (KNO₃)

3

Yoduro de sodio (NaI)

Solución patrón de NaCl 0.1 M (de la marca MERCK)

Nota: Todos son reactivos de grado analítico de la marca BAKER.

A continuación se describen los desarrollos experimentales que se efectuaron para cumplir con los objetivos descritos en el capítulo 2. Y se enumeran de acuerdo al orden en que se encuentran los objetivos.

1.- El desarrollo experimental, asociado con la elaboración de un electrodo de estado sólido selectivo a cloruros, a partir de un electrodo de vidrio roto* de la membrana, es el siguiente:

A un electrodo de vidrio roto* (ver figura 3), cuidando de no dañar su sistema *Alambre de plata/Cloruro de plata*, se le quita completamente la membrana y las partes correspondientes de vidrio, con la ayuda de un esmeril. Después, se introduce en un vaso de precipitado con agua bidestilada para hidratarlo. Este nuevo electrodo (ver figura 3a), se denomina electrodo de estado sólido selectivo a cloruros y será usado posteriormente.

1.1.- El desarrollo experimental, que muestra la respuesta del electrodo de estado sólido hacia los cloruros, comprende varias etapas y éstas se explican a continuación:

En la etapa 1.1a).- Se preparan las siguientes soluciones y los puentes de unión líquida.

1000 lt de NaCl de concentración aproximada 0.2 M

* Ver pie de página 3

1000 lt de NaI de concentración aproximada 0.2 M
500 ml de AgNO_3 de concentración aproximada 0.2 M
2 puentes agar-agar saturados en KNO_3

Etapa 1.1b.- Se estandarizan las soluciones anteriores

Para determinar la concentración del nitrato de plata, se aplica el método de titulación potenciométrica, utilizando una solución valorante de NaCl 0.1 M (solución patrón de la marca MERCK), las titulaciones se hacen por triplicado y la concentración promedio que se obtiene es de 0.2 M. Para estandarizar las soluciones de NaCl y NaI se aplica el mismo método de titulación y se usa como solución valorante la de nitrato de plata 0.2 M. Las titulaciones para ambas soluciones se hicieron por triplicado y la concentración promedio que se obtuvo para cada una es de 0.1998 M, la cual para fines prácticos será considerada 0.2 M.

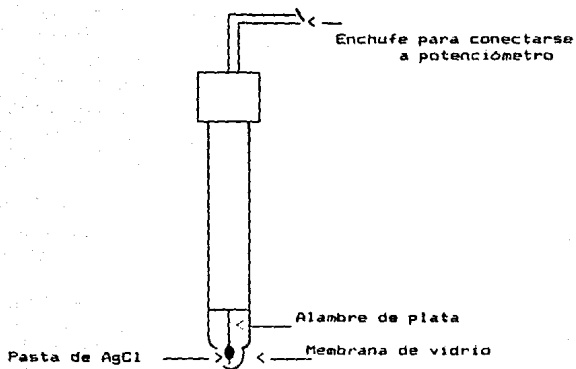


Figura 3.- Electrodo de vidrio (roto de la membrana)

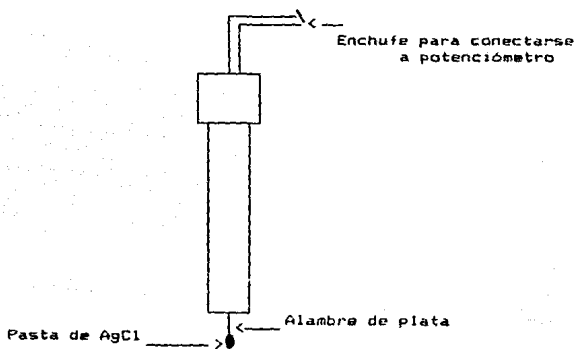


Figura 3a.- Electrodo de estado sólido selectivo a cloruros

Etapa 1.1c).- A partir de la solución estándar de NaCl 0.2 M se preparan las siguientes soluciones y la fuerza iónica ⁽¹⁷⁾ de cada una se ajusta a 0.4 M con KNO_3 2 M .

Solución de NaCl	Concentración mol/lit
1	2×10^{-1}
2	1×10^{-1}
3	2×10^{-2}
4	1×10^{-2}
5	2×10^{-3}
6	1×10^{-3}
7	2×10^{-4}
8	2×10^{-5}
9	2×10^{-6}

TABLA 1

Etapa 1.1d).- Se determinan los potenciales de las soluciones de NaCl de la tabla 1 , de la siguiente forma:

Con una pipeta volumétrica se miden 10 ml de la solución 9 de NaCl y se transfieren a un vaso de precipitado de 50 ml, el cual contiene 10 ml de agua bidestilada, la solución se mantiene en agitación constante durante 10 min y se determina su potencial mediante el montaje que se ilustra en la figura 4. En donde se usa como electrodo de referencia el de calomel saturado y de medida el electrodo de estado sólido selectivo a cloruros, el

primero se encuentra sumergido en una solución de nitrato de potasio 0.1 M y el segundo en la solución problema de NaCl. Además, ambas soluciones están unidas por un puente salino de agar-agar. Y a su vez, las partes metálicas de los electrodos se unen al potenciómetro. Así mismo, previamente a cada determinación de potencial el potenciómetro es calibrado. Para medir el potencial de las soluciones restantes se aplica el mismo procedimiento experimental. Después de cada lectura, el puente salino, el electrodo de medida y el vaso que contenía la solución de NaCl se enjuagan con agua bidestilada.

1.2.- El desarrollo experimental que muestra la respuesta del electrodo de estado sólido hacia los cloruros en la presencia de yoduros, consiste de las etapas siguientes:

Etapas 1.2a.- Se preparan las soluciones de NaI a partir de la solución estándar de NaI 0.2 M

Solución de NaI	Concentración mol/l
1	2×10^{-1}
2	2×10^{-2}
3	2×10^{-3}
4	2×10^{-4}
5	2×10^{-5}
6	2×10^{-6}

TABLA A

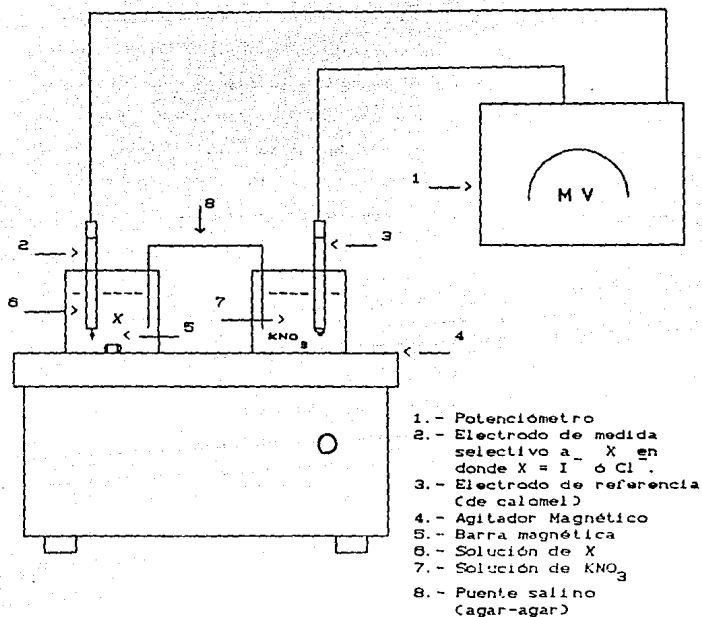


Figura 4.- Montaje experimental utilizado para determinar el potencial de una solución que contiene a la especie X.

Etapa 1.2b).- Se preparan las soluciones mezcla de yoduro de sodio y cloruro de sodio, mediante las soluciones individuales de las tablas 1 y A respectivamente. Y la fuerza iónica de cada una se ajusta a 0.2 M con nitrato de potasio 2 M. Para efectos prácticos, las concentraciones de las soluciones aquí preparadas se muestran en las tablas de la 2 a la 7 en el anexo 3. A continuación, sólo se da a conocer a una de ellas.

Solución mezcla	Concentración de NaI en mol/l o pi^{\oplus}
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	1×10^{-6}

TABLA A

Etapa 1.2c).- Se determinan los potenciales de las soluciones mezcla de yoduro de sodio y cloruro de sodio, de la siguiente forma:

Se miden con una pipeta volumétrica 50 ml de la solución mezcla 9 de la tabla 2 y se transfieren a un vaso de precipitado

⊕ pi corresponde a: $-\log$ de la concentración de yoduros.

de 50 ml , la solución se mantiene en agitación constante durante 10 min. y se determina su potencial utilizando el mismo montaje descrito en la etapa 1.10. De igual forma se obtienen los potenciales de las soluciones restantes. Y despues de cada lectura el material correspondiente se enjuaga con agua bidestilada.

2.- El desarrollo experimental asociado con la elaboración de un electrodo de estado sólido selectivo a yoduros, a partir del electrodo de estado sólido selectivo a cloruros , es el siguiente:

El electrodo de estado sólido selectivo a cloruros se sumerge en una solución de NaI 2 M, durante 5 hrs. En este lapso de tiempo, se observa un cambio de coloración de gris a verde en el sólido que esta adherido en el alambre de plata (ver fig. 5), lo que indica que se tiene un nuevo sistema electroquímico, el cual será utilizado como electrodo de estado sólido selectivo a yoduros en el siguiente desarrollo experimental.

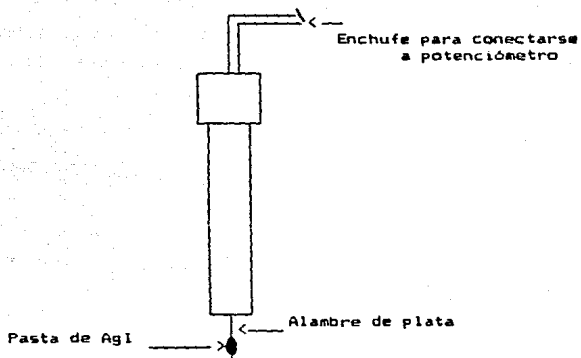


Figura 5.- Electrodo de estado sólido selectivo a yoduros

2.1.- El desarrollo experimental que muestra la respuesta del electrodo de estado sólido hacia los yoduros comprende de dos etapas:

Etapa 2.1a.- A partir de la solución estandarizada de NaI se preparan las siguientes soluciones, ajustando la fuerza iónica en cada una de ellas con KNO_3 0.2 M.

Solución de NaI	Concentración mol/lit
1	2×10^{-1}
2	1×10^{-1}
3	2×10^{-2}
4	1×10^{-2}
5	2×10^{-3}
6	1×10^{-3}
7	2×10^{-4}
8	2×10^{-5}
9	2×10^{-6}

TABLA 8

Etapa 2.1b.- Se determina el potencial de las soluciones de NaI de la tabla 8, mediante el mismo procedimiento que se describió en la Etapa 1.1a con la única diferencia de que el electrodo de medida utilizado en el montaje experimental (ver fig. 4), se sustituye por el electrodo de estado sólido selectivo a yoduros.

2.2.- El desarrollo experimental que permite observar la variación que describe la selectividad del electrodo hacia los yoduros, en la presencia de los cloruros, comprende de varias etapas, a continuación se explican:

Etapa 2.2a.- A partir de la solución estándar de NaCl 0.2 M, se preparan las siguientes soluciones:

Solución de NaCl	Concentración mol/l
1	2×10^{-1}
2	2×10^{-2}
3	2×10^{-3}
4	2×10^{-4}
5	2×10^{-5}
6	2×10^{-6}

TABLA B

Etapa 2.2b.- Se preparan las soluciones mezcla de yoduro de sodio y cloruro de sodio, a partir de las soluciones individuales de las tablas A y B respectivamente. Además la fuerza iónica de cada una se ajusta a 0.2 M con nitrato de potasio 2 M. Las concentraciones de las soluciones preparadas se muestran en las tablas de la 9 a la 14, a continuación solo se muestra a una de ellas, el resto se encuentra en el anexo 3.

Solución mezcla	Concentración de NaI en mol/l a pCl=0
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	5×10^{-5}
9	1×10^{-5}
10	5×10^{-6}

TABLA 9

Etapa 2.2c).- Se mide el potencial de las soluciones mezcla de yoduro de sodio y cloruro de sodio, aplicando practicamente el mismo procedimiento que se describio en el Etapa 1.2c), con la única diferencia de que el electrodo de medida del montaje experimental (ver fig. 4), se sustituye por el electrodo de estado sólido selectivo a yoduros.

Nota: Es importante señalar que la fuerza iónica de todas las soluciones a las cuales se les determinó el potencial, se ajustó a 0.2 M con KNO_3 2M, con una desviación de $\pm 5\%$.

C A P I T U L O

4

En este capítulo se realizará el análisis y tratamiento de los datos experimentales que se obtuvieron en cada uno de los desarrollos experimentales del capítulo 3, de la siguiente forma:

1.- Al trazar $E = f(pCl)$ (ver gráfica 1 en anexo 2), se observa que la curva presenta una relación aparentemente lineal en un cierto intervalo de concentraciones de cloruros (pCl). En base a ello se aplica el método de regresión lineal a diferentes conjuntos de puntos, en donde el primero corresponde a los puntos que francamente caen dentro de la recta de la curva de $E = f(pCl)$, el siguiente conjunto contiene un punto adicional a diferencia del anterior y así sucesivamente. Los valores de la correlación (r), pendiente (m) y ordenada al origen (b) que se obtienen en cada una de las regresiones, se muestran en el siguiente cuadro.

Intervalo de puntos (E, pCl) considerados	No de puntos	Valores de la curva		
		r	m	b
(1, 0.06) a (9.9, 0.2)	6	0.9997	0.057	1.5×10^{-3}
(1, 0.06) a (4, 0.250)	7	0.9983	0.055	6.0×10^{-3}
(1, 0.06) a (5, 0.250)	8	0.9919	0.050	1.7×10^{-2}

CUADRO 15

Los resultados del cuadro 15 muestran, estadísticamente hablando, que existe una función lineal hasta los primeros seis puntos, es decir:

$$E = f(pCl) \text{ es lineal en } 5 \times 10^{-4} \leq C_{Cl^-} \leq 1 \times 10^{-1} \text{ M}$$

Y la ecuación que describe la linealidad, es la siguiente:

$$E = 0.0015 + 0.057 pCl \quad (28)$$

Si comparamos los valores de la ecn. (28) con los que establece la ecuación de Nernst (ver página 12), se observa que:

$$b_{Exp.}^{(ENH)} = 0.243$$

$$b_{Teórico}^{(ENH)} = 0.221$$

$$m_{Exp.} = 0.057$$

$$m_{Teórico} = 0.059$$

La primera diferencia se debe, a que el valor de $b_{Exp.}^{(ENH)}$ no sólo representa al potencial del electrodo de referencia, sino que además incluye los potenciales generados por la imposición de la fuerza iónica y por la unión líquida.

La ligera desviación que presenta el valor de la pendiente experimental respecto de la teórica, está relacionada con la de la temperatura, ya que ésta no fue controlada.

(ENH) Referido al electrodo normal de hidrógeno.

De acuerdo al análisis y tratamiento de datos efectuado en este punto, podemos decir que la respuesta del electrodo hacia los cloruros es Nernstiana en el intervalo de concentraciones mencionado con anterioridad. Y la causa por la que el electrodo no responde Nernstianamente a los cloruros en concentraciones menores de 5×10^{-4} M. se debe a las bajas concentraciones de estos, ya que en estas condiciones los cloruros no logran definir un potencial (a intensidad nula), característico de ellos. Es decir, se lleva a cabo la formación de un potencial mixto⁽⁸⁾ (muy variable), en el cual contribuyen los cloruros, el agua con sus propiedades oxido reductoras y así como las impurezas que contiene⁽⁹⁾.

2.- Al igual que en el punto anterior. Se efectua un análisis de la grafica 4 (ver anexo 2) de $E = f(pI)$. En donde, para definir el intervalo de concentraciones en el que la función es lineal, se aplica el método de regresión lineal a diferentes conjuntos de puntos, obteniendose los siguientes resultados:

Intervalo de puntos (E, pI), considerados	No de puntos	Valores de la curva		
		r	n	b
(1, 0.3) a (3.3, -0.170)	6	0.9995	0.057	-0.375
(1, 0.3) a (4, -0.130)	7	0.9997	0.057	-0.358
(1, 0.3) a (5, -0.085)	8	0.9980	0.060	-0.364

CUADRO 16

Con los valores reportados en el cuadro 16 se comprueba estadísticamente que:

$$E = f(pI) \text{ es lineal en } 1 \times 10^{-4} \leq C_i^- \leq 1 \times 10^{-1} M$$

Y la ecuación que define la linealidad, es la siguiente:

$$E = -0.398 + 0.057 pI \quad (29)$$

Comparando los valores que definen la recta experimental con los que establece la ecuación de Nernst:

$$\begin{array}{ll} \text{(ENH)} & \text{(ENII)} \\ b_{\text{Exp.}} = -0.116 & b_{\text{Teórico}} = -0.133 \\ \\ m_{\text{Exp.}} = 0.057 & m_{\text{Teórico}} = 0.059 \end{array}$$

Se aprecia que el valor de la ordenada al origen experimental difiere de la teórica. Esto, al igual que en el punto anterior se debe a que el primero no sólo contempla al potencial del electrodo de referencia sino que además incluye la suma de los potenciales generados por la unión líquida y la imposición de la fuerza iónica. En lo que se refiere a la segunda comparación, el valor de la pendiente experimental se desvía ligeramente de la teórica porque el factor temperatura de la cual dependen ambas no fue controlado.

De acuerdo al análisis y tratamiento de datos realizado, se comprueba que el electrodo responde Nernstianamente a los yoduros en el intervalo de concentraciones mencionado. Debido a las bajas concentraciones de yoduros (1×10^{-4} M), que se tienen en los últimos puntos, no se logra medir un potencial característico de ellos. Y al igual que en el caso anterior, se forma un potencial mixto muy variable, en el cual contribuyen los yoduros, el agua con sus características oxidoreductoras y así como las impurezas que contiene. Es por ello que $E = f(pI)$ no es una función lineal en este rango de concentraciones de yoduros.

3.- Para determinar el efecto que producen los cloruros en la medición de los yoduros, se mide el potencial a una serie de soluciones que contienen en concentraciones iguales y diferentes a ambos iones. Y mediante los valores obtenidos se trazan las curvas de $E = f(pI)$ para cada valor de pCl (ver gráficas de la 10 a la 15). Posteriormente, cuando cada una de ellas se compara con la curva de $E = f(pI)$ a $C_{Cl} = 0$ (ver gráfica 9), se observa que todas al igual que esta, describen un comportamiento lineal en el mismo rango de concentraciones ($1 \times 10^{-4} \leq C_I \leq 1 \times 10^{-2}$ M). Con el objeto de corroborar lo dicho, se aplica el método de regresión lineal a cada uno de los conjuntos de puntos que comprenden tal intervalo y los valores que se obtienen se muestran en el cuadro 17.

Gráfica de E=f(pCl)	Valor de pCl	Datos de las rectas		
		r	m	b
9	*	0.9997	0.057	-0.358
10	6	0.9997	0.057	-0.358
11	5	0.9997	0.057	-0.357
12	4	0.9998	0.057	-0.358
13	3	0.9998	0.057	-0.358
14	2	0.9996	0.060	-0.303
15	1	0.9998	0.061	-0.301

CUADRO 17

Como se puede apreciar los valores de r reportados en el cuadro anterior, comprueban que todas las gráficas describen una función lineal al igual que la 9, no obstante la presencia de los cloruros. Además, si se comparan los valores de la pendiente y la ordenada al origen de la gráfica 9 ($C_{Cl} = 0$), con los valores promedio de las seis rectas:

$$\bar{m}_p = 0.057$$

$$\bar{m}_{10-15} = 0.058$$

$$\bar{b}_p = -0.358$$

$$\bar{b}_{10-15} = -0.359$$

$$* C_{Cl} = 0$$

Entonces, se observa que existe poca discrepancia en ambas comparaciones, lo que significa que los cloruros no interfieren significativamente en la respuesta del electrodo hacia los yoduros. De acuerdo al estudio realizado en el capítulo 2, se esperaban estos resultados, ya que el valor del coeficiente de selectividad teórico ($K_{I,Cl}^T = 1 \times 10^{-6}$), así lo suponía. De aquí que otra de las formas de corroborar que los cloruros no interfieren en la respuesta del electrodo, es con el valor del coeficiente de selectividad experimental ($K_{I,Cl}^E = 1 \times 10^{-6}$) calculado por el método de soluciones separadas⁽²⁰⁾ (ver páginas 25 - 27). Ya que si éste se sustituye en la ecuación de Nikolsky, al igual que se hizo con $K_{I,Cl}^T$ entonces se aprecia que aún cuando se tengan las más altas concentraciones de cloruros (1×10^{-1} M) y las más bajas de yoduros (1×10^{-6} M), la relación $a_{I^-} \gg K_{I,Cl}^- a_{Cl^-}$ se mantiene lo que quiere decir que a_{I^-} contribuirá en mayor proporción al potencial.

4.- Del primer análisis y tratamiento de datos realizado en este capítulo, sabemos que el electrodo de estado sólido describe una respuesta lineal hacia los cloruros en un intervalo de 5×10^{-4} a 1×10^{-1} M. Además, de acuerdo al estudio efectuado en el capítulo 2, se espera que los yoduros interfieran en la respuesta del electrodo por los cloruros, debido a que el valor del coeficiente de selectividad teórico ($K_{Cl, I}^T = 1 \times 10^6$) es tan grande que el término $K_{Cl, I}^T \cdot a_I^-$ contribuye en mayor proporción al potencial en la ecuación de Nikolsky. Para verificar esto, se aplica el método de soluciones separadas a los datos experimentales y el valor del coeficiente de selectividad calculado ($K_{Cl, I}^E = 1 \times 10^6$), es idéntico al teórico, por lo que se comprueba lo esperado.

Con la finalidad de observar experimentalmente la forma en la cual los yoduros interfieren en la respuesta del electrodo por los cloruros, se trazan las curvas de $E = f(pCl)$ para cada valor de pI . Posteriormente, al ser comparadas cada una de ellas con la curva de $E = f(pCl)$ a $C_{Cl}=0$, se observa que a medida que aumenta la concentración de yoduros éstas se desvían aún más del comportamiento de la curva de referencia ($C_{Cl}=0$). Y la magnitud de la desviación, se calcula aplicando el método de regresión lineal a diferentes cantidades de puntos de cada una de las gráficas, los resultados se muestran en el cuadro 18.

Gráfica de $E_v/(pCl)$	Valor de pI	No de puntos (E, pCl) considerados	Datos de la correlación		
			r	m	b
1	*	6	0.9997	0.057	1.5×10^{-3}
		7	0.9983	0.055	6.0×10^{-3}
		8	0.9910	0.050	1.7×10^{-2}
2	d	6	0.9997	0.058	1.5×10^{-3}
		7	0.9983	0.055	6.0×10^{-3}
		8	0.9910	0.050	1.7×10^{-2}
3	5	3	0.9996	0.055	4.0×10^{-3}
		6	0.9987	0.051	9.5×10^{-3}
		7	0.9988	0.050	1.2×10^{-2}
4	4	3	0.9965	0.046	2.6×10^{-3}
		6	0.9993	0.049	-1.2×10^{-3}
		7	0.9965	0.046	4.1×10^{-3}
5	3	3	0.9943	0.051	-1.3×10^{-2}
		6	0.9757	0.026	8.5×10^{-3}
		7	0.9380	0.200	2.1×10^{-2}
6	2	3	0.9985	0.020	1.4×10^{-2}
		6	0.9625	0.014	2.4×10^{-2}
		7	0.9152	0.011	3.0×10^{-2}
7	1	3	—	0.000	0.000
		6	—	0.000	0.000

CUADRO 1B

3 Los primeros seis puntos comprenden el intervalo de concentraciones de 5×10^{-3} a $1 \times 10^{-1}M$, en donde la respuesta del electrodo por los cloruros es lineal, cuando $C_I = 0$

* $C_I = 0$

Los valores que se reportan en el cuadro anterior nos permiten visualizar: La forma en que decrece la pendiente hasta llegar a ser cero con el incremento de la concentración de yoduros, así como el intervalo en donde $E = f(pCl)$ es lineal. Y en lo que respecta a la ordenada de origen de cada una de las funciones, presentan una desviación significativa respecto de la ordenada al origen de la función de $E = f(pCl)$ a $C_I = 0$. Independientemente de estos resultados, de acuerdo al estudio realizado con los coeficientes de selectividad teórico y experimental se esperaba que $m \approx 0$ para cualquier función de $E = f(pCl)$ a diferentes pI , aún cuando se tuvieran presentes a los yoduros en bajas concentraciones. Sin embargo, a diferencia de la gráfica 15 de $E = f(pCl)$ a $pI = 1$, no fue así. De acuerdo a la desviación (ver cuadro 19), que existe en en cada una de las pendientes respecto de la de referencia ($m_0 = 0.057$), se cree que la diferencia que existe en ambos estudios se debe, a que el equilibrio químico (ver ecn.20) que representaba la interacción de las especies en el sistema, se desplaza tan lentamente a la izquierda que probablemente el tiempo que se dio (10 min.) para lograr el nuevo equilibrio químico no fue el suficiente.

Desviación δ	$(m_0 - m_{1+t})$
1	0.000
2	0.007
3	0.009
4	0.022
5	0.044
6	0.058

CUADRO 19

δ Las desviaciones fueron calculadas considerando los pendientes que corresponden a la correlación de los primeros seis puntos de cada una de las gráficas.

C O N C L U S I O N E S

Basandose en cada uno de los analisis y tratamiento de datos experimentales, a continuacion, se establecen las conclusiones:

1.- Los valores de $r = 0.9997$, $m = 0.057$ y $b = 1.5 \times 10^{-3}$ obtenidos de la correlacion lineal que se hizo a los datos experimentales, comprueban que se elaboro un electrodo de estado solido selectivo a cloruros, cuya respuesta es Nernstiana en un intervalo de 5×10^{-4} a 1×10^{-1} M.

2.- Se elaboro un electrodo de estado solido selectivo a yoduros en un intervalo de 1×10^{-4} a 1×10^{-1} M. Asi lo demuestran los valores de $r = 0.9997$, $m = 0.057$ y $b = -0.358$, ya que definen la funcion lineal de $E = f(pI)$ Nernstianamente en dicho intervalo de concentraciones.

3.- Los cloruros en un intervalo de 1×10^{-6} a 1×10^{-1} M no interfieren significativamente en la respuesta del electrodo de estado solido por los yoduros. Tal afirmacion, se genero a partir del valor calculado experimentalmente del coeficiente de selectividad ($K_{Cl, I}^E = 1 \times 10^{-6}$) y cuando los valores promedio de $\bar{r} = 0.9997$, $\bar{m} = 0.058$ y $\bar{b} = -0.359$ que definen las funciones lineales de $E = f(pI)$ a diferentes pCl se comparan con los de la recta de $E = f(pI)$. Ya que al no existir entre ellos una diferencia significativa se corrobora lo anteriormente dicho.

4.- Se comprobó experimentalmente que los yoduros en un intervalo de concentraciones de 1×10^{-5} a 1×10^{-1} M, si interfieren en la respuesta del electrodo hacia los cloruros. Aunque, cabe señalar que en base a los valores de los coeficientes de selectividad teórico y experimental (1×10^{-6}), se esperaba que los yoduros en 1×10^{-6} M también interfirieran. Además, de que el comportamiento del electrodo hacia los cloruros en presencia de cualquiera de estas concentraciones de yoduros, debería de estar definida por $m=0$. Esto, de acuerdo al análisis y tratamiento de datos no fue así (ver capítulo 2), ya que los valores de r, m y b (ver cuadro 18), muestran la forma en que la pendiente se reduce con el incremento de la concentración de yoduros y solo se tiene que $m=0$ cuando se tiene la máxima concentración de estos (1×10^{-1} M). La discrepancia que existe en los resultados esperados y los obtenidos experimentalmente, probablemente se deba que el tiempo en cual se tomaron las lecturas (10 min), no fue el suficiente. Ya que el paulatino descenso del valor de las pendiente, llevan a pensar que la cinética de la reacción es lenta. Es por ello que cuando se encuentran presentes los yoduros en una concentración de 1×10^{-6} , el electrodo podrá ser usado como indicador de cloruros con buen grado de confiabilidad.

Es importante señalar que de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo surgen algunos aspectos interesantes como, el posible efecto cinético en el sistema mencionado. Sin embargo, este aspecto no fue estudiado, quedando abierto para el interés de futuros trabajadores.

A N E X O

1

RESULTADOS

De acuerdo al orden en que se realizaron los desarrollos experimentales en el capítulo 3, a continuación se muestran los resultados que se obtuvieron en cada uno de ellos.

- 1.- Mediante la aplicación de tratamientos mecánicos a un electrodo de vidrio roto*, se obtuvo un nuevo sistema electroquímico, el cual fue utilizado como electrodo de estado sólido indicador de cloruros.
- 2.- Se obtuvieron datos de potencial de cada una de las soluciones preparadas de cloruros, con los que se pretende analizar la respuesta del electrodo de estado sólido hacia dicho anión. Y se muestran en el cuadro 1.
- 3.- Se obtuvieron datos de potencial de las soluciones mezcla de yoduro de sodio y cloruro de sodio, con los que se pretende evaluar la respuesta del electrodo hacia los cloruros en la presencia de yoduros. Los valores de potencial se muestran en los cuadros del 2 al 7.

* Ver pie de página 3

4.- Como producto del tratamiento químico que se dio al supuesto electrodo de estado sólido indicador de cloruros, se observó un cambio de color de gris a verde en el precipitado que forma parte del electrodo, lo que hace suponer la obtención de un electrodo de estado sólido indicador de yoduros.

5.- Se obtuvieron datos de potencial con los que se pretende evaluar la respuesta del electrodo de estado sólido hacia los yoduros, los mismos que se localizan en el cuadro 8.

6.- Se obtuvieron datos de potencial de las soluciones mezcla de yoduro de sodio y cloruro de sodio, con los que se pretende analizar la variación que presenta la selectividad del electrodo de estado sólido hacia los yoduros en la presencia de cloruros. Los datos se muestran en los cuadros del 9 al 14.

Nota: Las gráficas de $E = f(X)$ (en donde $X = I \text{ ó } Cl$) correspondientes a los datos que se reportan en este anexo, se encuentran en el anexo 2.

TABLA 1		
Solución	Concentración de NaCl en mol/lit	Potencial $E_{(ENC)}$ (V)
1	1×10^{-6}	0.250
2	1×10^{-5}	0.250
3	1×10^{-4}	0.220
4	5×10^{-4}	0.190
5	1×10^{-3}	0.175
6	5×10^{-3}	0.135
7	1×10^{-2}	0.115
8	5×10^{-2}	0.075
9	1×10^{-1}	0.060

CUADRO 1.- Datos de potencial de diferentes concentraciones de cloruros.

Los potenciales de las soluciones de cloruros a diferentes valores de pI se reportan en los siguientes cuadros:

TABLA 2		
Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/l a $pI=6$	Potencial $E_{(ENC)}$ (V)
1	1×10^{-6}	0.250
2	1×10^{-5}	0.250
3	1×10^{-4}	0.220
4	5×10^{-4}	0.190
5	1×10^{-3}	0.175
6	5×10^{-3}	0.135
7	1×10^{-2}	0.115
8	5×10^{-2}	0.075
9	1×10^{-1}	0.060

CUADRO 2

TABLA 3		
Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/l a $pI=5$	Potencial $E_{(ENC)}$ (V)
1	1×10^{-6}	0.235
2	1×10^{-5}	0.235
3	1×10^{-4}	0.210
4	5×10^{-4}	0.180
5	1×10^{-3}	0.160
6	5×10^{-3}	0.130
7	1×10^{-2}	0.115
8	5×10^{-2}	0.075
9	1×10^{-1}	0.060

CUADRO 3

TABLA 4		
Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/l a $pH=4$	Potencial $E_{(ENC)}$ (V)
1	1×10^{-6}	0.180
2	1×10^{-5}	0.180
3	1×10^{-4}	0.180
4	5×10^{-4}	0.100
5	1×10^{-3}	0.145
6	5×10^{-3}	0.110
7	1×10^{-2}	0.095
8	5×10^{-2}	0.060
9	1×10^{-1}	0.030

CUADRO 4

TABLA 5		
Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/l a $pH=3$	Potencial $E_{(ENC)}$ (V)
1	1×10^{-6}	0.120
2	1×10^{-5}	0.120
3	1×10^{-4}	0.120
4	5×10^{-4}	0.120
5	1×10^{-3}	0.115
6	5×10^{-3}	0.100
7	1×10^{-2}	0.090
8	5×10^{-2}	0.050
9	1×10^{-1}	0.040

CUADRO 5

TABLA 6		
Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/lit a pHS	Potencial E _(ENC) (V)
1	1×10^{-6}	0.070
2	1×10^{-5}	0.070
3	1×10^{-4}	0.065
4	5×10^{-4}	0.065
5	1×10^{-3}	0.065
6	5×10^{-3}	0.060
7	1×10^{-2}	0.055
8	5×10^{-2}	0.040
9	1×10^{-1}	0.035

CUADRO 6

TABLA 7		
Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/lit a pHS	Potencial E _(ENC) (V)
1	1×10^{-6}	-0.010
2	1×10^{-5}	-0.010
3	1×10^{-4}	0.000
4	5×10^{-4}	0.000
5	1×10^{-3}	0.000
6	5×10^{-3}	0.000
7	1×10^{-2}	0.000
8	5×10^{-2}	0.000
9	1×10^{-1}	0.000

CUADRO 7

TABLA B		
Solución	Concentración de NaI en mol/lit	Potencial $E_{(ENC)}$ (-V)
1	1×10^{-6}	-0.030
2	1×10^{-5}	0.055
3	1×10^{-4}	0.130
4	5×10^{-4}	0.170
5	1×10^{-3}	0.190
6	5×10^{-3}	0.225
7	1×10^{-2}	0.245
8	5×10^{-2}	0.285
9	1×10^{-1}	0.300

CUADRO B.- Datos de potencial de diferentes
concentraciones de yoduros.

Los potenciales de las soluciones de yoduros a diferentes valores de pCl se reportan a continuación:

TABLA 9		
Solución mezcla	Concentración de NaI en mol/lit a pCl=6	Potencial $E_{(ENC)} (-V)$
1	1×10^{-6}	-0.040
2	5×10^{-6}	0.020
3	1×10^{-5}	0.050
4	1×10^{-4}	0.130
5	5×10^{-4}	0.170
6	1×10^{-3}	0.190
7	5×10^{-3}	0.225
8	1×10^{-2}	0.245
9	5×10^{-2}	0.285
10	1×10^{-1}	0.300

CUADRO 9

TABLA 10		
Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/lit a pCl=5	Potencial $E_{(ENC)} (-V)$
1	1×10^{-6}	0.050
2	5×10^{-6}	0.025
3	1×10^{-5}	0.050
4	1×10^{-4}	0.130
5	5×10^{-4}	0.170
6	1×10^{-3}	0.190
7	5×10^{-3}	0.225
8	1×10^{-2}	0.245
9	5×10^{-2}	0.285
10	1×10^{-1}	0.300

CUADRO 10

TABLA 11		
Solución mezcla	Concentración de NaI en mol/lit a pCl=4	Potencial E (ENC) (C-V)
1	1×10^{-6}	0.040
2	5×10^{-6}	0.025
3	1×10^{-5}	0.050
4	1×10^{-4}	0.180
5	5×10^{-4}	0.170
6	1×10^{-3}	0.185
7	5×10^{-3}	0.225
8	1×10^{-2}	0.245
9	5×10^{-2}	0.285
10	1×10^{-1}	0.300

CUADRO 11

TABLA 12		
Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/lit a pCl=3	Potencial E (ENC) (C-V)
1	1×10^{-6}	0.030
2	5×10^{-6}	0.050
3	1×10^{-5}	0.050
4	1×10^{-4}	0.180
5	5×10^{-4}	0.170
6	1×10^{-3}	0.190
7	5×10^{-3}	0.225
8	1×10^{-2}	0.245
9	5×10^{-2}	0.285
10	1×10^{-1}	0.300

CUADRO 12

TABLA 13		
Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/lit a pCl=2	Potencial E _(ENC) (-V)
1	1×10^{-6}	-0.050
2	5×10^{-6}	0.015
3	1×10^{-5}	0.045
4	1×10^{-4}	0.120
5	5×10^{-4}	0.165
6	1×10^{-3}	0.185
7	5×10^{-3}	0.225
8	1×10^{-2}	0.245
9	5×10^{-2}	0.285
10	1×10^{-1}	0.300

CUADRO 13

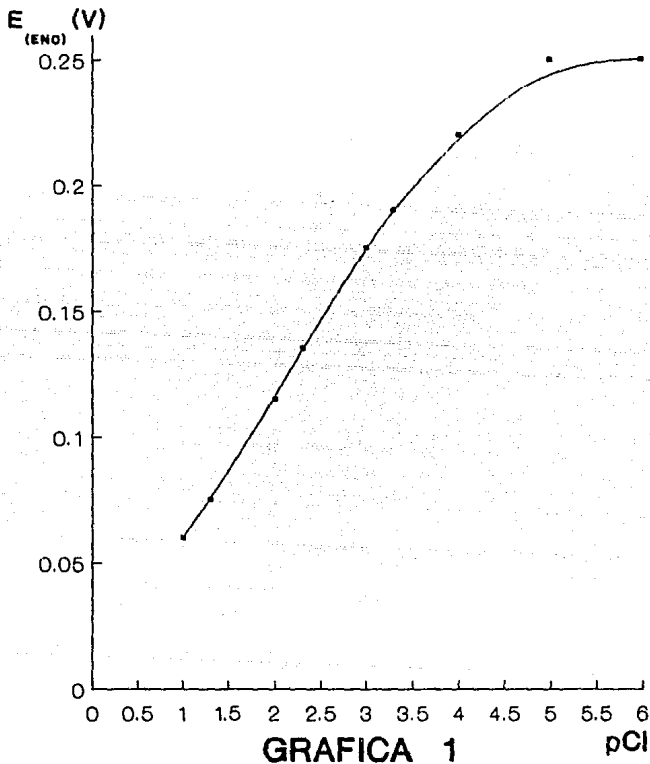
TABLA 14		
Solución mezcla	Concentración de NaI en mol/lit a pCl=1	Potencial E _(ENC) (-V)
1	1×10^{-6}	-0.025
2	2×10^{-6}	0.010
3	1×10^{-5}	0.040
4	1×10^{-4}	0.115
5	5×10^{-4}	0.160
6	1×10^{-3}	0.180
7	5×10^{-3}	0.220
8	1×10^{-2}	0.240
9	5×10^{-2}	0.280
10	1×10^{-1}	0.300

CUADRO 14

A N E X O

2

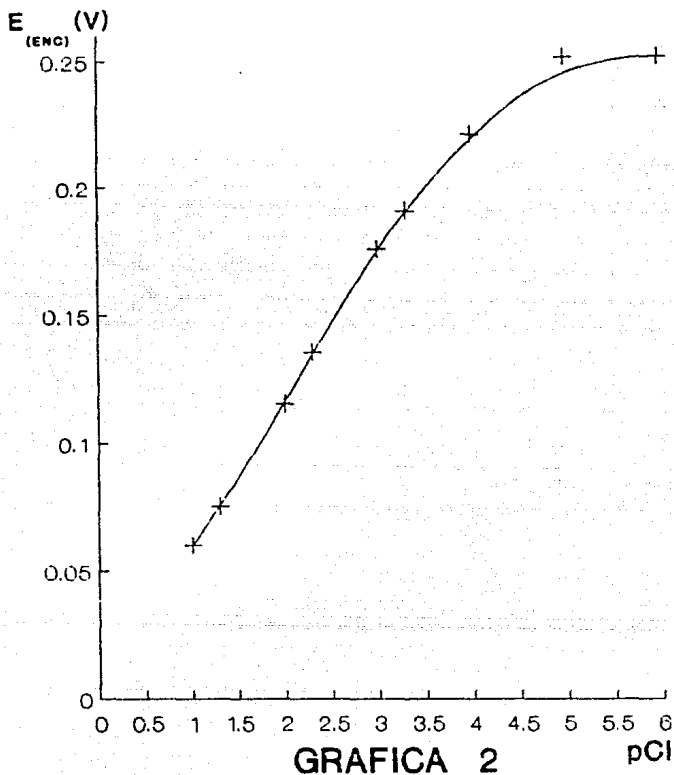
VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO INDICADOR DE CLORUROS



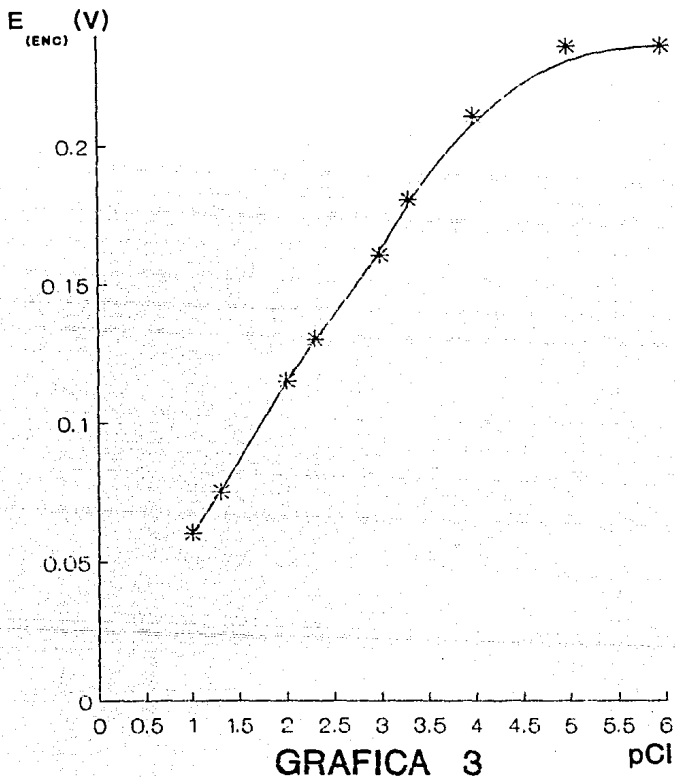
GRAFICA 1

pCl

VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO INDICADOR DE CLORUROS A $pI=6$

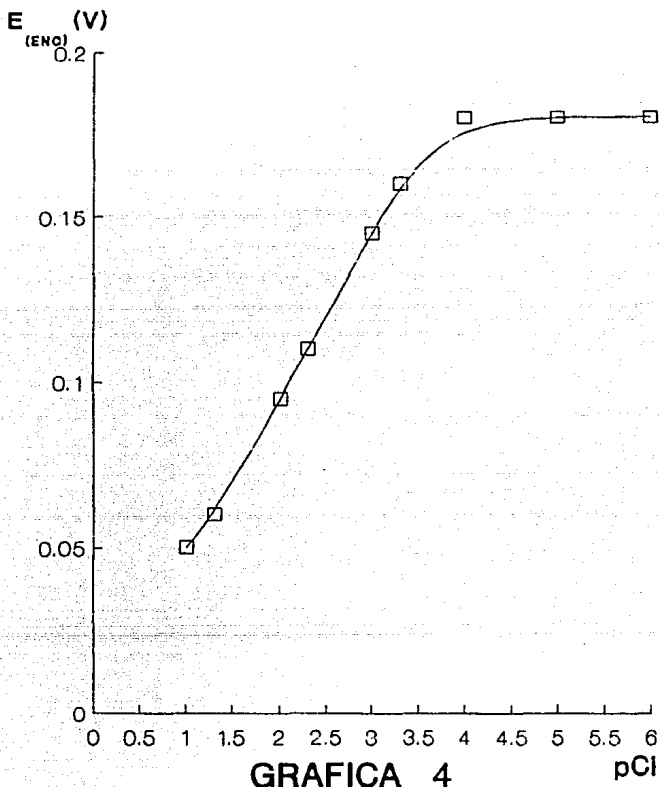


VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE CLORUROS A $pI=5$



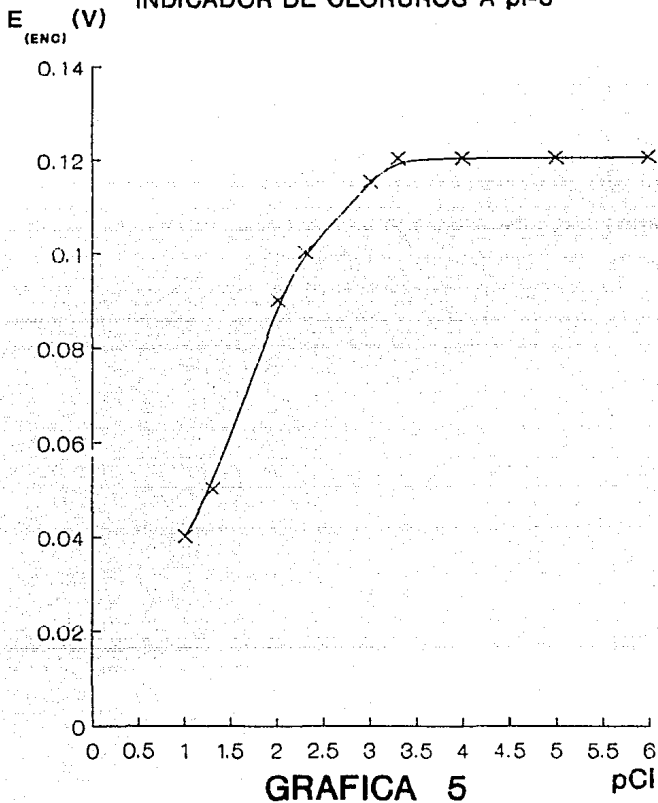
GRAFICA 3

VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE CLORUROS A $pI=4$

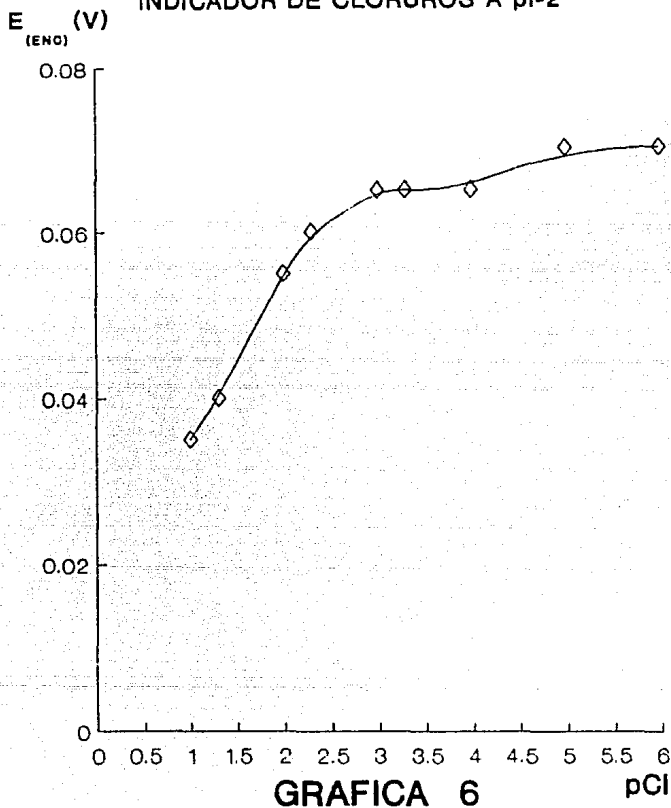


GRAFICA 4

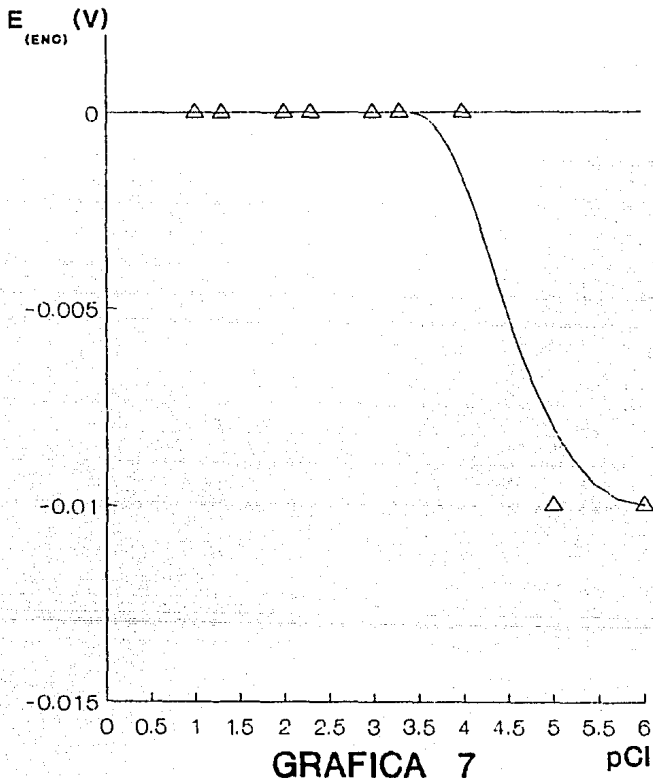
VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE CLORUROS A $pI=3$



VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE CLORUROS A $pI=2$



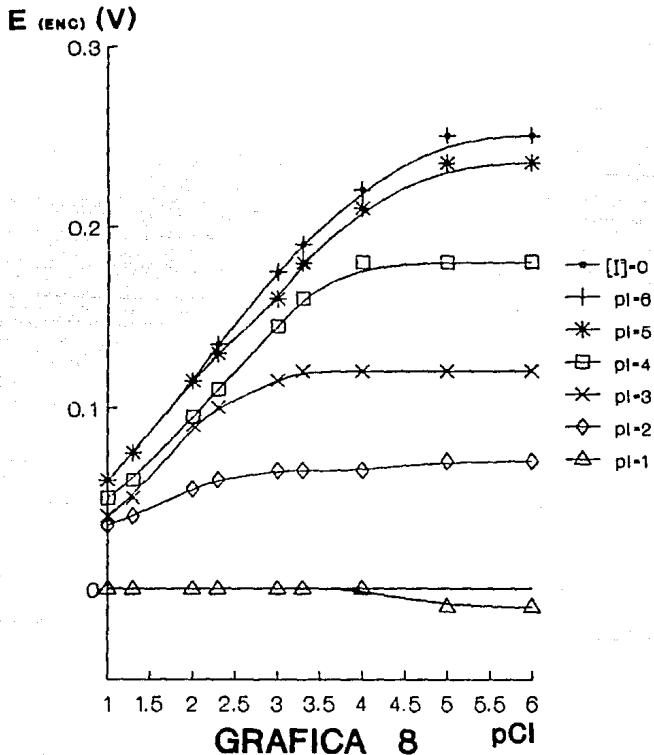
VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE CLORUROS A $pI=1$



GRAFICA 7

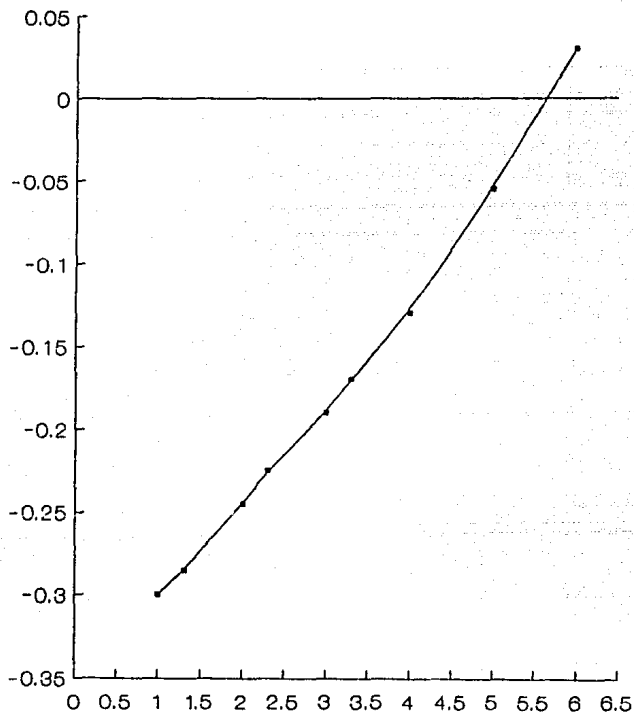
pCl

VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO INDICADOR DE CLORUROS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE YODUROS.



VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE YODUROS

E (V)
(EN C)



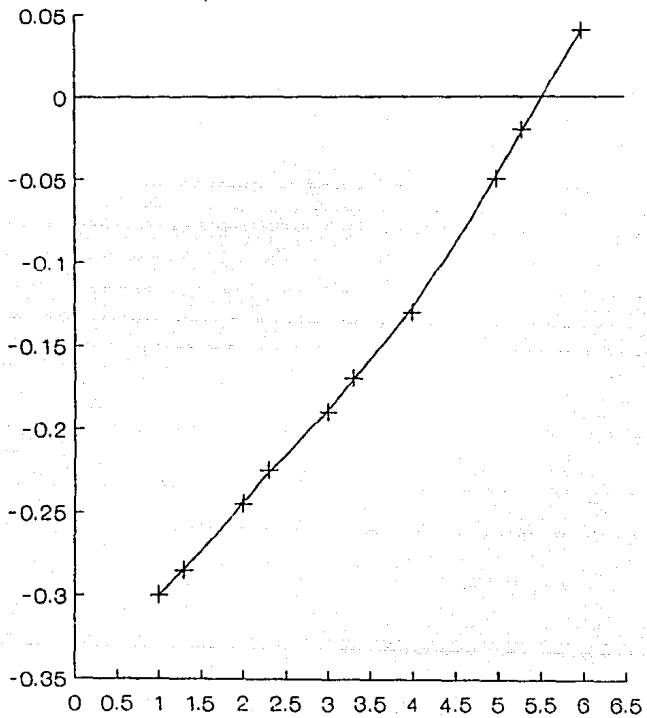
GRAFICA 9

pl

ESTA TESIS NO PUEDE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE YODUROS A $pCl=6$

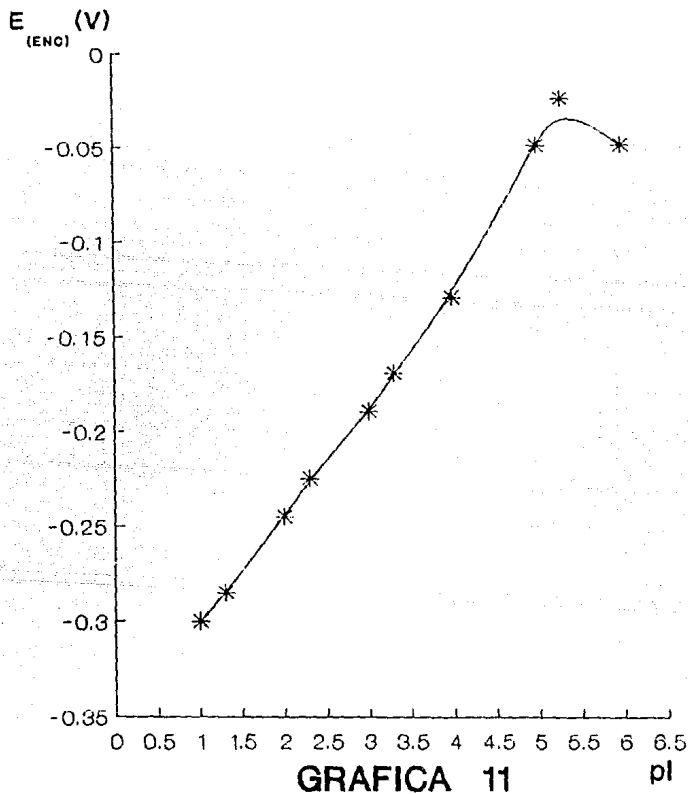
E (V)
(ENC)



GRAFICA 10

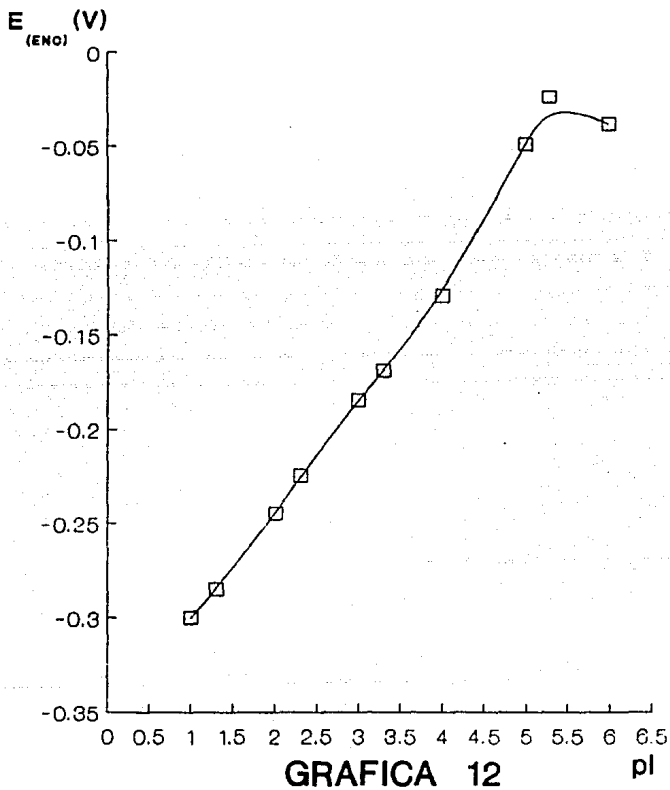
pI

VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE YODUROS A $\rho_{Cl}=5$



GRAFICA 11

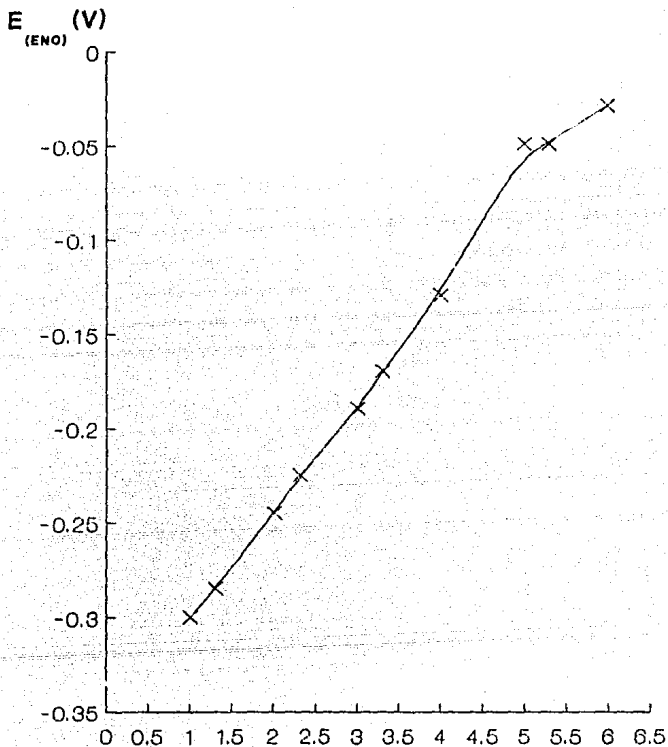
VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE YODUROS A $pCl=4$



GRAFICA 12

pl

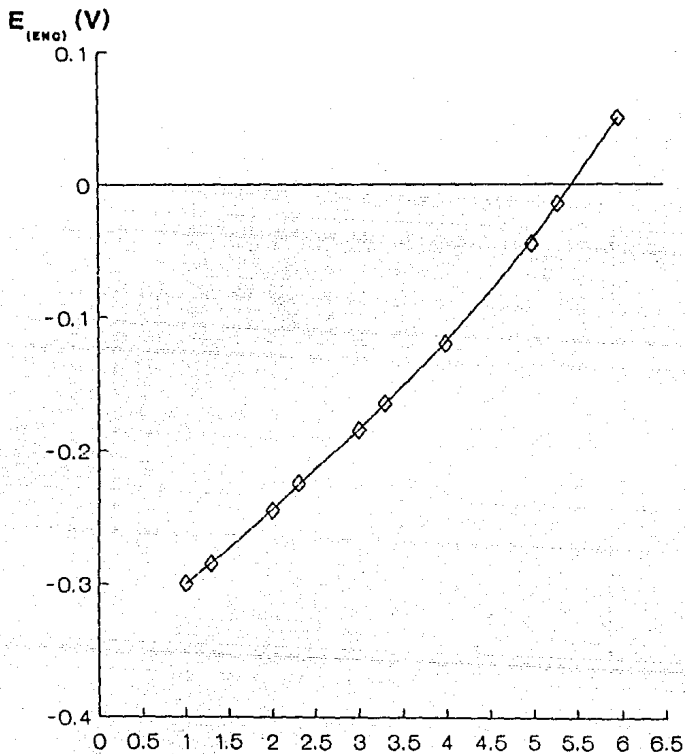
VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE YODUROS A $pCl=3$



GRAFICA 13

pH

VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE YODUROS A $pCl=2$

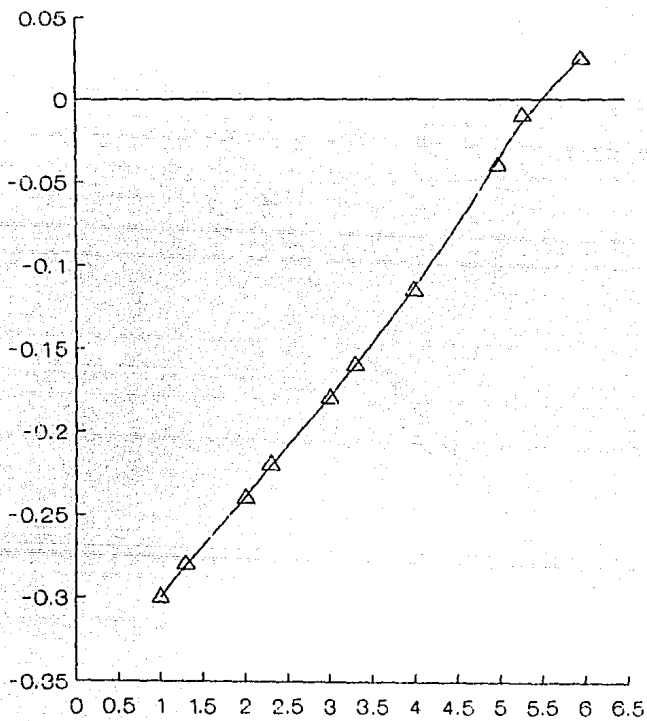


GRAFICA 14

pl

VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO
INDICADOR DE YODUROS A $pCl=1$

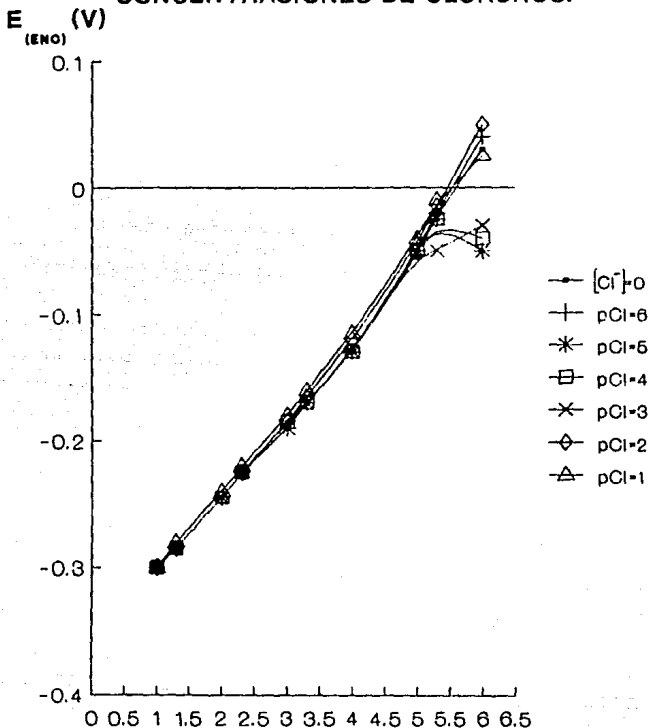
E (V)
(ENC)



GRAFICA 15

pl

VARIACION DEL POTENCIAL DEL ELECTRODO INDICADOR DE YODUROS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CLORUROS.



GRAFICA 16 pl

A N E X O

3

Concentración de las soluciones mezcla de yoduro de sodio y cloruro de sodio, a las cuales se les determino el potencial aplicando el desarrollo experimental 1.2 .

Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/lit a $pH=5$
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	1×10^{-6}

TABLA 3

Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/lit a $pH=4$
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	1×10^{-6}

TABLA 4

Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/lit a $pH=9$
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	1×10^{-6}

TABLA 5

Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/lit a $pH=2$
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	1×10^{-6}

TABLA 6

Solución mezcla	Concentración de NaCl en mol/lit a $pH=1$
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	1×10^{-6}

TABLA 7

Concentración de las soluciones mezcla de yoduro de sodio y cloruro de sodio, a las cuales se les determino el potencial

Solución mezcla	Concentración de NaI en mol/lit a pCl=5
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	5×10^{-6}
10	1×10^{-6}

TABLA 10

Solución mezcla	Concentración de NaI en mol/lit a pCl=4
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	5×10^{-6}
10	1×10^{-6}

TABLA 11

Solución mezcla	Concentración de NaI en mol/lit a pCl=1
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	5×10^{-6}
10	1×10^{-6}

TABLA 12

Solución mezcla	Concentración de NaI en mol/lit a pCl=2
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	5×10^{-6}
10	1×10^{-6}

TABLA 13

Solución mezcla	Concentración de NaI en mol/lit a pCl=1
1	1×10^{-1}
2	5×10^{-2}
3	1×10^{-2}
4	5×10^{-3}
5	1×10^{-3}
6	5×10^{-4}
7	1×10^{-4}
8	1×10^{-5}
9	5×10^{-6}
10	1×10^{-6}

TABLA 14

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Koryta, J., *Anal. Chim. Acta*, 61 (1972)
- 2.- Fricke, G., Kuntz, M., *J. Chem. Ed.*, 54 (1977)
- 3.- Nikolsky, B., *Zh. Fiz. Khim.*, 10 (1937)
- 4.- Aránez, A., *Química Analítica cualitativa*, MCGRAW-HILL, México (1981)
- 5.- Maron, S.H., Lando, J.B., *Fisicoquímica Fundamental*, LIMUSA, México (1978)
- 6.- Castellan, G.W., *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano S.A., México (1976)
- 7.- Torre, M.C.E., *Análisis Potenciométrico con Electrodos Selectivos de Iones*, Cuautitlan Izcalli, México (1989)
- 8.- Dick, J.G., *Química Analítica*, ed., El Manual Moderno, S.A., México (1981)
- 9.- Ramette, R.W., *Equilibrio y Análisis Químico*, Fondo Educativo Interamericano, S.A., México (1983)
- 10.- Laitinen, H.A., Harris, W.E., *Análisis Químico*, REVERTÉ, S.A., España (1982)

CITA BIBLIOGRAFICA

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

PIE DE PAGINA

1	1	397-411
2	7	77-82
3	2	517
4	2	517
5	6	384-386
6	6	383
7	6	379
8	6	386
9	5	671-674
10	1	339-342
11	7	22-24
12	5	663-666
13	3	495
14	7	56-69
15	8	702, 143-165
16	8	702
17	9	93-94
18	10	214, 217
19	4	119-120
20	7	58-60
21	7	67-68
22	7	67