

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



COMPARACIONES ENTRE VARIOS ELECTRODOS
DE DETERMINACION DEL pH

461

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

MARIA GLORIA VELASQUEZ VAQUERO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado originalmente según el tema:

Presidente	I.Q. Enrique Villarreal Domínguez
Vocal	Q. Carlos Romo Medrano
Secretario	Dr. Alain Quéré Thorent
1er. Suplente	Dra. Ma. Antonia Dosal Gómez
2o. Suplente	I.Q. Rebeca Sandoval de Mata

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Analítica, División de
Estudios Superiores, Facultad de Química, U.N.A.M.

Sustentante: María Gloria Velásquez Vaquero

Asesor del tema: Dr. Alain Quéré

Tesis
CLAS _____
CLAS _____
LIB _____
LIB _____
FECHA _____
ECHA _____
SOC _____
SOC _____
1

430



QUIM. O.

A MIS PADRES

Y

HERMANOS



AGRADEZCO AL DR. ALAIN QUERE
SU COLABORACION.

I N D I C E

INTRODUCCION

GENERALIDADES

I. Introducción	3
A) Definición del pH	3
B) Actividad y potencial químico de un soluto	5
C) Actividad de los electrolitos	7
1) Actividad media	8
2) Coeficiente de actividad media	8
3) Cálculo de los coeficientes de actividad	9
D) Celdas electroquímicas. Reacciones de pilas	10
1) Representación de las pilas	10
2) Semiceldas. Potenciales de electrodo aislado	10
3) Pilas	11
4) Fuerza electromotriz y reacción de celda	12
5) Convenio de signo de la fem de pila	14
6) Signo de potencial de electrodo aislado. Es- cala del hidrógeno	16
E) Electroodos de referencia de potencial	20
F) Determinación electrométrica del pH con el e-- lectrodo de hidrógeno	21

1) El electrodo de hidrógeno,.....	21
2) Celda tipo de determinación del pH	23
3) Estándares de pH de la NBS,.....	25
II. Determinación práctica del pH por métodos <u>poten</u> <u>ciométricos</u> ,.....	27
A) Electrodo de hidrógeno,.....	27
1) Principio,.....	27
2) Preparación del electrodo de hidrógeno,.....	29
3) Limitaciones,.....	29
B) Electrodo de quinhidrona,.....	31
1) Principio,.....	31
2) Preparación del electrodo de quinhidrona,.....	33
3) Limitaciones,.....	33
C) Electrodo de antimonio,.....	35
1) Principio,.....	35
2) Limitaciones,.....	37
D) Electrodo de vidrio,.....	38
1) Principio,.....	38
2) Respuesta al pH,.....	41
3) Higroscopicidad,.....	43
4) Potencial de asimetría	44
5) Causas de asimetría,.....	44

PARTE EXPERIMENTAL

I. Electrodo de hidrógeno.....	49
A) Construcción del electrodo.....	49
B) Verificación del comportamiento del electrodo de hidrógeno.....	52
1) Desarrollo experimental.....	52
2) Análisis de regresión y de correlación de los valores experimentales.....	55
a) Ecuación de la recta de regresión.....	55
b) Desviación estándar de regresión $\hat{\sigma}_{E/pH}$	58
c) Coeficientes de determinación.....	58
d) Cálculo de los intervalos de confianza de a y b.....	59
C) Conclusiones sobre el funcionamiento del elec- trodo utilizado.....	60
D) Aplicaciones del electrodo de hidrógeno.....	62
1) Determinación del pK_a de un ácido débil.....	62
a) Principio.....	62
b) Desarrollo experimental; determinación del pK_a del ácido acético.....	65
2) Determinación del producto iónico del agua.....	69
a) Principio.....	69
b) Determinación experimental.....	70

II. Electrodo de quinhidrona	72
A) Variación del potencial en función del pH en ausencia de oxígeno.....	72
B) Influencia de la presencia del oxígeno sobre el potencial del electrodo	79
C) Influencia de la concentración de quinhidrona utilizada.....	80
III. Electrodo de antimonio	81
A) Estudio de la variación del potencial en fun- ción del pH	81
B) Comparación del electrodo de antimonio con el de hidrógeno	84
C) Conclusiones	86
IV. Electrodo de vidrio	87
A) Variación del potencial en función del pH	87
B) Errores ácido y básico	96
C) Desviaciones ácida y básica	102
D) Eficiencia electromotriz	105

CONCLUSIONES

AFENDICE

I. Construcción de un electrodo de calomel.....	109
A) Esquema del electrodo.....	109

B) Preparación del electrodo y sus componentes	109
C) Comparación con un electrodo comercial y el electrodo de hidrógeno.....	110
II. Cálculo de la constante de disociación del ácido acético a dilución infinita	112
III. Tabla de reactivos utilizados	115

BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo se eligió dada la importancia que tiene la determinación del pH de una solución tanto en química pura como aplicada.

Debido a la amplia utilización de las medidas de pH en los laboratorios de investigación, control y clínicos resulta conveniente conocer el funcionamiento y características de los electrodos indicadores de la actividad de las iones H^+ con el fin de emplearlos adecuadamente.

El desarrollo de este trabajo comprende, esencialmente, la comparación del comportamiento de los electrodos de hidrógeno, quinhidrona, antimonio y vidrio, así como la verificación de ciertas condiciones experimentales apropiadas para emplearlos correctamente.

GENERALIDADES

I. INTRODUCCION

A) DEFINICION DEL pH

El conocer la concentración, o mejor dicho, la actividad de los iones H^+ solvatados en disolución, es de suma importancia tanto en Química como en otras áreas tales como la Biología, la Oceanografía, la Medicina, la Geología, etc. Sería muy difícil y además saldría del marco de este trabajo, realizar una revisión exhaustiva de la utilidad práctica del conocimiento de la actividad de los iones H^+ en todas las especialidades de la ciencia moderna. Es por ello que el presente estudio se limitará a la química de las disoluciones en la cual la actividad de los iones H^+ no solo participa desplazando los equilibrios ácido-base, de oxidorreducción, complejación y precipitación, sino también interviene en las características cinéticas de numerosos procesos químicos orgánicos o inorgánicos.

Los primeros estudios racionales y coherentes de las reacciones químicas en disolución se realizaron principalmente en disoluciones acuosas. Debido al carácter anfótero del agua que se traduce por el equilibrio de autoioniza-

ción representado por:



La concentración de los iones H^+ puede variar por adición - de ácidos (donadores de protones al disolvente) o de bases (fijadores de protones suministrados por el disolvente). Si se consideran disoluciones de ácidos o bases fuertes, cuyas concentraciones sean al máximo 1 molar, el intervalo de variación de la concentración de los iones H^+ en disolución acuosa cubre aproximadamente 10^{14} unidades a la temperatura ambiente.

Para apreciar de una manera simple el "grado de acidez" de una disolución acuosa Sørensen propuso, en 1909, utilizar el símbolo pH definido por:

$$\text{pH} = - \log_{10} (\text{concentración de } \text{H}^+)$$

Con esta definición, el pH de una disolución es - una magnitud que puede variar desde cero (ácido fuerte 1 M) hasta 14 (base fuerte 1 M) y el punto neutro se caracteriza por un valor de pH igual a 7.

Otros autores han hecho algunas proposiciones diferentes que no han merecido la atención de los químicos y fisicoquímicos.

Sin embargo, de los estudios detallados realizados por fisicoquímicos parece que la forma más conveniente de apreciar el "grado de acidez" de una disolución está basada en determinaciones de fuerzas electromotrices de pilas. Estas determinaciones únicamente permiten lograr el valor promedio de la actividad de los iones H^+ y es por ello que la definición de Sørensen ha sido relegada por una definición de pH más funcional. Dicha definición es la siguiente:

$$pH = - \log_{10} (\text{actividad de } H^+)$$

A continuación se presentará un resumen de los principios fundamentales en la determinación electrométrica del pH, en el que se utilizarán los símbolos y la terminología recomendada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

B) ACTIVIDAD Y POTENCIAL QUÍMICO DE UN SOLUTO

El potencial químico μ_i de un soluto i es su entalpía libre molar parcial definida por:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1)$$

El estudio de las disoluciones concentradas permi

te relacionar el potencial químico con una magnitud llamada "actividad" por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2)$$

La actividad es una magnitud relativa y por tanto adimensional que refleja el comportamiento del soluto i , en disolución no ideal, con respecto al comportamiento que tendría si la disolución se comportase idealmente, esto es, si su comportamiento pudiera expresarse de la misma manera que su concentración. Las desviaciones del comportamiento real del soluto con respecto a la idealidad se aprecian fácilmente con la introducción de un coeficiente de actividad γ_i de finido por:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (3)$$

donde m_i representa la concentración molal del soluto i .

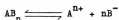
Para las disoluciones de sustancias moleculares, las desviaciones empiezan a ser apreciables cuando la concentración molal es mayor a la unidad.

En el caso de los electrolitos y aún en concentraciones muy bajas, las interacciones electrostáticas entre los iones provocan desviaciones importantes con respecto al

comportamiento ideal.

C) ACTIVIDAD DE LOS ELECTROLITOS

Considerando la disociación de un electrolito AB_n



el potencial químico μ_{AB_n} del soluto puede expresarse en la forma

$$\mu_{AB_n} = \mu_{AB_n}^{\circ} + RT \ln a_{AB_n} \quad (4)$$

Si se definen los potenciales químicos de los iones liberados por

$$\mu_A = \mu_A^{\circ} + RT \ln a_A \quad (5)$$

y

$$\mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ln a_B$$

se puede escribir la relación

$$\mu_{AB_n} = (1 - \alpha) \mu_{AB_n}^{\circ} + \alpha \mu_A + n \alpha \mu_B$$

ó

$$\alpha \mu_{AB_n} = \alpha \mu_A + n \alpha \mu_B \quad (6)$$

donde α representa el coeficiente de disociación del electrolito.

Se deduce

$$\mu_{AB_n}^0 = \mu_A^0 + n \mu_B^0$$

y

$$a_{AB_n} = a_A (a_B)^n \quad (7)$$

1) Actividad media

Los métodos de determinación de las actividades - no permiten conocer las actividades individuales de los iones ya que es imposible liberar una sola especie iónica sin liberar la otra. Por lo tanto es conveniente introducir la noción de actividad media a_{\pm} que es la media geométrica de las actividades individuales:

$$a_{\pm} = \sqrt[n+1]{a_A (a_B)^n} \quad (8)$$

2) Coefficiente de actividad media

Igualmente, al hacer participar los coeficientes de actividad de los iones, es posible definir el coeficiente de actividad media γ_{\pm} por:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+1]{\gamma_A (\gamma_B)^n} \quad (9)$$

Es evidente que se conserva la relación:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (10)$$

si m_{\pm} representa la molalidad promedio definida por:

$$m_{\pm} = \sqrt[n+1]{m_A (m_B)^n} \quad (11)$$

3) Cálculo de los coeficientes de actividad

La teoría de Debye Hückel permite calcular la actividad de los iones mediante la ecuación:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\hat{a}_i \sqrt{I}} \quad (12)$$

donde I se define como fuerza iónica

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (13)$$

z_i , es la carga del ión; \hat{a}_i , es el radio iónico del ión solvatado en disolución; A y B son constantes que sólo dependen de la temperatura y de la constante dieléctrica del disolvente.

La fórmula (12) permite calcular, con muy buena aproximación, los valores de los coeficientes de actividad de iones en disoluciones de fuerzas iónicas inferiores a -- 0.1.

A 25°C, cuando se expresan las concentraciones en molalidades, los valores de A y B son los siguientes:

$$A = 0.5115$$

y

$$B = 0.3291$$

D) CELDAS ELECTROQUIMICAS. REACCIONES DE PILAS

1) Representación de las pilas

Se seguirán los convenios de representación de pi las propuestos por Bates¹, que se mencionan a continuación:

a) La separación de fase metal-electrolito se indica por punto y coma (;).

b) Dos o más solutos en la misma disolución se separan por una coma (,).

c) Una unión líquido-líquido por una barra vertical - (|).

d) La membrana sensible del electrodo de vidrio se representa por una doble línea vertical (||).

e) El estado físico de un compuesto: sólido, líquido o gas se representa, respectivamente, por (s), (l) o (g).

2) Semiceldas. Potencial de electrodo aislado

Cuando se sumerge un alambre metálico en una disolución aparece una diferencia de potencial entre el metal y

la disolución. Este fenómeno puede interpretarse en la forma siguiente: el metal se disuelve liberando iones en la disolución o bien puede intercambiar electrones con sustancias oxidables y reducibles contenidas en la disolución. Este potencial de electrodo aislado no puede ser determinado experimentalmente.

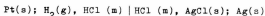
3) Pilas

Cuando se unen electrolíticamente las disoluciones de dos semiceldas, la fuerza electromotriz de la pila constituida es una medida del trabajo eléctrico aprovechable cuando pasa la corriente. Los electrones que circulan en el circuito exterior de la pila provienen de una reacción electroquímica de oxidación en el cátodo y de reducción en el ánodo.

Cuando las dos semiceldas funcionan reversiblemente, es decir, cuando cada electrodo sufre una reacción de oxidación o de reducción a causa de una variación infinitesimalmente pequeña de su potencial de equilibrio, la fuerza electromotriz de la pila depende de la variación de energía libre de Gibbs correspondiente a la reacción global de pila.

Se considera por ejemplo la pila reversible si---

siguiente:



en la cual la unión líquida entre las dos disoluciones de la misma molalidad (m) impide la difusión del hidrógeno de la celda de la izquierda a la de la derecha.

La reacción de celda que ocurre espontáneamente es la siguiente:



El producto de la fuerza electromotriz reversible y la cantidad de carga eléctrica, que corresponde a la transformación de un equivalente de sustancia, da el trabajo máximo que esta reacción química es capaz de suministrar a -- temperatura y presión constantes y con concentraciones virtualmente constantes. Esto es la disminución de la energía libre de Gibbs $-\Delta G$ que acompaña la reacción, y se tiene:

$$-\Delta G = nFE \quad (14)$$

donde F es el Faraday y n denota el número de moles de electrones necesarios para balancear cada semirreacción de pila.

4) Fuerza electromotriz y reacción de celda

Se puede escribir una reacción de celda en la for

ma general



Cuando se efectúa la reacción, a temperatura y presión constantes, y con concentraciones virtualmente constantes de cada constituyente, la ecuación de energía libre ΔG del sistema es:

$$\Delta G = (u\mu_U + v\mu_V + \dots) - (m\mu_M + n\mu_N + \dots) \quad (16)$$

Si se consideran las relaciones (2) ó (5), se puede escribir (16) en la forma:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_U)^u (a_V)^v \dots}{(a_M)^m (a_N)^n \dots} \quad (17)$$

donde

$$\Delta G^{\circ} = (u\mu_U^{\circ} + v\mu_V^{\circ} + \dots) - (m\mu_M^{\circ} + n\mu_N^{\circ} + \dots) \quad (18)$$

ΔG° representa la variación de energía libre de Gibbs de la reacción (15) cuando cada constituyente se encuentra en el estado de actividad unitaria, es decir, en el estado estándar.

En el equilibrio $\Delta G = 0$, lo que implica que:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln \frac{(a_U)^u (a_V)^v \dots}{(a_M)^m (a_N)^n \dots} = - RT \ln K \quad (19)$$

K representa la constante de equilibrio.

Tomando en cuenta la relación (14), se puede escribir (17) en la forma:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_M)^m (a_N)^n \dots}{(a_U)^u (a_V)^v \dots} \quad (20)$$

donde

$$E^{\circ} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (21)$$

E es la fuerza electromotriz de la pila, es decir, la diferencia de potencial medida entre los dos electrodos y E° es la fuerza electromotriz estándar que corresponde al valor - que se mide cuando todos los constituyentes de la reacción de pila están en su estado de actividad unitaria.

5) Convenio del signo de la fem de la pila

A continuación se dan los acuerdos adoptados internacionalmente bajo el nombre de Convenio de Estocolmo de la IUPAC de 1953.

a) Los electrones circulan en el circuito exterior de la pila en sentido opuesto al sentido de la corriente eléctrica, esto es, del polo negativo al polo positivo.

b) La fuerza electromotriz tiene un signo positivo -- sí, en el esquema representativo, el electrodo de la izquierda es negativo y el de la derecha positivo. Por el contrario, cuando el electrodo de la derecha es negativo, la fuerza electromotriz tiene signo negativo.

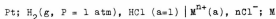
c) La reacción de celda se escribe siempre como si -- una reacción de oxidación ocurriera espontáneamente en el electrodo izquierdo y una de reducción en el electrodo derecho. Por lo tanto, una fuerza electromotriz negativa indica que la reacción se efectúa espontáneamente de la derecha a la izquierda y una fuerza electromotriz positiva que la reacción de celda ocurre naturalmente de la izquierda a la derecha.

d) El cambio de energía libre de la reacción de celda, de acuerdo al inciso (c) se representa por $\Delta G = - nFE$, en donde el signo de la fuerza electromotriz se determina en el inciso (b).

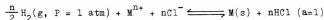
6) Signo de potencial de electrodo aislado. Escala del hidrógeno

A pesar de la imposibilidad de determinar experimentalmente el potencial π de un electrodo aislado, se necesita calcular la fuerza electromotriz de cualquier pila reversible (diferencia de potencial entre el electrodo de la derecha y el electrodo de la izquierda). Para ello, es conveniente establecer una escala de potencial con un origen cero de elección arbitraria, el cual está determinado por el electrodo normal de hidrógeno (ENH) debido a la alta reproducibilidad del valor de su potencial. Al unir el electrodo normal de hidrógeno con un electrodo reversible, es posible determinar experimentalmente el potencial normal estándar de dicho electrodo considerando como cero el potencial del ENH.

Por ejemplo si se considera la pila:



a P y T constantes, la determinación de la fuerza electromotriz de la pila permite calcular la variación de la entalpía libre de Gibbs en la reacción:



Se tiene:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H_2})^{1/2} (a_{M^{n+}}) (a_{Cl^-})^n}{(a_M) (a_{HCl})^n}$$

puesto que la fuerza electromotriz E es la diferencia de potencial $\pi_M - \pi_H$ entre el electrodo derecho y el electrodo izquierdo, y como las actividades unitarias pueden omitirse, se tiene:

$$E = \pi_M - \pi_H = \pi_M^{\circ} - \pi_H^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln (a_{M^{n+}}) (a_{Cl^-})^n$$

donde π_M° y π_H° son los potenciales normales estandares de cada electrodo de la pila. Si se toma $\pi_H^{\circ} = 0$ a cualquier temperatura, resulta que:

$$E = \pi_M^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{MCl_n}$$

Es posible hacer notar los siguientes hechos:

a) la fuerza electromotriz de la pila depende de la actividad del electrolito MCl_n

$$a_{MCl_n} = a_{M^{n+}} (a_{Cl^-})^n = (a_{\pm})^{n+1}$$

b) si la actividad $a_{\text{MCl}_n} = 1$, $E = \mathcal{E}_M^0 = E^0$; el potencial normal estándar del electrodo M/MCl_n es igual a la fuerza electromotriz estándar de la pila.

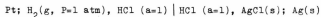
c) si al escribir el esquema de la pila se coloca el electrodo normal de hidrógeno a la derecha, cambia el signo del potencial normal estándar \mathcal{E}_M^0 .

Por lo tanto es necesario establecer un nuevo convenio respecto al signo del potencial de un electrodo aislado. El convenio internacionalmente adoptado por la IUPAC en Estocolmo en 1953 puede formularse de la manera siguiente:

"El signo del potencial de un electrodo aislado se expresa por el mismo valor de la fuerza electromotriz de la pila constituida cuando se coloca el electrodo normal de hidrógeno a la izquierda del esquema".

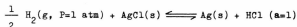
Este convenio se conocía antiguamente bajo el nombre de "convenio europeo". El convenio que consiste en colocar el electrodo normal de hidrógeno a la derecha en el esquema de la pila se conoce como "convenio americano".

Por ejemplo, para la pila



a 25°C la fuerza electromotriz es igual a $+ 0.22234$ vol---

tios². La reacción de pila:



se efectúa espontáneamente de la izquierda a la derecha.

$$E = (\pi_{\text{AgCl}}^{\circ} - \pi_{\text{H}}^{\circ}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}_2})^{1/2} (a_{\text{AgCl}})}{(a_{\text{Ag}})(a_{\text{HCl}})}$$

ya que $\pi_{\text{H}}^{\circ} = 0$, por convenio, si se escribe por comodidad

$\pi_{\text{AgCl}}^{\circ} = E_{\text{AgCl}}^{\circ}$, y tomando en cuenta que todas las actividades son unitarias, se tiene:

$$E_{\text{AgCl}}^{\circ} = 0.22234 \text{ v} \quad \text{a } 25^{\circ}\text{C}$$

Se dice que el potencial del electrodo



es igual a 0.22234 voltios con respecto al electrodo normal de hidrógeno o sobre la escala del hidrógeno.

Es preciso observar que si la actividad de HCl es diferente a la unidad en la semicelda derecha se debe escribir:

$$E = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{HCl}})$$

$$6 \quad E = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\pm})^2$$

$$\text{con} \quad a_{\pm} = \sqrt{(a_{\text{H}^+})(a_{\text{Cl}^-})}$$

Se deduce que el potencial E del electrodo aislado depende de la actividad media a_{\pm} del electrolito contenido en la se micelda derecha.

Nota: La exposición anterior no es rigurosamente exacta, -- puesto que, para evitar extenderse demasiado en ella, se ha despreciado el potencial de contacto líquido.

E) ELECTRODOS DE REFERENCIA DE POTENCIAL

Un electrodo de referencia es aquel cuyo poten--- cial permanece invariable durante todo el tiempo de utiliza ción en las determinaciones experimentales y es rigurosamen te reproducible de un experimento a otro. El valor de poten cial con respecto al electrodo normal de hidrógeno debe co nocerse con toda precisión.

El electrodo de referencia básico es naturalmente el electrodo normal de hidrógeno que satisface perfectamen te estas exigencias. Numerosos electrodos de referencia de potencial son de uso común en los laboratorios; los más fre

cuentes son: el electrodo de calomel saturado o no de cloruro de potasio, el de plata cloruro de plata saturado o no de cloruro de potasio, el de mercurio sulfato de mercurio saturado o no de sulfato de sodio. En México, también se utiliza el electrodo de cobre estearato de cobre³.

Los valores de potencial (en voltios) de los primeros dos electrodos, a 25°C y con respecto al ENH se indican en la tabla siguiente⁴:

TABLA 1. Electrodos de referencia y su potencial respecto al ENH a 25°C

electrodo de referencia	E (voltios)
calomel KCl sat.	0.2444
calomel KCl 0.1 N	0.3356
AgCl KCl 3.5 M	0.2046
AgCl KCl sat.	0.1989

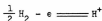
Nota: estos valores de potencial incluyen el potencial de contacto líquido

F) DETERMINACION ELECTROMETRICA DEL pH CON EL ELECTRODO DE HIDROGENO

1) El electrodo de hidrógeno

Esta constituido por una hoja de platino platina-

de sumergido en la disolución estudiada, que se satura previamente de hidrógeno gaseoso. El platino platinado cataliza el equilibrio redox entre H_2 y H^+ contenidos en la disolución:



El potencial del electrodo puede escribirse en la forma siguiente:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})}{(a_{H_2})^{1/2}}$$

ya que

$$(a_{H_2}) = P_{H_2}$$

para las presiones no mayores a 1 atm y si se mantiene

$$P_{H_2} = \text{cte} = 1 \text{ atm}$$

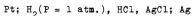
se puede volver a expresar el potencial como:

$$E = E^0 - \frac{2.3 RT}{F} \text{pH}$$

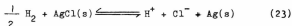
el potencial del electrodo es una función lineal decreciente del pH de la disolución.

2) Celda tipo de determinación del pH

Se considera la celda siguiente, sin unión líquida:



la reacción de pila se escribe:



la fuerza electromotriz de la pila puede indicarse en la forma:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(P_{\text{H}_2})^{1/2} (a_{\text{AgCl}})}{(a_{\text{H}^+})(a_{\text{Cl}^-})(a_{\text{Ag}})} \quad (24)$$

observando que Ag, AgCl y H₂ están en sus condiciones estandares,

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+})(a_{\text{Cl}^-}) \quad (25)$$

de donde es posible despejar:

$$\text{pH} = \frac{F(E - E^0)}{RT \ln 10} + \log (a_{\text{Cl}^-}) \quad (26)$$

En esta última expresión, a_{Cl^-} , actividad individual del ión cloruro no puede determinarse experimentalmente con precisión. Se recuerda que sólo puede determinarse experimentalmente la actividad promedio de un ión. Se obtiene que la magnitud pH definida por la relación (26) carece de exactitud termodinámica y que el pH debe ser definido sobre una "base convencional". Numerosas proposiciones han sido hechas pero ninguna satisface totalmente la relación entre la teoría y los resultados experimentales.

La manera de resolver este problema consiste en establecer una escala de pH basada sobre una serie de disoluciones estandares, con un valor de pH asignado arbitrariamente, de tal manera que se satisfagan los resultados experimentales. Es preciso observar que esta escala de pH, definida arbitrariamente, no permite determinar con exactitud la actividad real de los iones H^+ contenidos en una disolución problema; sin embargo, todas las medidas de pH basadas sobre una misma escala adoptada universalmente se vuelven -

comparables entre sí. La IUPAC recomienda tomar la definición siguiente del pH de una disolución problema:

$$\text{pH}(x) = \text{pH}(e) + \frac{(E_x - E_e)F}{RT \ln 10}$$

donde $\text{pH}(e)$ es el valor de pH asignado a la disolución estándar, mientras E_e y E_x son los valores de fuerzas electromotrices de las pilas del tipo (22) con los electrodos sumergidos respectivamente en el estándar y en la disolución problema.

3) Estandares de pH de la NBS

Los investigadores de la NBS (National Bureau of Standards) han establecido una escala práctica de pH asignando valores de pH a un cierto número de disoluciones patrones primarias. La naturaleza y los valores correspondientes de pH a una temperatura de 25°C se dan en la tabla siguiente⁵:

TABLA 2. Estándares primarios
de la NBS y sus valores
de pH a 25°C.

Disolución	pH
tartrato sat.	3.557
citrato m = 0.05	3.776
ftalato m = 0.05	4.008
KH_2PO_4 m = 0.025	
Na_2HPO_4 m = 0.025	6.865
KH_2PO_4 m = 0.008695	
Na_2HPO_4 m = 0.03043	7.413
Borax m = 0.01	9.180
NaHCO_3 m = 0.025	
Na_2CO_3 m = 0.025	10.012

II. DETERMINACION PRACTICA DEL pH POR METODOS POTENCIOMETRICOS

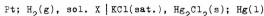
Los métodos potenciométricos de uso general para la determinación del pH utilizan los electrodos indicadores siguientes: hidrógeno, quinhidrona, antimonio y vidrio.

A) ELECTRODO DE HIDROGENO

Es el único electrodo cuyo potencial da directamente la actividad de los iones hidrógeno de la solución. Debido a ello teórica y prácticamente es el más exacto y de valor inapreciable en mediciones de elevada precisión.

1) Principio

La determinación potenciométrica para la medición del pH con el electrodo de hidrógeno se efectúa en una celda representada por el esquema siguiente:



donde tiene lugar el sistema electroquímico del protón



El potencial de equilibrio es:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|H^{+}|^2}{P_{H_2}}$$

Cuando $P_{H_2} = 1$ atm la expresión del potencial del electrodo de hidrógeno en función del pH se da por:

$$E = - 0.0591 \text{ pH} \quad (\text{a } 25^{\circ}\text{C})$$

Generalmente la presión parcial de hidrógeno no es exactamente 1 atm de aquí que la fem de la celda deba ser corregida a la presión de referencia de 760 mm Hg. Si la presión parcial de hidrógeno gaseoso en equilibrio con el electrodo es menor a 760 mm Hg (caso que se presenta en la ciudad de México) y el electrodo se encuentra a la izquierda en la representación esquemática, la corrección debida a la presión debe ser sumada ya que a medida que la presión del gas aumenta mayor es la fem.

Se suponen dos electrodos de hidrógeno, uno a presión parcial P_{H_2} y el otro a 1 atm, sumergidos en la misma solución. La reacción de cada electrodo esta dada por la ecuación (1). La diferencia de potencial entre los dos electrodos corresponden a la corrección ΔE expresada por ⁶ :

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{760}{P_{H_2}}$$

2) Preparación del electrodo de hidrógeno

El electrodo de hidrógeno consta de un electrodo de platino platinado sumergido en una solución acuosa saturada de hidrógeno gaseoso.

El electrodo de platino platinado está constituido por una pequeña lámina de platino soldada a un alambre de platino. La lámina de platino a su vez va unida al extremo de una varilla de vidrio. En la otra extremidad del alambre de platino se suelda un alambre de cobre de longitud tal que se logre la conexión con el milivoltímetro.

El platinado se hace electrofóticamente en una solución de ácido cloroplatínico conteniendo 3.5% de ácido y 0.005% de acetato de plomo⁷. La platinación se efectúa por electrólisis a corriente constante (densidad de corriente de 30 mA cm⁻² durante 5 minutos).

3) Limitaciones

Para el mejor funcionamiento del electrodo debe tomarse en cuenta que:

a) Las sustancias que pertenecen al sistema electroquímico deben estar suficientemente concentradas: hidrógeno saturado por una parte y ácido fuerte poco diluido ($c > 10^{-4} M$ aproximadamente⁸) o base fuerte poco diluida ($c > 10^{-4} M$) o mezcla amortiguadora ácido débil base débil.

b) Cuando se utilice el electrodo de hidrógeno debe evitarse la presencia

— de cualquier sustancia oxidante como los iones férrico, nitrato, permanganato y cromato, ya que dichas sustancias y sus productos reducidos tienden a establecer sus propios potenciales

— de iones que poseen potenciales de electrodo positivos tales como los de cobre, plata y oro

— de compuestos orgánicos no saturados que puedan ser reducidos por el hidrógeno gaseoso en presencia de platino platinado

— de trazas de compuestos de arsénico y azufre que puedan envenenar la superficie del electrodo

— de soluciones de origen biológico, que también son consideradas "venenos" y reducen la exactitud de las determinaciones de pH.

En general se requiere la ausencia de sustancias

que inhiban la reversibilidad del electrodo, sustancias ya sean más oxidante que H^+ o más reductoras que H_2 .

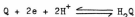
c) El sistema electroquímico debe ser bastante rápido, razón por la cual se requiere que el electrodo de platino utilizado se encuentre platinado.

B) ELECTRODO DE QUINHIDRONA

1) Principio

El electrodo de quinhidrona es un electrodo indicador indirecto de la actividad de los iones H^+ , es decir, es un electrodo basado en un sistema electroquímico en el cual el protón interviene no como oxidante sino como reactivo.

El electrodo de quinhidrona tiene un potencial -- que varía con el pH (fig. 1). En medio ácido ($pH < 8$) la --- quinona simbolizada por Q puede reducirse en hidroquinona, H_2Q , según el equilibrio redox:



El potencial de equilibrio se expresa por:

$$E = E^0 - 0.0591 \text{ pH} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

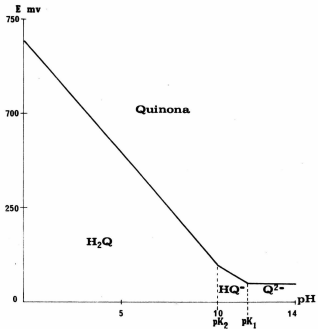


FIG. 1. Diagrama $E = f(\text{pH})$ del sistema quinona-hidroquinona⁹

El electrodo no funciona en medio alcalino ya que la hidroquinona es un ácido débil y empieza a disociarse en HQ^- y luego en Q^{2-} .

2) Preparación del electrodo

El electrodo de quinhidrona está constituido por un electrodo de platino sumergido en una solución que contiene cantidades equimoleculares de quinona e hidroquinona.

La quinhidrona o benzoquinhidrona se disocia en sus dos componentes cuando se disuelve en agua.

El rango de concentración adecuado para el buen funcionamiento del electrodo varía desde una solución saturada hasta una solución de concentración 10^{-3} M de quinhidrona (tabla 3).

3) Limitaciones

El electrodo de quinhidrona se prepara rápidamente, desarrolla su potencial con rapidez y no se envenena fácilmente. La limitación real radica en el hecho de que, para trabajos de precisión moderada, el electrodo no puede ser usado en soluciones alcalinas arriba de pH 8, particularmente en presencia de oxígeno, ya que éste tiene un ligero efecto sobre el potencial. El uso de nitrógeno en la se-

micelda de quinhidrona permite obtener una mejor reproducibilidad que la que se tiene cuando no se excluye el oxígeno¹³.

TABLA 3. Rango de concentración de quinhidrona

concentración de quinhidrona (en molaridad)	referencia
1.8×10^{-2}	1
10^{-3}	8
sat. — 10^{-3}	10
sat. — 3.2×10^{-3}	11
sat.	12

Cuando se disminuye la concentración de quinhidrona por dilución, otras sustancias en solución muestran su influencia sobre el potencial. La naturaleza exacta de estas sustancias no se conoce pero se sabe que oxidan a la hidroquinona y reducen a la quinona, modificando la relación quinona-hidroquinona¹⁰.

Al igual que el electrodo de hidrógeno, el electrodo de quinhidrona no debe ser usado en soluciones que contengan oxidantes fuertes o agentes reductores, que pue-

den modificar la relación equimolecular quinona-hidroquinona.

El electrodo de quinhidrona puede emplearse en muchos medios no acuosos incluyendo alcoholes, acetona, y ácido fórmico.

C) ELECTRODO DE ANTIMONIO

1) Principio

El electrodo de antimonio, constituido por una varilla de antimonio recubierta de una ligera película de óxido poco soluble, es indicador de la actividad de los iones H^+ .

Este electrodo funciona correctamente en el rango de pH indicado en la tabla 4, según la reacción:



El potencial de equilibrio se da por la relación:

$$E = E^0 - 0.0591 \text{ pH} \quad (\text{a } 25^{\circ}\text{C})$$

Su potencial normal no es muy reproducible, y puesto que E^0 difiere de un electrodo a otro es necesario estandarizar cada uno por medio de una solución de pH conocida bajo las mismas condiciones experimentales a las que -

el electrodo estará sujeto durante su uso.

La inestabilidad e irreproducibilidad del potencial medido, que difiere del potencial de óxido reducción de la solución, se debe a que el sistema electroquímico involucrado es lento.

El potencial del electrodo varía no únicamente -- con la actividad del ión hidrógeno sino también con la concentración del oxígeno disuelto¹⁴ y con la composición de la solución buffer.

TABLA 4. Rangos de pH reportados en los cuales funciona el electrodo de antimonio

rango de pH	referencia
2 8	8
0 11	1
3 7	12
2 10	14
3.32 7.67	15
2.2 8	16, 17
2 7	18, 19
1 10	20

2) Limitaciones

El electrodo de antimonio se emplea industrialmente para control rutinario de pH cuando se requiere una exactitud menor que ± 0.1 unidad de pH y en titulaciones potenciométricas ácido base, especialmente en sistemas básicos - no acuosos en donde el electrodo de vidrio no funciona satisfactoriamente.

Al utilizar el electrodo de antimonio no deben tenerse en solución sustancias oxidantes o reductoras fuertes ni tampoco soluciones ácidas o básicas fuertes debido a la solubilidad del óxido de antimonio. También debe evitarse la presencia de agentes que formen complejos, ya que el electrodo tiene una marcada sensibilidad hacia estos agentes, notablemente hacia el ión fluoruro, ciertos aminoácidos y los aniones de los hidroxácidos. Tampoco se pueden emplear soluciones conteniendo Cu^{2+} , Ag^{+} y otros metales -- cuyos iones son más oxidantes que Sb (III) en la serie electroquímica de los elementos.

D) ELECTRODO DE VIDRIO

1) Principio

En la actualidad para la determinación práctica - del pH se emplea comunmente el electrodo de vidrio.

El principio en el que se basa su funcionamiento es el siguiente: cuando dos soluciones de pH diferente se - separan por una membrana de vidrio, se establece una dife-- rencia de potencial a través de la misma cuya magnitud de-- pende de la diferencia de pH entre las dos soluciones.

Prácticamente el electrodo de vidrio consiste en una membrana de vidrio especial, de respuesta al pH, en for-- ma de un pequeño bulbo que se encuentra soldado a un vástago de vidrio de alta resistencia. De este modo, la respues-- ta al pH se confina totalmente al área de la membrana de vi-- drio especial, eliminando así cualquier variación causada - por la profundidad de la inmersión. Un electrolito de alta capacidad reguladora de pH llena el interior del bulbo y -- dentro de esta solución se sumerge un electrodo de referen-- cia interno, generalmente un electrodo de calomel o de pla-- ta cloruro de plata. El electrodo de vidrio se encuentra -- ilustrado en la fig. 2.

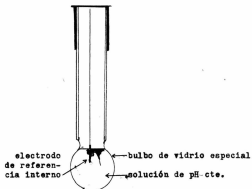


Fig. 2 Electrodo de vidrio

Se mide la diferencia de potencial que existe entre el electrodo de referencia interno y un electrodo de referencia externo sumergido en la disolución cuyo pH se desea determinar. El valor obtenido incluye el de la diferencia de potencial de contacto ΔE_c de la membrana de vidrio. Esta unión es diferente de un contacto líquido ordinario a través de una membrana porosa, debido a que únicamente los protones son capaces de pasar a través de la membrana de vidrio. Esta selectividad produce un ΔE que es función exclu

sivamente de la diferencia de actividad de los iones H^+ --- existentes en las soluciones a uno y otro lado de la membra na

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{|H^+|_2}{|H^+|_1} = 0.0591 \log \frac{|H^+|_2}{|H^+|_1}$$

$$\Delta E = 0.0591 \text{ pH}_1 - 0.0591 \text{ pH}_2 \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

si pH_1 corresponde al pH de la solución buffer del electrodo de vidrio (por tanto tiene un valor constante) resulta:

$$\Delta E = \text{cte} - 0.0591 \text{ pH}_2$$

En esta expresión la constante incluye los términos siguien tes:

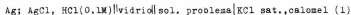
- el valor 0.0591 pH_1
- los potenciales de unión
- las variaciones en la reproducibilidad de los ---
electrodos de referencia y
- las desviaciones en la respuesta de las dos super
ficies del electrodo.

Debido a la existencia de un potencial de asime--
tría el valor de la constante varía, y por esta razón es ne
cesario determinar su valor antes de usar el electrodo. Es-

to se logra colocando una solución de pH conocido que permite fijar el valor de la constante y calibrar el milivoltímetro.

2) Respuesta al pH

La forma en que el potencial del electrodo de vidrio responde a los cambios del pH se encuentra efectuando una comparación directa con el electrodo de hidrógeno o por la medición de la fem de una celda constituida por un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia. Esta celda es similar a la empleada comunmente para la determinación del pH y se encuentra representada por el esquema siguiente:



La respuesta al pH del electrodo de vidrio esta expresada en voltios (o milivoltios) por unidad de pH. Si E_1 y E_2 son los valores de la fuerza electromotriz de la celda (1) en la solución problema de pH igual a pH_1 y pH_2 respectivamente, la respuesta al pH, R_{pH} , esta dada por:

$$R_{\text{pH}} = \frac{E_2 - E_1}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}$$

La respuesta ideal de pH es la que da un electrodo de vidrio comportándose exactamente de la misma manera - .

que el electrodo de hidrógeno a los cambios de actividad de H^+ . Si el electrodo de hidrógeno sustituye al de vidrio en la celda (1) y el potencial de unión se mantiene constante

$$E_2 - E_1 = \frac{RT \ln 10}{F} (pH_2 - pH_1)$$

De aquí que la respuesta ideal de pH es $(RT \ln 10)/F$ ó ----
 $(2.3036 RT)/F$ voltios por unidad de pH.

Resulta conveniente caracterizar la respuesta de los electrodos de vidrio por la "eficiencia electromotriz" β_e definida por²¹:

$$\beta_e = \frac{E_x - E_s}{E'_x - E'_s}$$

donde E_x y E_s son los valores de fem obtenidos en la celda (1); E'_x y E'_s denotan las diferencias de potencial observadas cuando el electrodo de vidrio se reemplaza por el electrodo de hidrógeno.

Una respuesta errónea es notoria especialmente en soluciones alcalinas (error alcalino) y soluciones fuertemente ácidas (error ácido). En estas condiciones el potencial del electrodo no es una función lineal del pH. El ---- error es positivo en soluciones alcalinas ($pH > 12$) conte---

niento sodio y otros cationes alcalino o alcalinoterreos, y negativo en soluciones concentradas de ácido ($\text{pH} < 1$).

Las desviaciones en soluciones alcalinas son atribuidas a una respuesta parcial del electrodo hacia los cationes. El origen del error ácido no está todavía bien definido, aunque hay algunas evidencias²² de la penetración del anión en la membrana de vidrio.

3) Higroscopicidad

El agua de la disolución parece jugar un papel -- muy importante en el desarrollo de la respuesta al pH de -- una membrana de vidrio puesto que si la concentración iónica es extremadamente alta, o si está presente un solvente -- no acuoso el potencial medido se desvía del valor esperado. Se ha demostrado²³ una relación directa entre la higroscopicidad del vidrio y la respuesta al pH, debido a ello, es necesario acondicionar todos los electrodos de vidrio antes -- de utilizarlos. El acondicionamiento consiste en sumergir -- el electrodo, por algún tiempo, en agua o en una solución a mortiguadora diluida, aunque posteriormente vaya a utilizarse en un medio que sea parcialmente acuoso. Durante este -- proceso hay un intercambio del ión hidrógeno de la solución con los iones alcalinos de la superficie del vidrio.

4) Potencial de asimetría

El potencial de asimetría se debe al comportamiento diferente de ambos lados de la membrana de vidrio.

Si se mide la diferencia de potencial entre dos electrodos de vidrio iguales, sumergidos en una disolución idéntica a la que se encuentra en el interior de los bulbos, se obtiene un valor de unos cuantos milivoltios que corresponde al potencial de asimetría.

5) Causas de asimetría

Las causas más importantes de asimetría son:

a) Alteración de la capacidad de adsorber agua debida a la pérdida de álcali en la flama durante la fabricación del bulbo de vidrio.

b) Deshidratación de la superficie hinchada causada por secado e inmersión prolongada en soluciones deshidratantes.

c) Destrucción de la superficie hinchada por daño mecánico o ataque químico (por álcalis o ácido fluorhídrico).

d) Perturbación de la capacidad de intercambio por los iones hidrógeno (adsorción de iones extraños, películas grasas, proteínas y agentes tensoactivos).

Algunas propiedades de los electrodos de medida -
de pH descritos se dan en la tabla 5.

TABLA 5²⁴. Propiedades de los electrodos de medida del pH

Propiedades	electrodo de hidrógeno	electrodo de quinhidrona	electrodo de antimonio	electrodo de vidrio
rango de pH	ilimitado	0 - 8	0 - 11	0 - 13 (con correcciones)
respuesta al pH	teórica	teórica	variable	cercana a la teórica (pH 0 - 11)
precisión (pH)	± 0.001	± 0.002	± 0.1 (cuando se calibra correctamente)	± 0.002
conveniencia de medida	baja	media	alta	alta
tiempo requerido para la medición en minutos	30 - 60	5	3	<1
versatilidad	baja	media	media	alta
costo del equipo	medio	bajo	bajo	alto

(continúa)

(continuación)

	baja	baja	baja	alta
resistencia eléctrica				
desventajas	fuerte acción reductora, debe estar exento de aire	rango de pH limitado, error salino	respuesta imperfecta, no es completamente reversible	potencial de asimetría variable, alta resistencia, error alcalino
interferencias	agentes oxidantes, sustancias orgánicas reducibles, --iones de metales nobles, SO ₂ , CN, soluciones sin buffer	proteínas, algunas aminas	algunos agentes oxidantes, ión Cu, aniones de hidroxiaácidos	soluciones deshidratantes, algunos coloides, fluoruros, depósitos sobre el electrodo

P A R T E

E X P E R I M E N T A L

I. ELECTRODO DE HIDROGENO

El electrodo de hidrógeno ha sido ampliamente estudiado para la determinación del pH y su reversibilidad -- con respecto al sistema redox H_2/H^+ ya ha sido demostrada²⁵. En el presente trabajo se utiliza este electrodo como indicador de potencial para determinar la actividad de los iones H^+ . También sirve como referencia del potencial, el cual depende de la actividad de H^+ , para comparar el comportamiento de los otros electrodos indicadores de pH. Los valores de pH que se obtienen corresponden a la escala propuesta por la NBS.

A) CONSTRUCCION DEL ELECTRODO

Una pequeña lámina de platino, cuya superficie es aproximadamente 64 mm^2 y de $2/10 \text{ mm}$ de espesor, se suelda a un alambre de platino de 2 cm de longitud y $3/10 \text{ mm}$ de diámetro. A su vez, la otra extremidad del alambre se suelda a un alambre de cobre cuya longitud sea suficiente para permitir la conexión del electrodo al aparato de medida. Por otra parte, el electrodo de platino se introduce en un tubo de vidrio de 8 cm de longitud y 6 mm de diámetro. En la figura 3 se ilustra el esquema del electrodo construido.

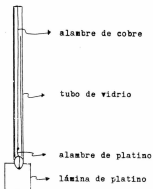


FIG. 3. Base para el electrodo de hidrógeno

El electrodo se recubre electrofíticamente de PtO_2 por electrólisis a intensidad constante de una disolución de tetracloruro de platino contenida en un vaso. El ánodo es un alambre de platino. Las condiciones de platinado son las recomendadas por G. Charlot, B. Trémillon y J. - Badoz Lambling⁸. La densidad de corriente de 0.06 A/cm^2 se ajusta con un potencióstato TACUSSEL modelo PRT 20-2, utilizando el montaje que aparece en la figura 4. La composición del baño electrofítico es la siguiente: 1 g de tetracloruro de platino y 8 mg de acetato de plomo disueltos en 30 ml de

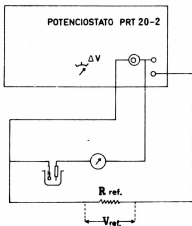


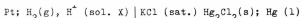
FIG. 4. Diagrama esquemático del equipo utilizado para la platinación usando un potenciostato TACUSSEL.

agua destilada. El platinado viejo se destruye introduciendo el electrodo de platino en agua regia caliente, después se trata la superficie de platino con una disolución crómica caliente y finalmente se enjuaga con agua destilada. El electrodo se conserva en agua destilada.

B) VERIFICACION DEL COMPORTAMIENTO DEL ELECTRODO DE HIDROGENO

1) Desarrollo experimental

Se construye la celda representada por el esquema siguiente:



La celda es un recipiente de vidrio de doble pared que permite la circulación del agua procedente de un baño termostático COLORA modelo NB como se muestra en la figura 5. La temperatura de trabajo para todas las determinaciones se fija a 25°C, controlándola con un termómetro sumergido en la disolución X.

Las diferentes disoluciones X utilizadas son las disoluciones reguladoras de pH, recomendadas por la NBS¹, - cuyas composiciones y valores de pH se dan en la tabla 6.

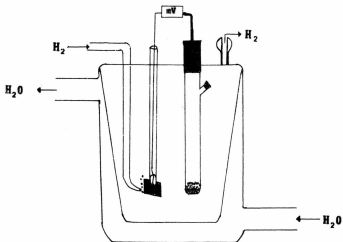


FIG. 5. Esquema de la celda utilizada

TABLA 6. Soluciones reguladoras de referencia de la NBS y sus valores de pH a 25°C.

Soluciones reguladoras de pH	pH	E(voltios)
HCl 10^{-1} M	1.088	- 0.308
HCl 10^{-2} M + KCl 9×10^{-2} M	2.098	- 0.367
Ac. Acético 10^{-1} M + acetato de Na 10^{-1} M	4.652	- 0.515
KH_2PO_4 0.025 m + Na_2HPO_4 0.025 m	6.865	- 0.645
KH_2PO_4 0.008695 m + Na_2HPO_4 0.03043 m	7.413	- 0.677
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.01 m	9.180	- 0.780
NaHCO_3 0.025 m + Na_2CO_3 0.025 m	10.012	- 0.828

Se burbujea hidrógeno sin purificar, procedente de un tanque, de tal manera que la disolución X se sature con el gas. El flujo de hidrógeno gaseoso se orienta hacia el electrodo de platino platinado.

Los electrodos de hidrógeno y calomel saturado se conectan a un milivoltímetro TACUSSEL tipo S6N que permite efectuar las lecturas a ± 1 mv. Los valores experimentales de la fuerza electromotriz de celda aparecen también en la tabla 6, junto con el valor de pH de cada disolución X uti-

lizada. Las lecturas se hacen siempre después de que ha ---
transcurrido el tiempo suficiente para que la disolución X
se sature con el gas y el potencial de equilibrio del elec-
trodo de hidrógeno no sufra ninguna variación con el tiempo
(aproximadamente 30 min.).

Los valores experimentales se trazan en una gráfi-
ca $E = f(\text{pH})$ donde E representa la fuerza electromotriz de
la celda (gráfica 1). Los puntos correspondientes se encuen-
tran todos perfectamente alineados a lo largo del rango de
pH estudiado ($1.088 < \text{pH} < 10.012$).

2) Análisis de regresión y de correlación de los valores experimentales

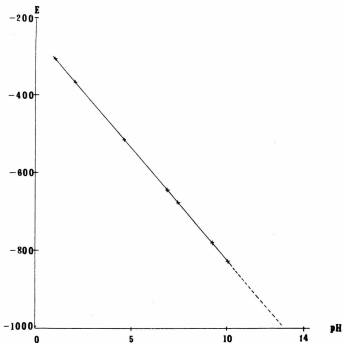
Para conocer la calidad de la alineación de los -
puntos experimentales, así como la ecuación correspondiente
a la recta y los intervalos de confianza sobre los valores
de la pendiente y de la ordenada al origen, se realiza el -
análisis de regresión²⁶ siguiente:

a) Ecuación de la recta de regresión

La ecuación de la recta de regresión puede escri-
birse en la forma

$$E = a \text{ pH} + b$$

donde E es la variable dependiente y pH la variable indepen



GRAFICA 1. Variación del potencial en función del pH.

Electrodos de hidrogeno - calomel saturado

en disoluciones reguladoras de referencia

de la NBS. $t=25^{\circ}\text{C}$

diente que corresponde a las disoluciones reguladoras utilizadas.

La pendiente de la recta esta dada por:

$$a = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n E_i \text{pH}_i}{n} - \bar{E} \bar{\text{pH}}}{\frac{\sum_{i=1}^n \text{pH}_i^2}{n} - (\bar{\text{pH}})^2}$$

y la ordenada al origen por:

$$b = \bar{E} - a \bar{\text{pH}}$$

En estas fórmulas, pH_i y E_i son los valores para cada determinación hecha. \bar{E} y $\bar{\text{pH}}$ representan los valores promedio correspondientes, que se calculan con las fórmulas:

$$\bar{\text{pH}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \text{pH}_i$$

$$\bar{E} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_i$$

n es el número de puntos experimentales, 7 en este caso.

Los valores de a y b son los siguientes:

$$a = - 0.0583 \text{ voltios } \text{pH}^{-1}$$

$$b = - 0.2445 \text{ voltios}$$

de donde

$$E = - 0.0583 \text{ pH} - 0.2445 \quad (\text{en voltios})$$

b) Desviación estándar de regresión $\hat{\sigma}_{E/\text{pH}}$

Se calcula con la fórmula:

$$\hat{\sigma}_{E/\text{pH}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n E_i^2 - b \sum_{i=1}^n E_i - a \sum_{i=1}^n \text{pH}_i E_i}{n - 2}}$$

y se encuentra el valor siguiente:

$$\hat{\sigma}_{E/\text{pH}} = 4.1 \times 10^{-4}$$

c) Coefficiente de determinación

Se calcula con la fórmula:

$$r^2 = \frac{\left[\sum_{i=1}^n (\text{pH}_i - \overline{\text{pH}}) (E_i - \overline{E}) \right]^2}{\sum_{i=1}^n (\text{pH}_i - \overline{\text{pH}})^2 (E_i - \overline{E})^2}$$

$$r^2 = 0.9999965$$

Este valor permite concluir que la calidad de la alineación de los puntos experimentales es excelente ya que $r^2 = 1$ cuando los puntos se encuentran rigurosamente sobre la recta de regresión.

d) Cálculo de los intervalos de confianza de a y b

Se hacen los cálculos en el umbral de riesgo 5% - con n-2 grados de libertad (β). Se supone que a y b tienen una distribución "t" de student. Las tablas de distribución dan $t_{0.025} = 2.571$ para $\beta = 5$.

El valor de b esta dado por:

$$b_c \pm t_{0.025} \hat{\sigma}_{E/pH} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(pH - \bar{pH})^2}{\sum_{i=1}^n (pH_i - \bar{pH})^2}}$$

donde b_c denota el valor de potencial calculado con la ecuación de la recta de regresión cuando $pH = 0$.

Se encuentra:

$$b = - (0.2445 \pm 0.0013) \text{ voltios}$$

Para calcular la pendiente A se utiliza la fórmula:

$$A = a \pm t_{0.025} \hat{\sigma}_{E/pH} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n pH_i^2}{n \sum_{i=1}^n (pH_i - \bar{pH})^2}}$$

$$A = - (0.0583 \pm 0.0007) \text{ voltios } pH^{-1}$$

C) CONCLUSIONES SOBRE EL FUNCIONAMIENTO DEL ELECTRODO UTILIZADO

A partir del análisis de regresión, se pueden sacar las conclusiones siguientes:

1) Los puntos experimentales están perfectamente alineados lo que confirma una respuesta rigurosamente lineal del potencial del electrodo de hidrógeno en función del pH.

2) El potencial del electrodo de calomel saturado, así como el potencial de contacto líquido, permanecen rigurosamente constantes de un experimento a otro*.

3) El valor de la ordenada al origen de la recta, igual a -0.2445 corresponde al potencial del electrodo normal de hidrógeno (actividad de $(H^+) = 1$ en la escala de la NBS) con respecto al electrodo de calomel saturado. Esto significa que el potencial del electrodo de calomel con respecto al electrodo normal de hidrógeno es igual a $+0.2445$ vol-

* Se repitieron los mismos experimentos con un electrodo de calomel saturado construido por nosotros, comprobándose que todos los valores de fuerza electromotriz de celda volvieron a obtenerse rigurosamente idénticos a los que se encontraron con el electrodo de marca TACUSSEL tipo C8. Los dos electrodos sirvieron indistintamente en todos los experimentos subsecuentes, cuando el electrodo de hidrógeno no fue utilizado como referencia de potencial. La construcción del electrodo de calomel saturado se describe en el apéndice.

tios. Este valor incluye el potencial de contacto líquido. De hecho, debido a que la presión atmosférica en la ciudad de México es 585 mm de Hg, este valor debe ser corregido, para esto se utiliza la fórmula propuesta por R. G. Bates⁶

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{760}{P_{H_2}}$$

$$\Delta E = 0.0033 \text{ voltios}$$

Se deduce que el valor esperado de ordenada al origen debería ser:

$$E = 0.2444 - 0.0033 = 0.2411 \text{ v}$$

y por tanto el potencial de contacto líquido es de 3.4 mv.

4) El valor absoluto de la pendiente de la recta, igual a 0.0583 voltios no es significativamente diferente del valor $(2.302 RT)/F = 0.0591$ voltios a una temperatura de 25°C , considerando el intervalo de confianza de 0.0007 v. El electrodo de hidrógeno funciona satisfactoriamente.

5) Los electrodos de hidrógeno y de calomel saturado utilizados pueden servir perfectamente como electrodo indicador de pH y electrodo de referencia respectivamente.

6) Los valores de pH que se miden con la celda constituida corresponden a la escala de pH definida por la NBS.

7) Debido a que las determinaciones de fuerza electroscopica se efectúan bajo la presión atmosférica de la ciudad de México (585 mm Hg), la curva de calibración $E = f(\text{pH})$ es válida para esta presión.

D) APLICACIONES DEL ELECTRODO DE HIDROGENO

1) Determinación del pK_a de un ácido débil

a) Principio

Se considera el equilibrio de disociación de un ácido débil HA



donde H^+ representa el protón solvatado.

La constante del equilibrio de disociación se escribe:

$$K_a = \frac{(\text{A}^-) (\text{H}^+)}{(\text{HA})} \quad (2)$$

los paréntesis representan las actividades de las especies involucradas.

Ya que HA es una molécula neutra, su coeficiente de actividad difiere poco de la unidad en una disolución diluida (hasta 1 M) y se puede reemplazar (HA) por su concentración $[\text{HA}]$, se tiene entonces:

$$K_a = \frac{(A^-)(H^+)}{|HA|}$$

Si se preparan disoluciones que contienen concentraciones variables y conocidas de HA y A^- y se mide el pH de cada disolución, es posible encontrar fácilmente el valor de la constante de disociación del ácido.

En efecto, cuando se mide el pH de la disolución, se obtiene la actividad (H^+) ya que por definición

$$pH = -\log (H^+) = -\log \gamma_{H^+} |H^+|$$

o sea
$$-\log |H^+| = pH + \log \gamma_{H^+} \quad (4)$$

En solución acuosa diluida, a 25°C y a fuerzas iónicas no muy elevadas el coeficiente de actividad de un ión puede calcularse mediante la fórmula²⁷:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + c\sqrt{I}} \quad (5)$$

en la cual

$$A = 0.5115$$

y

$$c = BZ$$

con $B = 0.3291$

y $a_i^0 =$ radio iónico del ión i

I representa la fuerza iónica dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

donde z_i es la carga del ión considerado.

Sustituyendo (5) en la relación (4) se tiene:

$$-\log |H^+| = \text{pH} - \frac{A\sqrt{I}}{1 + c\sqrt{I}} \quad (6)$$

donde

$$c = 2.9619$$

Por otra parte, si se supone que se tiene una concentración c de HA y c' de A^- , el equilibrio (1) permite escribir las concentraciones $|HA|$ y $|A^-|$ al equilibrio como:

$$|HA| = c - |H^+| \quad (7)$$

$$|A^-| = c' + |H^+|$$

En estas condiciones, se puede volver a escribir la expresión de K_a en la forma:

$$-\log K_a = pK_a = pH - \log \frac{(A^-)}{[HA]} = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]} - \log \gamma_{A^-}$$

δ , tomando en cuenta (5) y (6)

$$pK_a = pH + \log \frac{c - [H^+]}{c' + [H^+]} + \frac{A\sqrt{I}}{1 + c'\sqrt{I}} \quad (8)$$

c' se refiere al ión A^- y difiere de c ya que los radios iónicos no son los mismos.

$[H^+]$ se calcula a partir de la relación (6).

b) Desarrollo experimental; determinación del pK_a del ácido acético

Un método conocido que permite obtener una variación de c y c' consiste en realizar una valoración del ácido débil por una base fuerte.

Se elige la valoración de una disolución de ácido acético 2.11×10^{-2} M por NaOH 10^{-1} M, manteniendo la temperatura constante e igual a 25°C mediante un baño termostático que permite la circulación de agua en una celda con chaqueta.

El pH de la disolución se determina con el sistema de electrodos formado por el electrodo de calomel saturado y el electrodo de hidrógeno calibrado anteriormente.

La fuerza iónica de la disolución puede calcularse a partir de la concentración de acetato formado durante la valoración y tomando en cuenta la concentración de H^+ -- que proviene de la disociación del ácido (véase apéndice -- página 112)

Para efectuar la lectura del valor de fuerza electromotriz de celda, se espera el equilibrio de potencial de hidrógeno después de cada adición de reactivo titulante.

Con la curva de calibración del electrodo de hidrógeno (gráfica 1) o mejor aún, con la ecuación de la recta de regresión, se puede conocer el pH correspondiente a cada valor de potencial obtenido experimentalmente. Se calcula el valor de pK_a del ácido con las relaciones (6) y (8).

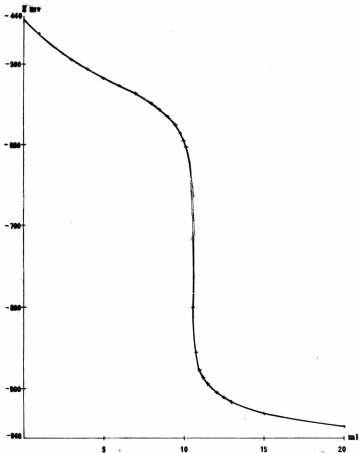
La curva de valoración corresponde a la curva de la gráfica 2.

Los resultados experimentales se encuentran en la tabla 7.

El valor de pK_a promedio es 4.756

El intervalo de confianza calculado para un umbral $\alpha = 0.05$ ($t_{0.025} = 2.145$, $\delta = n - 1 = 14$) es ± 0.017 , es decir:

$$pK_a = 4.76 \pm 0.02$$



GRÁFICA 2. Curva de valoración de ácido acético 2.11×10^{-2} M por NaOH 10^{-1} M. Sistema de electrodos hidrógeno-calomel sat. $t = 25^{\circ}\text{C}$ $V = 25$ ml.

TABLA 7. Resultados experimentales de la valoración de ácido acético

ml NaOH $10^{-1}M$	E (voltios)	pH	pK_a
0	- 0.445	3.439	5.195
1.0	- 0.463	3.748	4.706
2.0	- 0.481	4.056	4.704
3.0	- 0.496	4.314	4.744
4.0	- 0.507	4.502	4.752
5.0	- 0.518	4.691	4.777
6.0	- 0.527	4.845	4.769
7.0	- 0.537	5.017	4.769
8.0	- 0.549	5.222	4.776
8.5	- 0.556	5.343	4.776
9.0	- 0.565	5.497	4.786
9.5	- 0.575	5.668	4.766
9.8	- 0.585	5.840	4.778
10.0	- 0.594	5.994	4.789
10.2	- 0.603	6.149	4.739
10.5	- 0.651	6.972	4.705

Este valor es precisamente el que se da en las tablas de pK_a de ácidos débiles (a dilución infinita). El resultado que se encuentra experimentalmente concuerda perfetamente con los valores reportados.

2) Determinación del producto iónico del agua

a) Principio

El producto iónico del agua es el producto de las actividades de los iones H^+ y OH^- que provienen de la auto-disociación del agua y se expresa por:

$$(H^+)(OH^-) = K_{H_2O}$$

Si se prepara una disolución de base fuerte de -- concentración conocida y fuerza iónica conocida, se puede - calcular la actividad de los iones OH^- mediante la fórmula:

$$- \log (OH^-) = - \log |OH^-| + \frac{0.5115\sqrt{I}}{1 + 1.152^*\sqrt{I}}$$

La determinación del pH de la disolución con el - electrodo de hidrógeno suministra el valor $-\log (H^+)$ ó $(H^+) = 10^{-pH}$.

Se puede deducir el valor del producto iónico del

*radio iónico de $OH^- = 3.5 \text{ \AA}$

agua por:

$$-\log K_{H_2O} = pK_{H_2O} = pH - \log |OH^-| + \frac{0.5115\sqrt{I}}{1 + 1.152\sqrt{I}}$$

b) Determinación experimental

Se preparan dos disoluciones de sosa y se mide el pH con el electrodo de hidrógeno. En los dos casos, la fuerza iónica es igual a 0.1 y la temperatura se mantiene igual a 25°C. Los resultados se encuentran en la tabla 8.

TABLA 8. Resultados experimentales de la determinación del producto iónico del agua

Disolución	E (voltios)	pH	pK_{H_2O}
NaOH $10^{-2}M$ + KCl $9 \times 10^{-2}M$	- 0.938	11.894	14.012
NaOH $10^{-1}M$	- 0.997	12.905	14.023

El valor promedio de pK_{H_2O} es 14.0175

Los dos valores encontrados concuerdan muy satisfactoriamente con el valor de $pK_{H_2O} = 13.996$ dado a 25°C - por H. S. Harned y B. B. Owen²⁸. En la tabla 9 se dan algunos valores de pK_{H_2O} a diferentes temperaturas.

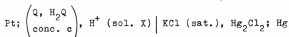
TABLA 9. Valores de pK_{H_2O} a diferentes temperaturas

pK_{H_2O}	14.346	14.167	13.996	13.833	13.680
$t^{\circ}C$	15	20	25	30	35

II. ELECTRODO DE QUINHIDRONA

En el presente estudio, se examina la variación del potencial del electrodo en función del pH. Conjuntamente se observa la influencia del oxígeno disuelto y de la concentración de quinhidrona agregada en la disolución reguladora de pH.

La celda electroquímica utilizada en todos los experimentos se representa esquemáticamente por:



Las composiciones, pH de las disoluciones reguladoras X y resultados experimentales se dan en la tabla 10.

No se controla la temperatura de la celda por falta de baño termostático; por tanto todos los resultados no pueden ser examinados rigurosamente.

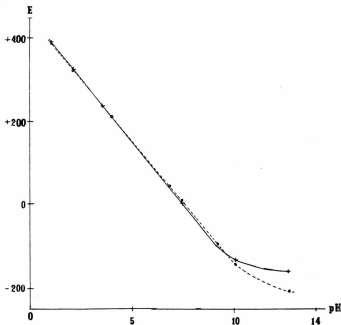
Las gráficas 3, 4, 5 y 6 presentan la variación del potencial del electrodo en función del pH.

A) VARIACION DEL POTENCIAL EN FUNCION DEL pH EN AUSENCIA DE OXIGENO

Para eliminar el oxígeno de la disolución, se burbujea nitrógeno durante 15 minutos antes de agregar la quin

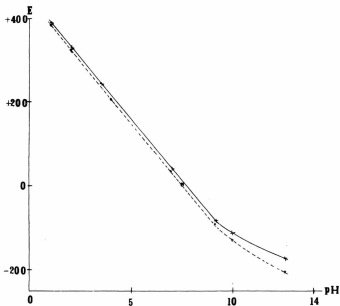
TABLA 10. Resultados experimentales del estudio del electrodo de quinhidrona

Disolución reguladora	pH $t=25^{\circ}\text{C}$	E (voltios)							
		$\text{Q}\cdot\text{H}_2\text{Q } 10^{-2} \text{ M}$		$\text{Q}\cdot\text{H}_2\text{Q } 10^{-3} \text{ M}$		$\text{Q}\cdot\text{H}_2\text{Q } 10^{-4} \text{ M}$		$\text{Q}\cdot\text{H}_2\text{Q } 10^{-5} \text{ M}$	
		con O_2	sin O_2	con O_2	sin O_2	con O_2	sin O_2	con O_2	sin O_2
HCl 0.1 M	1.088	0.390	0.386	0.390	0.382	0.390	0.386	0.390	0.385
HCl 0.01 M + KCl 0.09 M	2.098	0.327	0.326	0.329	0.326	0.337	0.327	0.343	0.339
tartrato saturado	3.557	0.237		0.245		0.256		0.267	
ftalato $m = 0.05$	4.008		0.211		0.210		0.216		0.236
H_2PO_4 $m = 0.025$ + Na_2HPO_4 $m = 0.025$	6.865	0.040	0.042	0.050	0.044	0.060	0.052	0.110	0.089
KH_2PO_4 $m = 0.008695$ + Na_2HPO_4 $m = 0.03043$	7.413	0.001	0.010	0.010	0.010	0.048	0.032	0.093	0.060
oorax $m = 0.01$	9.180	-0.102	-0.095	-0.087	-0.093	0.009	-0.034	0.055	0.007
NaHCO_3 $m = 0.025$ + Na_2CO_3 $m = 0.025$	10.012	-0.138	-0.148	-0.093	-0.129	-0.006	-0.059	0.052	-0.020
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado	12.627	-0.162	-0.206	-0.175	-0.205	-0.075	-0.124	0.045	-0.085

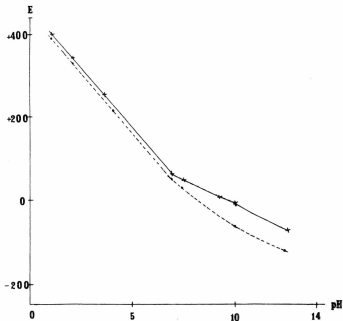


GRAFICA 3. Variación del potencial en función del pH
 Electrodo de quinhidrona 10^{-2} M — calomel saturado, en disoluciones reguladoras de pH de la NBS

— en presencia de oxígeno
 en ausencia de oxígeno



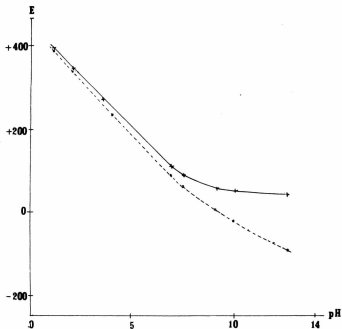
GRAFICA 4. Variación del potencial en función del pH
 Electrodo de quinhidrona 10^{-3} M - calomel
 saturado, en disoluciones reguladoras de pH
 de la NBS
 — en presencia de oxígeno
 - - - en ausencia de oxígeno



GRAFICA 5. Variación del potencial en función del pH
 Electrodo de quinhidrona 10^{-6} M - solución saturada, en disoluciones reguladoras de pH de la NBS

— en presencia de oxígeno

---- en ausencia de oxígeno



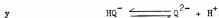
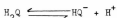
GRAFICA 6. Variación del potencial en función del pH
 Electrodo de quinhidrona 10^{-5} M - calomel
 saturado, en disoluciones reguladoras de pH
 de la NBS

— en presencia de oxígeno

----- en ausencia de oxígeno

hidrona. Se mantiene el flujo de gas durante todo el tiempo que dura cada experimento.

En las gráficas 3 y 4, donde la concentración de quinhidrona es respectivamente 10^{-2} y 10^{-3} M, se observa -- que la variación del potencial del electrodo en función del pH es lineal en el rango $1.09 < \text{pH} < 7.41$. A partir de pH 9.2 empieza a observarse una desviación que crece con el pH; es te fenómeno se interpreta muy fácilmente considerando la di sociación progresiva de la hidroquinona según:



En medio básico, el potencial del electrodo tiende a ser -- constante.

En presencia de quinhidrona 10^{-2} M (gráfica 3), - la ecuación de la recta de regresión obtenida a partir de - los resultados experimentales en ausencia de oxígeno y para el rango $1.09 < \text{pH} < 7.41$, se da por:

$$E = - 0.0596 \text{ pH} + 0.451$$

Tomando en cuenta que no se controla la temperatu ra, los coeficientes de la ecuación de la recta de regre--- sión son bastante satisfactorios. El valor de ordenada al -

origen igual + 0.2451 voltios corresponde al potencial normal a pH 0 del sistema electroquímico de la quinhidrona. -- Calculándolo con respecto al electrodo de hidrógeno y tomando en cuenta que el electrodo de calomel tiene un potencial de + 0.244 voltios, se encuentra un valor de potencial normal de la quinhidrona igual a 0.696 voltios. Este valor --- coincide bastante bien con el valor de 0.69976 voltios dado a 25°C²⁹.

Los resultados obtenidos con quinhidrona 10⁻³ M no difieren significativamente de los anteriores. La ecuación de la recta de regresión es:

$$E = - 0.0589 \text{ pH} + 0.447$$

B) INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DEL OXIGENO SOBRE EL POTENCIAL DEL ELECTRODO

Los resultados obtenidos en presencia y ausencia de oxígeno difieren principalmente en medio básico. Los valores de potencial obtenidos en ausencia de oxígeno son menores a los obtenidos en presencia de oxígeno. Este fenómeno, muy conocido³⁰, se interpreta fácilmente por la oxidación de la hidroquinona por el oxígeno disuelto. La oxidación empieza a pH 8 y se facilita más cuanto más básica es



el medio en que se encuentra. La razón

$$\frac{|Q|}{|H_2Q|} \quad \delta \quad \frac{|Q|}{|Q^{2-}|}$$

crece y por lo tanto crece también el potencial del electrodo.

Puede observarse con las gráficas 4, 5 y 6 que el fenómeno es más importante cuando disminuye la concentración de quinhidrona, como es de esperar ya que la cantidad de H_2Q oxidada es comparativamente mayor si la concentración de quinhidrona es más pequeña.

C) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE QUINHIDRONA UTILIZADA

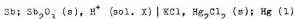
La comparación de las gráficas 3 a 6 permite concluir que el potencial del electrodo sigue satisfactoriamente la ley teórica para concentraciones mayores a 10^{-3} M.

III. ELECTRODO DE ANTIMONIO

A) ESTUDIO DE LA VARIACION DEL POTENCIAL EN FUNCION DEL pH

El electrodo utilizado es un electrodo comercial de la marca TACUSSEL modelo Sb3, constituido por una barra de antimonio de 3 mm de diámetro. Se utiliza el electrodo - sin preparación particular. La temperatura a la cual se hacen las determinaciones es 25°C.

Para determinar la variación de su potencial en - función del pH, se construye la celda siguiente:



Las composiciones y pH de las disoluciones X utilizadas, así como las fuerzas electromotrices de celda correspondientes se dan en la tabla 11.

La gráfica $E = f(\text{pH})$ es prácticamente una recta para el rango $1 < \text{pH} < 10$ (gráfica 7). Para valores de pH - mayores que 10, se observa una fuerte desviación negativa - con respecto a la recta. Sin embargo, una ligera desviación empieza aproximadamente a partir de pH 8.

Se traza la recta de regresión sin incluir los -- dos últimos puntos experimentales. La ecuación de la recta es la siguiente:

$$E = - 0.0584 \text{ pH} - 0.0073$$

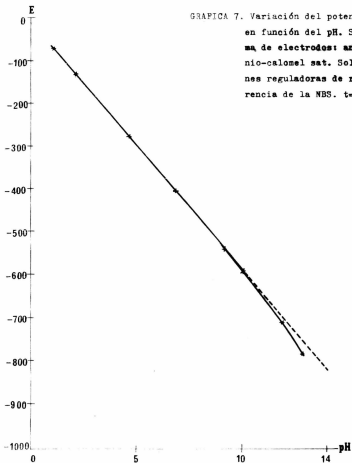
La pendiente es la misma que se obtiene con el -- electrodo de hidrógeno (-0.0583) pero resulta ligeramente inferior al valor esperado (- 0.0591). Sin embargo este valor demuestra que el electrodo utilizado sin previa preparación resulta satisfactorio para determinaciones rápidas del pH a condición de tener la curva de calibración.

TABLA 11. Composición, pH y fuerzas electromotrices de las disoluciones utilizadas para el estudio del electrodo de antimonio ($t=25^{\circ}\text{C}$)

Solución tampón	pH	E(voltios) celda Sb-calomel sat.	E(voltios) celda Sb- H_2 , H^+
HCl 10^{-1}M	1.088	- 0.072	+ 0.245
HCl 10^{-2}M + KCl $9 \times 10^{-2}\text{M}$	2.098	- 0.130	+ 0.242
Ac. acético 10^{-1}M + acetato de Na 10^{-1}M	4.652	- 0.280	+ 0.243
fosfato 1:1	6.865	- 0.406	+ 0.241
fosfato 1:3.5	7.413	- 0.436	+ 0.242
borax 0.01 m	9.180	- 0.543	+ 0.239
carbonato 1:1	10.012	- 0.596	+ 0.237
NaOH 10^{-2}M + KCl $9 \times 10^{-2}\text{M}$	11.894*	- 0.711	+ 0.233
NaOH 10^{-1}M	12.905*	- 0.785	+ 0.212

*Valores deducidos de la curva de calibración del electrodo de hidrógeno

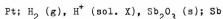
GRAPICA 7. Variación del potencial en función del pH. Sistema de electrodos: antimonio-calomel sat. Soluciones reguladoras de referencia de la NBS. $t=25^{\circ}\text{C}$



El valor de la ordenada al origen corresponde al potencial normal del electrodo de antimonio con respecto al electrodo de calomel. Ya que la diferencia de potencial electrodo de hidrógeno-calomel saturado es + 0.244 voltios, el potencial normal del electrodo de antimonio con respecto al de hidrógeno es + 0.237 voltios.

B) COMPARACION DEL ELECTRODO DE ANTIMONIO CON EL DE HIDROGENO

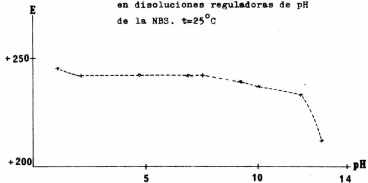
De manera que aparezcan con mas claridad las desviaciones del comportamiento del electrodo de antimonio -- con respecto a la ley ideal del tipo $E = - 0.0591 \text{ pH} + b$, se construye la celda sin contacto líquido:



y se mide la diferencia de potencial entre los dos electrodos variando el pH de la disolución X. Los resultados que aparecen en la tabla 11 se grafican en función del pH (gráfica 8).

Se puede comprobar que en el rango $2 < \text{pH} < 7.5$, la diferencia de potencial permanece constante e igual a + 0.242 voltios, valor significativamente diferente en + 5 mv del valor encontrado anteriormente. Sin embargo, esta diferencia es pequeña y puede interpretarse como una

GRAFICA 8. Diferencia de potencial electrodo
de antimonio-electrodo de hidrógeno
en disoluciones reguladoras de pH
de la NBS. $t=25^{\circ}\text{C}$



irreproducibilidad del potencial del electrodo de antimonio ya mencionada en la literatura³¹.

C) CONCLUSIONES

1) De la gráfica 8 se puede deducir que el comportamiento del electrodo de antimonio es muy satisfactorio en el rango $2 < \text{pH} < 7.5$, estos resultados concuerdan con los reportados por Hovorka y Chapman¹⁷ y los de Bell¹⁹.

2) La desviación del comportamiento del electrodo con respecto a la ley $E = - 0.0583 \text{ pH} + b$ se vuelve muy importante para $\text{pH} > 9$.

3) Para determinaciones de pH que requieran una precisión no mayor a ± 0.1 unidad de pH, se puede considerar que el electrodo de antimonio da resultados satisfactorios para el rango $1 < \text{pH} < 10$

IV. ELECTRODO DE VIDRIO

Se estudia el comportamiento de varios electrodos de vidrio en lo que se refiere a la respuesta en función -- del pH y a las desviaciones observables con respecto al e--lectrodo de hidrógeno. También se calcula la eficiencia -- electromotriz de los electrodos utilizados.

Los tipos y características de los electrodos estudiados se encuentran en la tabla 12.

A) VARIACION DEL POTENCIAL EN FUNCION DEL pH

Se constituyen celdas del tipo siguiente:

ref. interna vidrio sol. X KCl (sat.); Hg_2Cl_2 ; Hg

La temperatura se mantiene constante e igual a $25^{\circ}C$ como en los experimentos anteriores. Las composiciones de las disoluciones X y los resultados obtenidos se dan en la tabla 13.

Las curvas $E = f(pH)$ de cada electrodo estudiado se encuentran sobre las gráficas 9, 10, 11, 12 y 13.

Puede observarse que la variación de potencial de celda en función del pH es lineal y resulta satisfactoria -- en el rango $1 < pH < 10$ para todos los electrodos estudiados. Los electrodos TCBC 101/HS y TCBC 11/HS dan una respuesta lineal más satisfactoria que los demás electrodos hasta pH 12.

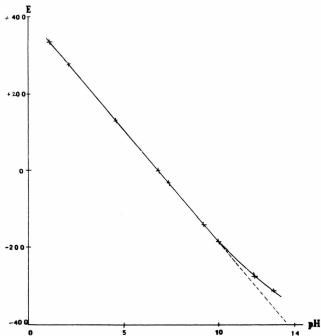
TABLA 12. Electrodo de vidrio utilizados y sus características

Electrodos TACUSSEL. Color de la solución interna: púrpura						
Tampon pH = 7						
electrodo	forma de la parte activa	vástago de vidrio		referencia interna	resistencia a los golpes	otras características
		φ (mm)	L (mm)			
TB/HS	bulbo φ 10 mm	10	83	Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl sat. δ Ag/AgCl/KCl sat.	alta	De uso general y elevada precisión para medidas en disoluciones.
TCB/HS	cilíndrica	10	83	Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl sat. δ Ag/AgCl/KCl sat.	alta	Util para medidas en volu- menes pequeños de solucio- nes así como en medios vis- cosos. Menos preciso que - el anterior
TCBC 11/HS	cilíndrica	8	140	Ag/AgCl/KCl sat.		Conveniente para medidas en recipientes de diáme- tros pequeños*
TCBC 101/HS	cilíndrica	8	140	Ag/AgCl/KCl sat.		Posee una junta esmerila- da*

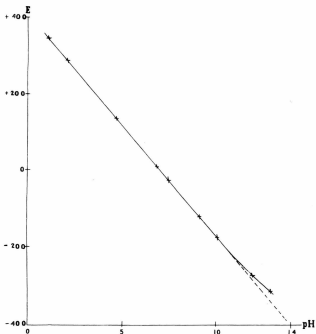
* Electrodo dobles concentricos. El electrodo de vidrio y el de referencia (Ag/AgCl/KCl sat.) se combi-
nan en una sola "unidad unitubular"

TABLA 13. Resultados experimentales de $E = f(\text{pH})$ de los electrodos de vidrio

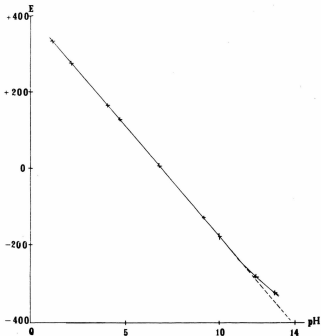
Disolución X (buffer NBS)	pH	E de celda en voltios				
		TB/HS (1)	TB/HS (2)	TCB/HS	TCBC 11/HS	TCBC 101/HS
HCl 10^{-1}M	1.088	0.339	0.334	0.344	0.306	0.312
HCl 10^{-2}M + KCl $9 \times 10^{-2}\text{M}$	2.098	0.278	0.276	0.288	0.251	0.254
AcOH 10^{-1}M + AcONa 10^{-1}M	4.652	0.130	0.128	0.139	0.101	0.108
fosfato 1:1	6.865	0.003	0.005	0.009	- 0.024	- 0.018
fosfato 1:3.5	7.413	- 0.029	- 0.033	- 0.023	- 0.060	- 0.053
borax	9.180	- 0.140	- 0.133	- 0.125	- 0.163	- 0.155
carbonato 1:1	10.012	- 0.190	- 0.184	- 0.175	- 0.211	- 0.204
NaOH 10^{-2}M + KCl $9 \times 10^{-2}\text{M}$	11.894	- 0.279	- 0.283	- 0.277	- 0.316	- 0.311
NaOH 10^{-1}M	12.905	- 0.315	- 0.325	- 0.315	- 0.360	- 0.357



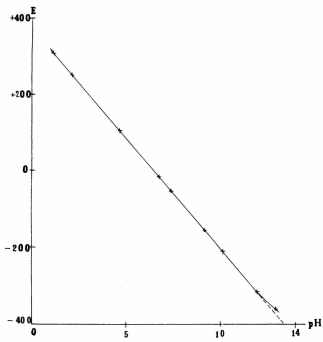
GRAFICA 9. Variación del potencial en función del pH
 Electrodo de vidrio (TR/HS)-calomel sat.
 en disoluciones reguladoras de pH de la
 NBS. $t=25^{\circ}\text{C}$



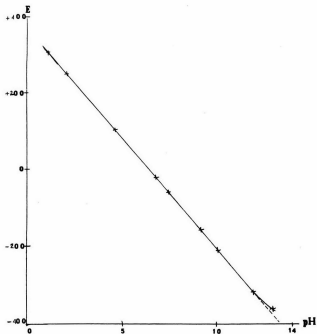
GRAFICA 10. Variación del potencial en función del pH
 Electrodo de vidrio (TR/HS)-calomel sat.
 en disoluciones reguladoras de pH de la NBS
 $t=25^{\circ}\text{C}$



GRAFICA 11. Variación del potencial en función del pH
 Electrodo de vidrio (TCR/NS)-calomel sat.
 en disoluciones reguladoras de pH de la
 NRS. $t=25^{\circ}\text{C}$



GRAFICA 12. Variación del potencial en función del pH
 Electrodo de vidrio (TCBC 11/HS)-calomel saturado, en disoluciones reguladoras de pH de la NRS. $t=25^{\circ}\text{C}$



GRAFICA 13. Variación del potencial en función del pH

Electrodo de vidrio (TCBC 101/ES)-calomel saturado, en disoluciones reguladoras de pH de la NBS. $t=25^{\circ}\text{C}$

Los resultados de las rectas de regresión de cada electrodo se dan en la tabla 14. Se toman los puntos experimentales para $1.088 < \text{pH} < 10.012$.

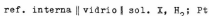
TABLA 14. Rectas de regresión y coeficientes de correlación de los electrodos de vidrio

electrodo	ecuación de la recta $1.088 < \text{pH} < 10.012$	r^2
TB/HS (1)	$E = 0.4039 - 0.0590 \text{ pH}$	0.99977
TB/HS (2)	$E = 0.3977 - 0.0579 \text{ pH}$	0.99988
TCB/HS	$E = 0.4090 - 0.0582 \text{ pH}$	0.99997
TCBC 11/HS	$E = 0.3713 - 0.0581 \text{ pH}$	0.99991
TCBC 101/HS	$E = 0.3758 - 0.0578 \text{ pH}$	0.99995

Excepto el caso satisfactorio del primer electrodo TB/HS, las pendientes de las demás rectas de regresión difieren ligeramente del valor teórico 2.3 RT/F igual a 0.0591 a 25°C . Sin embargo, los coeficientes de correlación de todas las rectas de regresión son muy cercanos a 1 lo que significa que la alineación de los puntos experimentales es excelente para $1 < \text{pH} < 10$

B) ERRORES ACIDO Y BASICO

Para examinar más detalladamente las desviaciones del comportamiento de los electrodos de vidrio estudiados, se constituye la celda siguiente:



La fuerza electromotriz de esta celda debe permanecer constante cualquiera que sea el pH de la disolución X si no ocurren desviaciones en el comportamiento del electrodo en función del pH. Se supone que el potencial de asimetría varía poco cuando se cambia la disolución X.

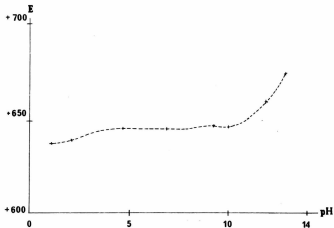
La temperatura de trabajo se mantiene constante e igual a 25°C.

Los resultados experimentales se dan en la tabla 15.

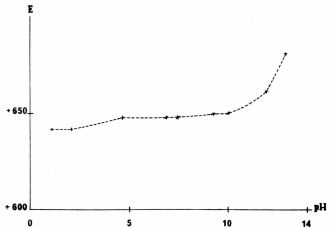
Estos resultados se presentan en las gráficas 14, 15, 16, 17 y 18.

Puede advertirse que la diferencia de potencial — permanece prácticamente constante en el rango de pH comprendido entre 4.6 y 10.012, por esta razón se vuelven a determinar las ecuaciones de las rectas de regresión utilizando únicamente los puntos experimentales comprendidos en este dominio de pH. Los resultados se dan en la tabla 16.

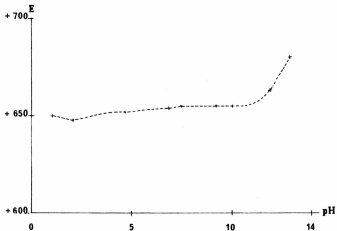
GRAFICA 14. Diferencia de potencial electrodo
de vidrio (TB/MS (1))-electrodo de
hidrógeno, en disoluciones regulado
ras de pH de la NBS. $t=25^{\circ}\text{C}$



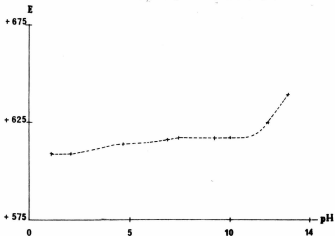
GRAFICA 15. Diferencia de potencial electrodo de vidrio TB/RS (2) -electrodo de hidrógeno, en disoluciones reguladas de pH de la NBS. $t=25^{\circ}\text{C}$



GRAFICA 16. Diferencia de potencial electrodo de vidrio (TCE/MS)-electrodo de hidrógeno, en disoluciones reguladas de pH de la NBS. $t=25^{\circ}\text{C}$



GRAFICA 17. Diferencia de potencial electrodo de vidrio (TCBC 11/NS)-electrodo de hidrógeno, en disoluciones reguladoras de pH de la NBS. $t=25^{\circ}\text{C}$



GRAFICA 18. Diferencia de potencial electrodo de vidrio (TCBC 101/HS)-electrodo de hidrógeno, en disoluciones reguladoras de pH de la NBS. $t=25^{\circ}\text{C}$

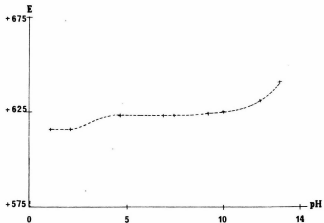


TABLA 15. Ecuaciones de las rectas de regresión
y coeficientes de correlación

electrodo	ecuación de la recta 4.652 < pH < 10.012	r^2
TB/HS (1)	$E = 0.4120 - 0.0600 \text{ pH}$	0.99947
TB/HS (2)	$E = 0.4006 - 0.0582 \text{ pH}$	0.99954
TCB/HS	$E = 0.4107 - 0.0585 \text{ pH}$	0.99998
TCBC 11/HS	$E = 0.3739 - 0.0584 \text{ pH}$	0.99980
TCBC 101/HS	$E = 0.3799 - 0.0583 \text{ pH}$	0.99989

Se puede encontrar que los valores de pendiente -- son más satisfactorios en este dominio de pH sin dar el va-- lor teórico. Resulta interesante observar que el dominio más adecuado de pH de utilización de todos estos electrodos está comprendido entre 4.6 y 10.

C) DESVIACIONES ACIDA Y BASICA

En las gráficas 9 a 13 puede observarse que las -- desviaciones en medio ácido no son muy elevadas (5 a 8 mv a pH 1, lo que corresponde a 0.08-0.13 unidad de pH). Esto im-- plica que para hacer determinaciones precisas de pH en el do-- minio $1 < \text{pH} < 4.6$ es necesario estandarizar el par de electro

TABLA 16. Resultados experimentales de la determinación de los errores ácido y básico

Solución X	pH	E de celda en voltios				
		TB/HS (1)	TB/HS (2)	TCB/HS	TCBC 11/HS	TCBC 101/HS
HCl $10^{-1}M$	1.088	0.636	0.643	0.650	0.609	0.616
HCl $10^{-2}M$ + KCl $9 \times 10^{-2}M$	2.098	0.638	0.642	0.648	0.609	0.616
AcOH $10^{-1}M$ + AcONa $10^{-1}M$	4.652	0.644	0.648	0.652	0.614	0.623
fosfato 1:1	6.865	0.644	0.648	0.654	0.616	0.623
fosfato 1:3.5	7.413	0.644	0.648	0.655	0.617	0.624
borax	9.180	0.646	0.650	0.655	0.617	0.624
carbonato 1:1	10.012	0.645	0.650	0.655	0.617	0.624
NaOH $10^{-2}M$ + KCl $9 \times 10^{-2}M$	11.894	0.658	0.661	0.663	0.625	0.631
NaOH $10^{-1}M$	12.905	0.673	0.681	0.681	0.639	0.641

dos con una disolución buffer cuyo valor de pH se encuentre tan cerca como sea posible del valor de pH por determinar.

En medio básico, para $\text{pH} > 10$, las desviaciones -- son mucho más importantes como lo demuestra la tabla si----- siguiente:

TABLA 17. Desviaciones de los electrodos de vidrio en medios básicos.

	electrodo	pH 11.894	error de pH a pH 11.894	pH 12.905	error de pH a pH 12.905
$\Delta E = \frac{R}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}}$	TB/HS (1)	0.014	0.24	0.029	0.48
	TB/HS (2)	0.013	0.22	0.033	0.56
	TCB/HS	0.008	0.13	0.026	0.44
	TCBC 11/HS	0.008	0.13	0.022	0.37
	TCBC 101/HS	0.007	0.12	0.017	0.29

Los electrodos TCBC y el TCB dan un error básico -- menos importante que los del tipo TB. Sin embargo, las condi -- ciones de estandarización necesitan ser muy estrictas para -- efectuar determinaciones de pH con un error menor que 0.05 u -- nidad de pH a partir de pH 10.

D) EFICIENCIA ELECTROMOTRIZ

Para todos los electrodos se calcula la eficiencia electromotriz β_e en el rango $1 < \text{pH} < 10$, sacando la relación entre la pendiente calculada y dada en la tabla 14 y el valor teórico de 0.05916. Los resultados se dan en la tabla siguiente:

TABLA 18. Eficiencia electromotriz de los electrodos de vidrio

electrodo	β_e	$1 - \beta_e$
TB/HS (1)	0.997	0.003
TB/HS (2)	0.979	0.021
TCB/HS	0.984	0.016
TCBC 11/HS	0.982	0.018
TCBC 101/HS	0.977	0.023

$(1 - \beta_e)$ representa el error de determinación del pH debido a la respuesta imperfecta del electrodo por cada unidad de diferencia de pH entre la disolución reguladora que sirve para estandarizar y el valor de pH de la disolución problema.

El primer electrodo TB/HS tiene una eficiencia electromotriz particularmente buena, los demás electrodos tienen valores comunes³².

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

Del desarrollo experimental de esta tesis se puede concluir que:

1) El electrodo de hidrógeno que hemos construído dio resultados experimentales muy satisfactorios tanto en la reproducibilidad como en la precisión esperada, tomando en cuenta los aparatos utilizados.

2) Mediante una curva de calibración realizada -- con disoluciones reguladoras de pH preparadas según las recomendaciones de la NBS, fue posible hacer determinaciones precisas de pH con nuestro electrodo de hidrógeno.

Se han podido determinar con buena precisión la constante de acidez del ácido acético y el producto iónico del agua, los valores encontrados no son significativamente diferentes de los que se reportan en la literatura.

3) Los electrodos de quinhidrona y de antimonio -- dieron resultados que concuerdan con las limitaciones de utilización descritas por otros autores.

4) Los resultados obtenidos con los electrodos de vidrio comerciales utilizados fueron satisfactorios. Se encontró la necesidad de elegir disoluciones reguladoras de --

pH para calibrar el aparato de medida, con valores tan cercanos como sea posible al pH de la disolución problema si se requiere una precisión mejor que 0.02 unidades.

Por otra parte, los errores ácido y alcalino de los electrodos de vidrio limitan la precisión de las determinaciones. Sin embargo, es el electrodo que resultó mas conveniente para las determinaciones rápidas del pH.

A P P E N D I C E

I. CONSTRUCCION DE UN ELECTRODO DE CALOMEL

A) ESQUEMA DEL ELECTRODO

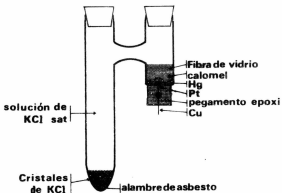


Fig. 6 Electrodo de calomel construido.

B) PREPARACION DEL ELECTRODO Y SUS COMPONENTES

El electrodo de calomel construido se compone de un recipiente de vidrio provisto de un tubo lateral también de vidrio (fig. 6). La conexión eléctrica con el mercurio - se hace por medio de un alambre de platino soldado en la -- parte inferior del tubo lateral y protegido con resina epoxi. El otro extremo del alambre de platino se encuentra sol

dado a un alambre de cobre de longitud suficiente para hacer la conexión al milivoltímetro.

Una gota de mercurio puro se deposita en el fondo del tubo lateral y se cubre con una capa de pasta de calomel; sobre ésta se coloca un pequeño tapón de fibra de vidrio y finalmente se llena el recipiente con una solución saturada de cloruro de potasio.

La pasta de calomel (Hg_2Cl_2) se prepara poniendo en un mortero cloruro mercurioso y mercurio ligeramente humedecidos con una solución de cloruro de potasio saturada, a continuación se mezclan con la mano del mortero hasta conseguir una pasta de apariencia homogénea.

El calomel o cloruro mercurioso se obtiene a partir de nitrato mercurioso disuelto en medio ácido. Posteriormente a esta disolución se adiciona ácido clorhídrico en cantidad suficiente para lograr la precipitación total. Una vez precipitado el cloruro mercurioso se filtra, se lava y se seca.

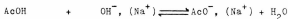
C) COMPARACION CON UN ELECTRODO COMERCIAL Y CON EL ELECTRODO DE HIDROGENO

Se controla el comportamiento del electrodo de calomel construido con respecto a un electrodo comercial (mo-

delo C8 marca TACUSSEL), también se verifica su comporta---
miento con respecto al electrodo de hidrógeno. La diferen---
cia de potencial entre nuestro electrodo y el electrodo C8
se estabiliza en 1 mv después de cinco días de reposo. Se -
controla que esta diferencia no varía con el tiempo y que -
las fem de pilas constituidas con el ENH en diferentes diso
luciones reguladoras de pH son iguales.

II. CALCULO DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION DEL ACIDO ACETICO A DILUCION INFINITA

Se considera la reacción de valoración siguiente:



$$V, C_0 \qquad \frac{v_{ag}}{v_{eq}} C_0$$

$$\frac{C_0 \left(1 - \frac{v_{ag}}{v_{eq}} \right) V}{V + v_{ag}} - |\alpha| \qquad \frac{\frac{v_{ag}}{v_{eq}} V}{V + v_{ag}} + |\alpha|$$

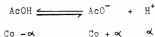
Los datos que corresponden a la curva de valoración (gráfica 2) son los siguientes:

el volumen inicial del ácido acético de concentración $C_0 = 2.11 \times 10^{-2} \text{ M}$, es $V = 50 \text{ ml}$

— v_{ag} es el volumen de sosa 0.1 N agregado

— v_{eq} corresponde al volumen de sosa agregado para alcanzar el punto de equivalencia (10.55 ml)

— α representa el equivalente de ácido disociado en cualquier momento de la valoración. Esta disociación se debe al equilibrio:



Es preciso observar que $\alpha = [H^+]$ si se desprecia la superposición del equilibrio de autodisociación del agua, - hipótesis que se justifica en el presente caso ya que el valor de pK_a es menor a 7.

La expresión de pK_a en función de los parámetros experimentales se calcula fácilmente:

$$pK_a = pH + \log \frac{1 - \frac{v_{ag}}{v_{eq}} VCo - [H^+] (V + v_{ag})}{\frac{v_{ag}}{v_{eq}} VCo + [H^+] (V + v_{ag})} + \frac{0.5115\sqrt{I}}{1 + 1.4801\sqrt{I}} \quad (1)$$

En esta fórmula la concentración de $[H^+]$ se calcula a partir de:

$$- \log [H^+] = pH - \frac{0.5115\sqrt{I}}{1 + 2.9619\sqrt{I}} \quad (2)$$

Por otra parte, la fuerza iónica se calcula por:

$$I = \frac{\frac{v_{ag}}{v_{eq}} VCo}{V + v_{ag}} + [H^+] \quad (3)$$

El cálculo de I se hace por aproximaciones sucesivas de la manera siguiente:

en la relación (3) se reemplaza $[H^+]$ por $10^{-pH} = (H^+)$, lo

que permite calcular un primer valor de I_1 que se reporta - en la fórmula (2), esto permite volver a calcular un valor más preciso de H^+ que se reporta en (3).

Todos los resultados de los cálculos relativos a la determinación de pK_a para cada valor experimental se encuentran en la tabla 7.

observación: los valores de radio iónico³³ que sirven para calcular los coeficientes de la expresión de corrección de fuerza iónica son: $r_{H^+} = 9 \text{ \AA}$ y $r_{AcO^-} = 4.5 \text{ \AA}$

III. TABLA DE REACTIVOS UTILIZADOS

TABLA 19. Reactivos utilizados

Reactivo	Grado de pureza	Proveedor
tartrato ácido de potasio		
$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	99.5%	Merck
ftalato monobásico de potasio		
$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	99.5%	Merck
fosfato monobásico de potasio		
KH_2PO_4	99.9%	Técnica Química, S.A.
fosfato dibásico de sodio		
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	99%	J. T. Baker
borax		
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	99.5%	Merck
bicarbonato de sodio		
NaHCO_3	99.7%	Técnica Química, S.A.
carbonato de sodio		
Na_2CO_3	99.5%	Técnica Química, S.A.

acetato de sodio		
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	99.5%	Merck
hidróxido de calcio		
Ca(OH)_2		
dicromato de potasio		
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	99.33%	J. T. Baker
cloruro de potasio		
KCl	99.5%	Merck
perclorato de sodio		
	anhidro	K & K Laboratories
NaClO_4		
acetato de plomo		
	99.9%	J. T. Baker
$\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
quinhidrona		
		Eastman Organic Chemical
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$		
hidróxido de sodio		
	titrisol	Merck
NaOH		

nitrato de plata		
AgNO_3	titrisol	Merck
ácido clorhídrico		
HCl	titrisol	Merck
ácido sulfúrico		
H_2SO_4	95-97%	Merck
ácido acético		
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	99%	Merck
ácido nítrico		
HNO_3	90%	J. T. Baker
ácido hexacloroplatí nico		
H_2PtCl_6		
nitrato mercurioso		
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	99.4%	Merck

ácido clorhídrico

32%

Merck

HCl

ácido nítrico

65%

Merck

 HNO_3

Nota: las sales hidratadas se secaron antes de ser utilizadas, excepto el borax (la disolución estándar de borax se prepara a partir de la sal hidratada)

B I B L I O G R A F I A

- (1) Bates, R. G. Determination of pH, theory and practice
2nd ed. Wiley Interscience, N. Y. (1973)
- (2) ref. (1), pag 334
- (3) Villarreal, E. D. Rev. Soc. Quim. Mex. 8, (6) 201-204
(1964)
- (4) ref. (1), pags. 335 y 337
- (5) ref. (1), pag. 73
- (6) ref (1), pag. 281
- (7) ref (1), pag 291
- (8) Charlot, G.; Badoz, Lambling, J. y Trémillon, B. Las
Reacciones Electroquímicas. Toray-Masson, S. A. Barce
lona (1969)
- (9) Charlot, G. Química Analítica General, soluciones
acuosas y no acuosas. Toray-Masson, S. A. Barcelona
(1971)
- (10) Müller, O. M. and Baumberger, J.F., Trans. Electrochem.
Soc. 71, 169, 181, (1937)
- (11) Billmann. E. and Jensen, A. L., Bull. Soc. Chim., 41,
157 (1927)

- (12) MacInnes, D. A. The Principles of Electrochemistry.
Dover Publications, Inc. N. Y. (1961)
- (13) Lammert, M. O., Morgan, R. L. and Cambell, A. M.,
J. Am. Chem. Soc., 53, 597 (1931)
- (14) Perley, G. A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11, 316, 319
(1939)
- (15) Stock, J. T. and Purdy, W. C., Chem. Rev., 57, 1159
(1957)
- (16) Park and Beard, J. Am. Chem. Soc., 54, 856 (1932)
- (17) Hovorka, F. and Chapman, G. H., J. Amer. Chem. Soc.,
63, 995 (1941)
- (18) García, L. M., Purdy, W. C. and Stock, J. T., Chemist
Analyst, 47, 597 (1931)
- (19) Bell, T. R., Trans. Electrochem. Soc., 72, 139 (1937)
- (20) Roberts, E. J. and Fenwick, F., J. Am. Chem. Soc., 50
2125 (1928)
- (21) ref. (1), pag. 342
- (22) ref. (1), pag. 366
- (23) ref. (1), pag. 347

- (24) ref. (1), pag. 305
- (25) Coupez, J., *Analytica Chimia Acta*, 16, 582 (1957);
Coupez, J., *ibid*, 17, 300 (1957)
- (26) Bartolucci, S., *Estadísticas Aplicadas a la Química Analítica*. Facultad de Química, UNAM
- (27) ref. (1), pag. 10
- (28) Harned, H. S. and Owen, B. B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. 3rd ed., Chapter 15, Reinhold Publishing Corp., N. Y. (1958)
- (29) ref. (1), pag. 300
- (30) ref. (7), pag. 171
- (31) ref. (1), pag. 302
- (32) ref. (1), pag. 343
- (33) ref. (1). pag. 49