



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**“ULTRAMICROVALORACIÓN ÁCIDO-BASE CON
UN ELECTRODO ALTERNATIVO AL ELECTRODO
DE VIDRIO (POSAI)”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

P R E S E N T A :

OLGA MARÍA VALADEZ PAREDES

ASESORES: M C. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ SAAVEDRA
Q. SONIA RINCÓN ARCE

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO. 2008



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.

DEDICATORIAS

A Dios.

Por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a valorar cada instante de mi vida. Por enseñarme que hasta las peores cosas tienen un lado bello que debemos aprovechar. Y por enseñarme que una sonrisa es la mejor medicina a cualquier problema.

A mi adorable esposo Pedro.

Por su paciencia y comprensión al propiciar un ambiente estimulante para el desarrollo de mis estudios, por esos bellos momentos, por todo el apoyo y el amor que siempre me ha dado y por haber sacrificado nuestro tiempo juntos para lograr este proyecto.

A mi querido hijo Pedrito.

Que con su cariño, esfuerzo y dedicación, me obligan a tratar de ser cada vez mejor persona, por darme la felicidad de ser su mamá, espero de todo corazón que este trabajo te sirva de ejemplo, te impulse a seguir adelante y nunca darte por vencido.

A mis Familiares.

Gracias a todos aquellos que directamente me impulsaron para llegar hasta este lugar, me resulta muy difícil poder nombrarlos en tan poco espacio, sin embargo, ustedes saben quiénes son. Los amo a todos.

A todos mis amigos y compañeros de la FES-Cuautitlán.

Por la amistad que me brindaron en todo momento, en el trayecto de esta aventura, que juntos caminamos.

A mis profesores.

Gracias por su tiempo, por su apoyo así como por la sabiduría que me transmitieron en el desarrollo de mi formación profesional, en especial al M.en C. José de Jesús Pérez Saavedra y la Q. Sonia Rincón Arce, por su apoyo ofrecido en los momentos difíciles y sobre todo por su amistad incondicional.

A mis compañeras y compañeros de trabajo.

Especialmente Vicky, Ara, Anita, Marce, Pepito y Cristina, muchas gracias por soportar todas mis locuras, por apoyarme en todo, por su amistad incondicional, y sobre todo, por enseñarme que la unión hace la fuerza. Los quiero a todos y les deseo lo mejor del mundo.

AGRADECIMIENTOS

*A la **Universidad Nacional Autónoma de México** y en especial a la **Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán** que me dieron la oportunidad de formar parte de ellas, además de conformar una generación de triunfadores y gente productiva para el país.
¡Gracias!*

*A la **Sección de Química Analítica** por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo.*

*A los profesores **M. en C. José de Jesús Pérez Saavedra** y **Q. Sonia Rincón Arce** por haber guiado el desarrollo de este trabajo y llegar a la culminación del mismo.*

*A mis sinodales **Q.F.B. Elia Granados Enriquez**, **Dra. Adriana Morales Pérez** y **Q.F.B. Miriam Aidé Castillo Rodríguez** por el tiempo que dedicaron para la revisión y corrección de este trabajo.*

ÍNDICE

Glosario de Abreviaturas.....	5
Introducción.....	6
Antecedentes.....	9
Generalidades.....	12
Concepto ácido-base.....	12
Concepto de pH.....	13
Medida del pH.....	14
pH de disoluciones acuosas.....	16
Valoración ácido-base.....	19
Electrodos metal-óxido de metal selectivos de iones hidronio.....	20
Objetivos.....	22
Objetivo general.....	22
Objetivos particulares.....	22
Experimentación.....	23
Material.....	23
Equipo.....	24
Reactivos analíticos.....	24
Metodología Experimental.....	25
Elaboración del contenedor donde se llevará a cabo la ultramicrovaloración.....	25
Elaboración del electrodo indicador y el electrodo de referencia.....	27
Preparación de la solución de hidróxido de sodio $2 \times 10^{-2} \text{M}$.....	27
Preparación de la solución de ácido nítrico 10^{-2}.....	27
Estandarización del hidróxido de sodio $2 \times 10^{-2} \text{M}$.....	27
Ultramicrovaloración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-2} \text{M}$.....	27
Resultados.....	30
Discusión	31

Conclusiones.....	34
Anexo I	36
Datos obtenidos de la estandarización de 4 mL de hidróxido de sodio 1.968X10⁻¹ M con el ácido clorhídrico 0.1 N estandarizado.....	37
Datos obtenidos de la estandarización de 4 mL de ácido nítrico con el hidróxido de sodio 1.968X10⁻¹.....	49
Anexo II.....	61
Ultramicrovaloración del ácido nítrico 9.68X10⁻³ M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968X10⁻² M.....	62
Anexo III.....	82
Cálculos.....	83
Bibliografía.....	85

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

cm.....	Centímetros
dE.....	Derivada del potencial
dV.....	Derivada del volumen
DP.....	Dicromato de potasio
EDTA.....	Acido etilendiaminotetraacetico
ESIQIE.....	Escuela Superior de Ingeniería Química
g.....	Gramos
IPN.....	Instituto Politécnico Nacional
L.....	Litros
mg.....	Miligramos
mL.....	Mililitros
mm.....	Milímetros
mV.....	Milivoltios
n.....	Numero de datos
N.....	Normalidad
NMCC.....	National Microscale Chemistry Center
PE.....	Punto de equivalencia
Págs.....	Páginas
PM.....	Peso molecular
Prom.....	Promedio
RA.....	Reactivo analítico
S.....	Desviación estándar
SFA.....	Sulfato ferroso amoniacal
UASLP.....	Universidad Autónoma de San Luís Potosí
UIA.....	Universidad Ibero Americana
UMV.....	Ultramicrovaloración
UNAM.....	Universidad Nacional Autónoma de México
Vol.....	Volumen
Vol.PE.....	Volumen de punto de equivalencia
µL.....	Microlitros
%.....	Porcentaje

INTRODUCCIÓN

Los aspectos ecológicos cada día adquieren mayor relevancia. En la actualidad son parte de los modelos educativos en nuestro país por lo que las universidades que imparten carreras relacionadas con el área de química, cada vez los tratan con mayor énfasis debido a que son generadoras, en menor escala, de desechos y residuos peligrosos que incrementan el problema de la contaminación ambiental, por lo cual la microescala se proyecta cada vez más como el mejor método experimental de enseñanza, investigación y desarrollo.

Recientemente se ha desarrollado una nueva estrategia para salvar el problema de la contaminación ambiental en los laboratorios de universidades donde se imparten carreras relacionadas con el área de química. Esta estrategia consiste en reducir las cantidades de reactivos para experimentación a la gota a valores de 1g para sólidos y 2 mL para líquidos como máximo –más exactamente, de 25 a 1000 mg para sólidos y 100 a 2000 μ L para líquidos-. A esta estrategia se le ha denominado experimentación a nivel microescala. (1) Es importante mencionar que en estas experimentaciones no se utiliza equipo y van guiadas principalmente al ámbito cualitativo y no cuantitativo.

Se tiene conocimiento de que la experimentación a nivel de microescala se aplica en países como Estados Unidos, Alemania, Finlandia, Rusia, Egipto y por supuesto México.

Las ventajas y posibilidades de la química en microescala en México han sido presentadas por muchas personas en diversos foros y publicaciones, de

los intentos tempranos para implementarla, sobresale el de la Universidad Nacional Autónoma de México en la década de los setenta, aunque ningún intento sobrevivió por mucho tiempo.

A raíz de la visita del doctor Zvi Szafran entonces director del National Microscale Chemistry Center (NMCC) de Estados Unidos en octubre de 1990 a México, un grupo de personas de las diferentes instituciones que asistieron al taller que impartió se interesó en la microescala, otras instituciones cobraron entonces conciencia de la importancia y las posibilidades de la microescala.

En la década actual ha resurgido un movimiento en todo nuestro país para emplear la química en microescala en los laboratorios de enseñanza en los niveles medio-superior y superior. Esto se debe a la generación de una conciencia ambiental que lleva a cuestionar los métodos tradicionales de vivir y de hacer las cosas.

La Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), la Escuela Superior de Ingeniería Química e Ingeniería Eléctrica del Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE-IPN) y la Universidad Ibero Americana (UIA) han dedicado los principales esfuerzos a ofrecer capacitación en la filosofía y las técnicas de microescala con su propio personal en sus laboratorios y a promover su propia capacitación en el NMCC; estas instituciones mexicanas también han producido ya manuales de laboratorio con enfoque a nivel de microescala. (2)

Además de las ventajas ecológicas que tiene la microescala también es importante mencionar las ventajas económicas. Es importante considerar los precios de los productos químicos en cursos con un gran número de estudiantes; utilizando la microescala se reducen al máximo los gastos.

En el presente trabajo se tomaron en cuenta antecedentes de microescala así como las ventajas que esta implica, para estudiar y definir la técnica de Ultramicrovaloración (UMV) para reacciones ácido-básicas, con la finalidad de comprobar (o demostrar) si dicha técnica puede ser implementada como técnica analítica válida de cuantificación.

La técnica de ultramicrovaloración potenciométrica es una innovación que se está llevando a cabo en los laboratorios de Química Analítica de la FES – Cuautitlán, dado que a la escala de valores que se manejan en este trabajo, no hay nada reportado en la literatura.

ANTECEDENTES

Por la década de los 60's en los laboratorios de química general, la determinación de puntos de fusión se hacía con muestras de unos pocos miligramos en un capilar adosado a un termómetro que se introducía en el tubo de Thiele; en los laboratorios de Química Analítica el reconocimiento de aniones y cationes se realizaba frecuentemente a través de ensayos a la gota y la determinación complejométrica de metales con EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) requería utilizar muestras inferiores a 0.1g; en Físico Química con la aparición de las modernas técnicas espectroscópicas las medidas se realizaban con dispersiones de unos pocos miligramos de producto en un soporte inerte, o en celdas de pocos mililitros con disoluciones muy diluidas. Pero del mismo modo se puede recordar con que frecuencia se utilizaban matraces de destilación de 250 y 500ml en los laboratorios de Química Orgánica, vasos y cristalizadores de volumen incluso mayor en Química Inorgánica. Es decir, en química preparativa, lo habitual, era seguir las recetas descritas en los manuales de prácticas de la época, que raramente partían de cantidades de reactivos inferiores a 5 g. Hasta bien entrada la década de los 80's se incorporaron en los laboratorios experimentos en microescala.

El nacimiento de la moderna química en microescala se produjo en Estados Unidos a comienzos de la década de los 80's y se debió fundamentalmente al esfuerzo de los profesores S.S. Butcher y D.W. Mayo del Bowdoin College (Brunswick, Maine) y R.M. Pike del Merrimack College (North Andover, Massachusetts). Como reconocen los protagonistas, surgió, al menos en parte, para dar solución al problema de renovación, a un costo asequible, de un laboratorio de Química Orgánica obsoleto que no cumplía con la reglamentación vigente. Las técnicas y materiales necesarios fueron

desarrollados en 1982, los primeros resultados se dieron a conocer en 1984 (Pike et al., 1984; Butcher et al., 1984) (3) y fueron publicados el año siguiente (Butcher et al., 1985; Mayo et al., 1985). (4)

Desde la aparición del libro *Microscale Organic Laboratory* (Mayo et al., 1986) (5) han aparecido más de treinta manuales de prácticas de química en microescala, la mayoría de ellos referidos a química orgánica. Si no fuera por el excelente libro *Microscale Inorganic Chemistry* (Szafran et al., 1991) (6) se tendría la impresión de que microescala pertenece en exclusiva al dominio de la química orgánica. (7)

Las ventajas de la química en microescala ya han sido analizadas y publicadas por numerosos autores; las ventajas más importantes son el cuidado del ambiente, el ahorro en reactivos y la reducción de productos de desecho, lo que abate el riesgo de accidentes y aumenta la seguridad en el manejo de material y reactivos al trabajar con cantidades menores. El uso de microcantidades provee un gran avance en la manipulación segura de sustancias potencialmente peligrosas, por lo que el margen de seguridad se incrementa. (8)

Es importante mencionar que en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán ya se han realizado diversos trabajos a nivel microescala en los laboratorios de Química Analítica, entre los trabajos realizados tenemos algunas tesis como la de Díaz Ricart Luis Fernando “**Microvaloración Potenciométrica de Cafeína en Cafegot y Cafiaspirina Mediante la Técnica USP, Utilizando Películas de Oxido Sobre Acero Inoxidable 316, como Electrodo Indicador**” y la de Trejo Albarran Miriam “**Microvaloración Potenciométrica de Diazepam en medio no acuoso, con un electrodo indicador alternativo POSAI – POSAI**” en estos trabajos los volúmenes utilizados fueron de 2 a 5 mL”

Los profesores Sonia Rincón Arce y José de Jesús Pérez Saavedra publicaron un artículo llamado **“Potenciometría con volúmenes a nivel de microescala en educación”** el cual habla de los beneficios de la potenciometría con volúmenes a nivel microescala como una metodología de enseñanza experimental generadora de preguntas. Este trabajo presenta la opción de desarrollar la potenciometría con volúmenes de 250 μL , lo cual presenta cualidades como reducción de desperdicios, de desechos tóxicos, y la minimización de riesgos en los laboratorios y la reducción de costos, esto por los volúmenes tan pequeños que se manejan. (9)

GENERALIDADES

Concepto de ácido y base

Los ácidos y las bases constituyen una clase de compuestos químicos de gran interés. El concepto de ácido y base ha evolucionado a lo largo del desarrollo de la química. Una primera definición de estos compuestos fue dada por Arrhenius:

Ácido: Toda sustancia que al disolverse en agua cede iones H^+ .

Base: Toda sustancia que al disolverse en agua cede iones OH^- .

El criterio limitaba las reacciones ácido-base a sistemas en los que el agua fuese el disolvente; además no explicaba el carácter ácido o básico de muchas sustancias que no son compuestos hidrogenados o hidroxilados. Una nueva definición de estos términos, más general y que permitía establecer una comparación entre las fuerzas de los mismos fue dada por Brønsted y Lowry independientemente en 1923.

Ácido: Sustancia capaz de ceder protones

Base: Sustancia capaz de aceptar protones

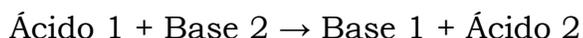
Esto se representa por la siguiente ecuación:



Los protones no pueden existir libres en disolución. La reacción sólo tiene lugar si hay otra sustancia capaz de aceptarlos:



La ecuación estequiométrica del proceso ácido-base real se obtiene combinando las dos ecuaciones anteriores.



A los sistemas Ácido1/Base1 y Ácido2/Base2 se les denomina pares ácido-base conjugados. Una reacción ácido-base es un proceso de transferencia de protones entre dos pares conjugados. Según el sistema de Brønsted-Lowry, la fortaleza de un ácido se mide por sus tendencias a donar un protón, mientras que la de una base se mide por su tendencia a aceptar un protón. Una definición más amplia fue dada por Lewis, también en 1923. Según este científico, ácido es una especie con un orbital vacante, capaz de aceptar un par de electrones, y base es una especie que puede donar un par electrónico para formar un enlace covalente coordinado. Esta definición es más general y permite clasificar como ácidos o bases muchas sustancias que no quedan incluidas en las anteriores definiciones. No obstante, para sistemas acuosos se emplea normalmente la definición de Brønsted-Lowry y ésta es la que se considerará en este trabajo práctico.

Concepto de pH

Una de las propiedades más importantes de una disolución acuosa es su concentración en ion hidrógeno, que se representa por H^+ o H_3O^+ . Este ion ejerce un gran efecto sobre la solubilidad de muchas especies inorgánicas y orgánicas, sobre la naturaleza de especies y complejos catiónicos presentes en una disolución, y sobre la velocidad de muchas reacciones químicas llevadas a cabo en este medio.

La concentración de ion H^+ se expresa mediante el pH de la disolución, que se define por la siguiente expresión aproximada (una definición rigurosa del pH debería hacerse en términos de actividades):

$$pH = -\log [H^+] , \text{ donde } [H^+] \text{ es la concentración del ion}$$

En disoluciones acuosas se cumple siempre la siguiente relación para el producto iónico del agua K_w :

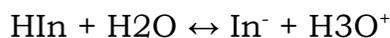
$$[H^+] [OH^-] = K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ oC}$$

En disoluciones neutras $[H^+] = [OH^-]$ y, por tanto, según la ecuación anterior, su pH será igual a 7. Las disoluciones en las que $[H^+] > [OH^-]$ se llaman disoluciones ácidas y tendrán $pH < 7$; aquellas en las que $[H^+] < [OH^-]$ se llaman disoluciones básicas y tendrán un $pH > 7$.

Medida del pH

a) Mediante indicadores. Un indicador ácido-base es, en general, un ácido débil o una base débil que presenta colores diferentes en su forma disociada y sin disociar. Este cambio de color va asociado a un cambio de estructura.

Imaginemos un indicador que sea un ácido débil, al que genéricamente representamos por HIn , y que en esta forma presenta un color al que denominamos A, mientras que en forma ionizada In^- presenta un color B. El color de la disolución que contiene al indicador dependerá de la concentración relativa entre las formas disociada y sin disociar. Para el proceso:



$$K = \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} \quad ; \quad \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K}$$

En general, el ojo humano es capaz de distinguir netamente cada uno de los colores cuando la concentración de una de las formas es aproximadamente 10 veces la concentración de la otra, es decir, si:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq 10 \quad \text{la disolución presenta color B}$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq 0.10 \quad \text{la disolución presenta color A}$$

$$0.10 \leq \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq 10 \quad \text{la disolución presenta un color intermedio entre A y B que se modifica gradualmente}$$

El cambio neto de color del indicador se denomina viraje, y el intervalo de pH en el que se produce el cambio de color se denomina intervalo de viraje. Para un indicador dado este intervalo de viraje sería:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log\left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}\right)$$

$$\text{color B} \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \text{pK} + 1$$

$$\text{color A} \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 0.10 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \text{pK} - 1$$

luego el intervalo de viraje corresponderá a $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$

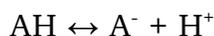
b) Mediante un aparato llamado pH-metro. Este consta de dos electrodos que se sumergen en la disolución en estudio. El potencial de uno de ellos, electrodo indicador, depende del valor del pH del medio, mientras que el potencial del otro, electrodo de referencia, es fijo. El potencial entre los dos electrodos está relacionado, por tanto, con el pH. El pH-metro está diseñado de forma que la lectura en la escala representa directamente el pH de la disolución, para lo cual es necesario hacer un calibrado previo con una sustancia de pH conocido. Un pH-metro proporciona una medida del pH más precisa que la obtenida con un indicador.

pH de disoluciones acuosas.

1. Ácidos y bases

Ácidos y bases fuertes son aquellos que en disolución acuosa experimentan una ionización completa en disoluciones diluidas. Como ejemplos típicos podemos citar el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio. Reciben el nombre de ácidos y bases débiles aquellos que en disolución acuosa experimentan una disociación incompleta excepto a dilución infinita, como por ejemplo el ácido acético.

El equilibrio de ionización de un ácido débil en disolución acuosa se representa:



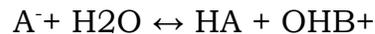
y en el equilibrio se cumple:

$$K_A = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}]} \qquad [\text{H}^+] = K_A \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

siendo K_A una constante característica del ácido débil.

2. Sales

La acidez o basicidad de las disoluciones de diferentes sales en agua se puede interpretar en función de su disociación completa para formar iones libres que presentan propiedades de ácido o base. Las bases conjugadas de los ácidos débiles y los ácidos conjugados de las bases débiles reaccionan con el agua modificando el pH de ésta. En el primer caso dan carácter básico, y en el segundo carácter ácido. Esta reacción del ión con el agua recibe el nombre de hidrólisis. Así, el anión A^- (por ejemplo, el ión acetato) procedente de un ácido débil (por ejemplo el ácido acético) da la siguiente reacción con agua



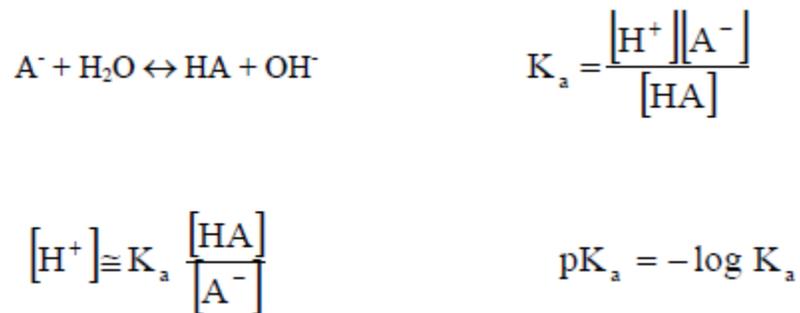
Y el catión B^+ (por ejemplo el ión amonio) procedente de una base débil (por ejemplo el amoniaco) da la siguiente reacción con agua:



Supongamos que queremos conocer el pH resultante al disolver una sal AX , siendo AH un ácido débil. El anión A^- será por tanto una base también débil que se hidrolizará en agua conforme a la reacción escrita más arriba. La concentración de OH^- se calculará entonces a partir de la constante de equilibrio de basicidad K_b , que se puede a su vez relacionar con la de acidez K_a del ácido AH :

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad \Rightarrow \quad K_b = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]} \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} [A^-]}$$

A partir de la concentración de OH se podrá obtener fácilmente el pH de la disolución. Un procedimiento análogo se emplearía para obtener el pH de una disolución de un catión de una base débil. 3 Disoluciones amortiguadoras, reguladoras o tampón Son disoluciones capaces de mantener su pH relativamente constante cuando se le adicionan pequeñas cantidades de ácidos o bases, o cuando se varía la dilución. Están formadas por un ácido débil y su base conjugada o por una base débil y su ácido conjugado. En el caso de una disolución reguladora constituida por un ácido débil AH y su base conjugada A⁻, el pH se calcula del siguiente modo:



Tomando logaritmos y cambiando signos en la expresión anterior se obtiene:

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

De manera similar se obtiene el pH de una disolución reguladora constituida por una base débil y su ácido conjugado. Cuando se añaden pequeñas cantidades de un ácido o una base a la disolución amortiguadora, la relación [A⁻]/[HA] se modifica poco y el pH, por tanto, no varía prácticamente. Si un tampón se diluye, se modifican [A⁻] y [HA] pero la relación entre dichas concentraciones no cambia, por lo que el pH permanece constante. En la práctica siguiente, desarrollaremos y haremos uso práctico de este concepto de disolución amortiguadora.

Valoración ácido-base

Si se desea determinar la concentración de un ácido o una base en disolución se le hace reaccionar con una base o ácido (disolución valorante) cuya concentración sea perfectamente conocida. A este proceso se le llama valoración. El punto de equivalencia de una valoración se define teóricamente como el punto en el cual la cantidad de valorante agregado es estequiométricamente equivalente a la sustancia objeto de la determinación. En este punto el número de equivalentes de la sustancia a valorar será igual al número de equivalentes¹ de sustancia valorante

$$V_{\text{base}} \times N_{\text{base}} = \text{Número de equivalentes de base}$$

$$V_{\text{ácido}} \times N_{\text{ácido}} = \text{Número de equivalentes de ácido}$$

En el punto de equivalencia

$$V_{\text{base}} \times N_{\text{base}} = V_{\text{ácido}} \times N_{\text{ácido}}$$

Cuando la reacción se produce entre un ácido fuerte y una base fuerte, el pH correspondiente a la neutralización completa (punto de equivalencia) es 7. Si un ácido débil se valora con una base fuerte, el pH del punto de equivalencia es mayor que 7 (hidrólisis del anión del ácido) y cuando es una base débil la que se valora el pH es menor que 7 (hidrólisis del catión de la base). En todo caso, en el punto de equivalencia se produce un cambio brusco del pH. Por ello, este punto puede detectarse utilizando un pH-metro o mediante el empleo del indicador adecuado.

ELECTRODOS METAL - ÓXIDO DE METAL SELECTIVOS DE IONES HIDRONIO.

El electrodo de vidrio es con mucho el sensor más comúnmente utilizado para indicar el grado de acidez o alcalinidad en electrolitos acuosos. La fragilidad es la mayor desventaja del electrodo de vidrio.

En años recientes ha habido un incremento en el interés de utilizar electrodos metal-óxido de metal como sensores de pH para control industrial de procesos. Tienen la ventaja de soportar entornos más adversos.

Para que los electrodos metal-óxido de metal sean útiles como sensores de pH deben satisfacer varios criterios. Por ejemplo, el metal debe tener un comportamiento lo suficientemente noble para resistir el ataque de todas las soluciones sobre un rango útil de pH, y su óxido debe ser conductor eléctrico y ser capaz de alcanzar el equilibrio de la solución sin que el óxido se disuelva apreciablemente. Como estos requerimientos básicos son un poco difíciles de cumplir, la mayoría de los electrodos metal-óxido de metal usados para la detección de pH representan una combinación de la nobleza del metal y la estabilidad del óxido.

Los óxidos de metales insolubles y semiconductores son sensibles al ión hidrógeno de acuerdo al mecanismo de intercambio de iones en los sitios -OH activos formados sobre la superficie del óxido metálico en una solución.

El potencial de un electrodo metal-óxido de metal reversible $M/M_xO_yH^+_{(aq)}$, está determinado por la reacción



El primer electrodo metal-óxido de metal usado con relevancia fue el electrodo de antimonio. Aunque existen muchas aplicaciones relacionadas con el electrodo de pH de antimonio, está sujeto a interferencias por oxígeno. Los materiales que pueden ser utilizados para elaborar electrodos de pH son IrO_2 , TiO_2 , RuO_2 , RhO_2 , SnO_2 , TaO_2 , OsO_2 , PdO_2 , y PtO_2 , además de acero inoxidable 316. Según los reportes el material que ha dado las mejores respuestas en base a pruebas electroquímicas es el IrO_2 , preparado por oxidación térmica a 600-700 °C. Aunque recientemente estudios realizados en la sección de Química Analítica de la FES-Cuautitlán han demostrado que los electrodos metal-óxido de metal preparados por tratamiento químico del acero inoxidable 316 también ofrecen excelentes resultados como electrodo sensor de pH. Las películas de la mezcla de óxidos de metales formada sobre acero inoxidable 316 es firme. Consecuentemente, es de esperarse que muestren respuestas estables y se conviertan en un electrodo de pH muy utilizado una vez que se difunda su existencia.⁽¹⁹⁾

OBJETIVOS

Objetivo general:

Establecer una metodología experimental de cuantificación ácido-base mediante sistemas de medición propios de ultramicrovaloración para implementarlas a nivel laboratorio.

Objetivos particulares:

- Diseñar un montaje experimental para utilizar un electrodo POSAI en la ultramicrovaloración ácido-base.
- Disminuir el impacto de la contaminación ambiental y costos usando cantidades pequeñas de reactivos en la actividad experimental, para tener la mínima cantidad de desechos.

EXPERIMENTACIÓN

Material:

- Soporte universal completo
- 2 Buretas de 5mL con escala de 10 microlitros marca Pyrex
- 1 Pipeta volumétrica de 2mL marca Pyrex
- 1 Pipeta graduada de 1mL marca Pyrex
- 4 Matraces volumétricos de 100ml marca Pyrex
- 2 Vasos de precipitados de 5 mL marca Kimax
- 4 Vasos de precipitados de 50 mL marca Kimax
- 2 Vasos de precipitados de 100 mL marca Kimax
- 5 Vasos tequileros
- 3 Tubos de 4cm. de largo x 1cm. de diámetro
- Puente salino agar-agar
- Piseta
- 1 Espátula de acero
- 3 Catéteres para inyección de insulina, Accu-Chek, Ultraflex, Infusión Set, 60 cm. Ref. 04631374001 Roche.

Equipo:

- 2 Alambres de acero inoxidable 316 de 12 cm. de largo
- 1 Agitador Magnético marca Corning
- 1 pHmetro marca Oakton modelo RS 232
- 1 Electrodo de referencia de calomel
- 1 Barra magnética pequeña de 5 x 2 mm.
- 2 Barras magnéticas medianas de 1.3 x 0.8 cm.
- 1 Balanza analítica

Reactivos analíticos:

- Hidróxido de sodio J.T. Baker
PM 40 g/mol
Pureza 98.15%
- Ácido nítrico J.T. Baker
PM 63.01 g/mol
Pureza 65.9%
Densidad 1.405 g/mL
- Ácido clorhídrico J.T. Baker 0.1 N estandarizado.
- Agua destilada
- Solución saturada de nitrato de potasio.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Elaboración del contenedor donde se llevará a cabo la microvaloración

Se utilizan cuatro tubos de 1 cm de diámetro por 4 cm de altura, se cierran por uno de sus extremos y se utilizan como contenedores del ácido por valorar, como se muestra en la figura 1.

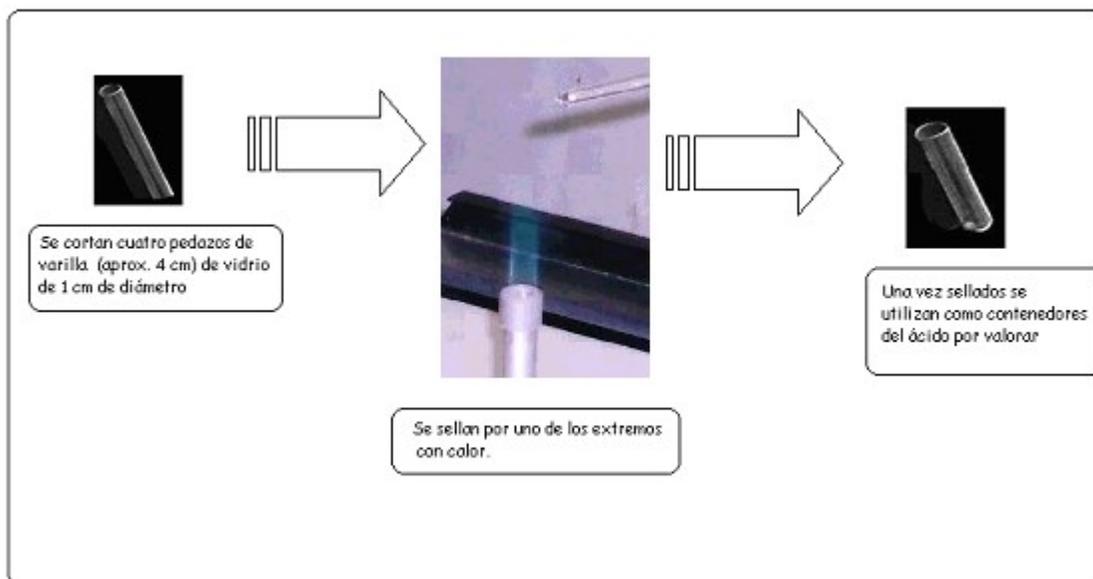


Figura 1. Elaboración de los tubos contenedores del ácido a valorar.

Elaboración del electrodo indicador y el electrodo de referencia

Se utilizan 2 alambres de acero inoxidable 316 de 12 cm de longitud y de calibre 22, se les dobla la punta de forma circular (con lo que se incrementa la superficie de contacto), y se les forma sobre la superficie película de óxido mediante un baño de trióxido de cromo en ácido sulfúrico a 70 °C durante 17 min. Se comprueba que los electrodos elaborados funcionan como electrodos indicadores de pH graficando el potencial experimental obtenido contra pH (utilizando soluciones amortiguadoras). (17)

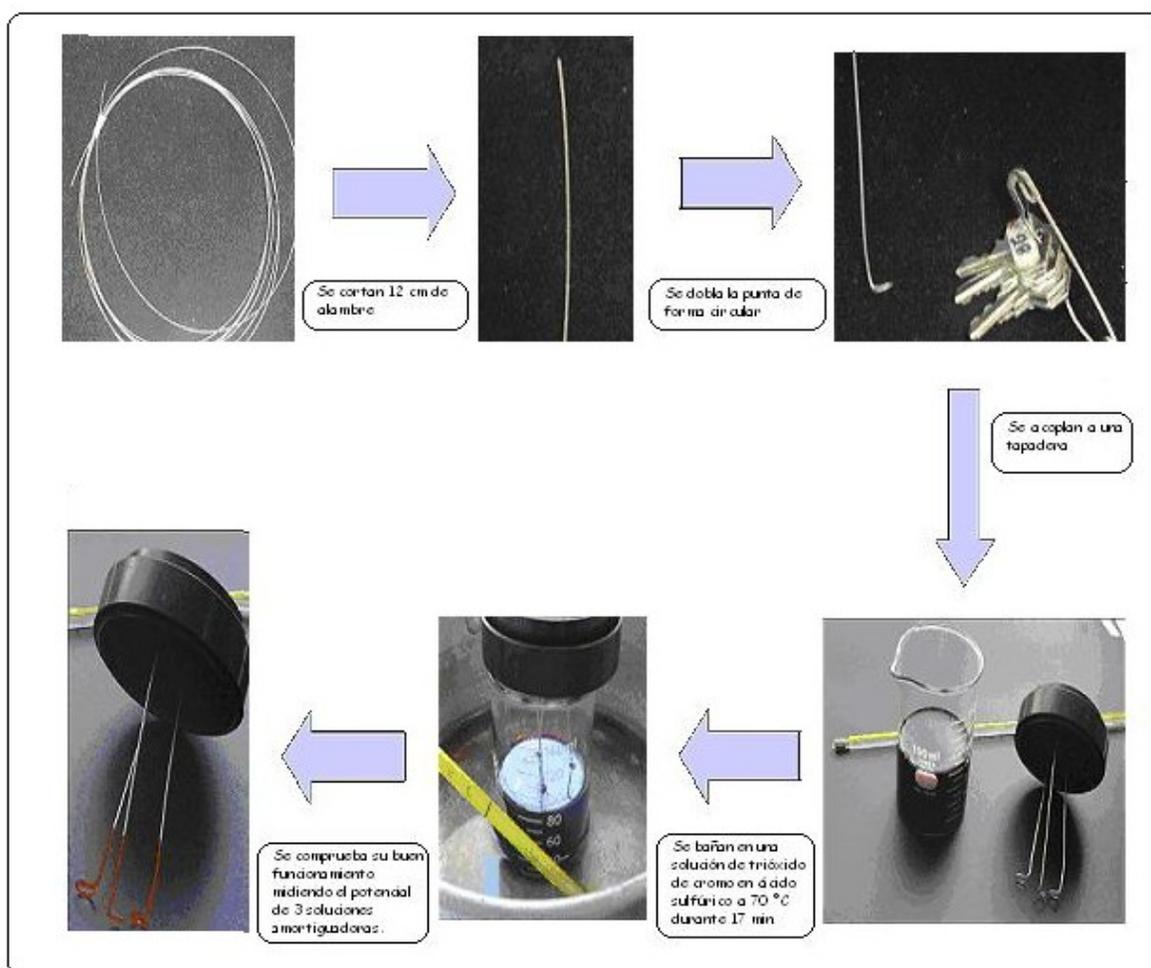


Figura 2. Diagrama de flujo de la elaboración del electrodo POSAI

Preparación de la solución de hidróxido de sodio $2 \times 10^{-2} \text{ M}$

Se pesaron 4.04 g de hidróxido de sodio, se disolvieron con un poco de agua destilada, posteriormente esta solución se pasó a un matraz volumétrico de 500 mL donde se aforó con agua destilada. De esta solución estandarizada se tomaron 10 mL y se aforaron en un matraz volumétrico de 100 mL con agua destilada, quedando una concentración estimada de 2×10^{-2} M.

Preparación de la solución de ácido nítrico 10^{-2} M

Se tomaron 3.5 mL de ácido nítrico concentrado y se llevaron al aforo en un matraz volumétrico de 250 mL con agua destilada. De esta solución se tomaron 5 mL y se aforaron en un matraz volumétrico de 100 mL con agua destilada, obteniendo una concentración estimada de 10^{-2} M.

Estandarización del hidróxido de sodio 2×10^{-2} M.

Se tomaron 3 alícuotas de 4 mL cada una de la solución de hidróxido de sodio preparada y se titularon con ácido clorhídrico 0.1 N estandarizado marca J.T. Baker. Se registraron los datos obtenidos.

Ultramicrovaloración del ácido nítrico con hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M

Se tomaron 5 alícuotas de 250 μ L de ácido nítrico, y se valoró con hidróxido de sodio estandarizado como se muestra en la figura 3.

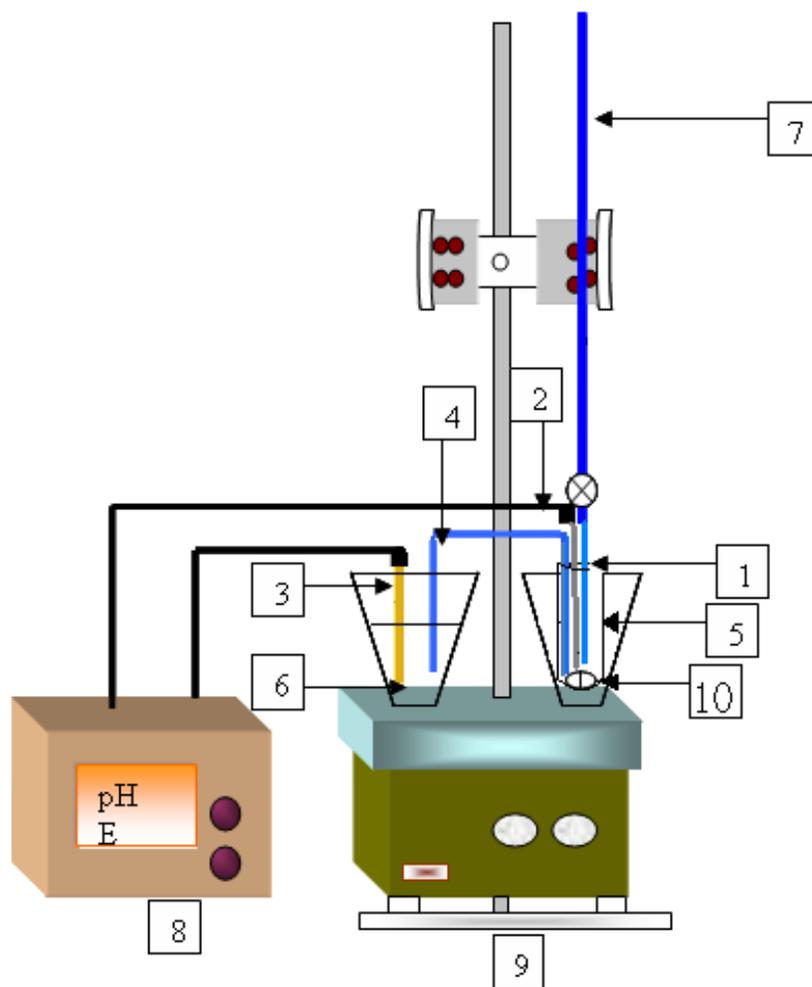


Figura 3. Esquema del montaje experimental para las ultramicrovaloraciones de 250 μL de ácido nítrico $9.68 \times 10^{-3} \text{ M}$ con hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-2} \text{ M}$.

- 1.- Catéter conectado a la bureta
- 2.- Electrodo de POSAI
- 3.- Electrodo de referencia
- 4.- Puente salino agar - agar
- 5.- Tubo de 4 cm. de largo x 1cm. de diámetro
- 6.- Vaso de precipitados con solución de Nitrato de Potasio
- 7.- Bureta de vidrio de 5 mL
- 8.- Potenciómetro marca Oaktor
- 9.- Agitador Magnético
- 10.- Barra Magnética de 5 x 2mm

La figura 4 se muestra la fotografía del montaje experimental para la ultramicrovaloración, en la cual se aprecian algunos de sus componentes tales como el electrodo de vidrio, el puente de agar, etc.

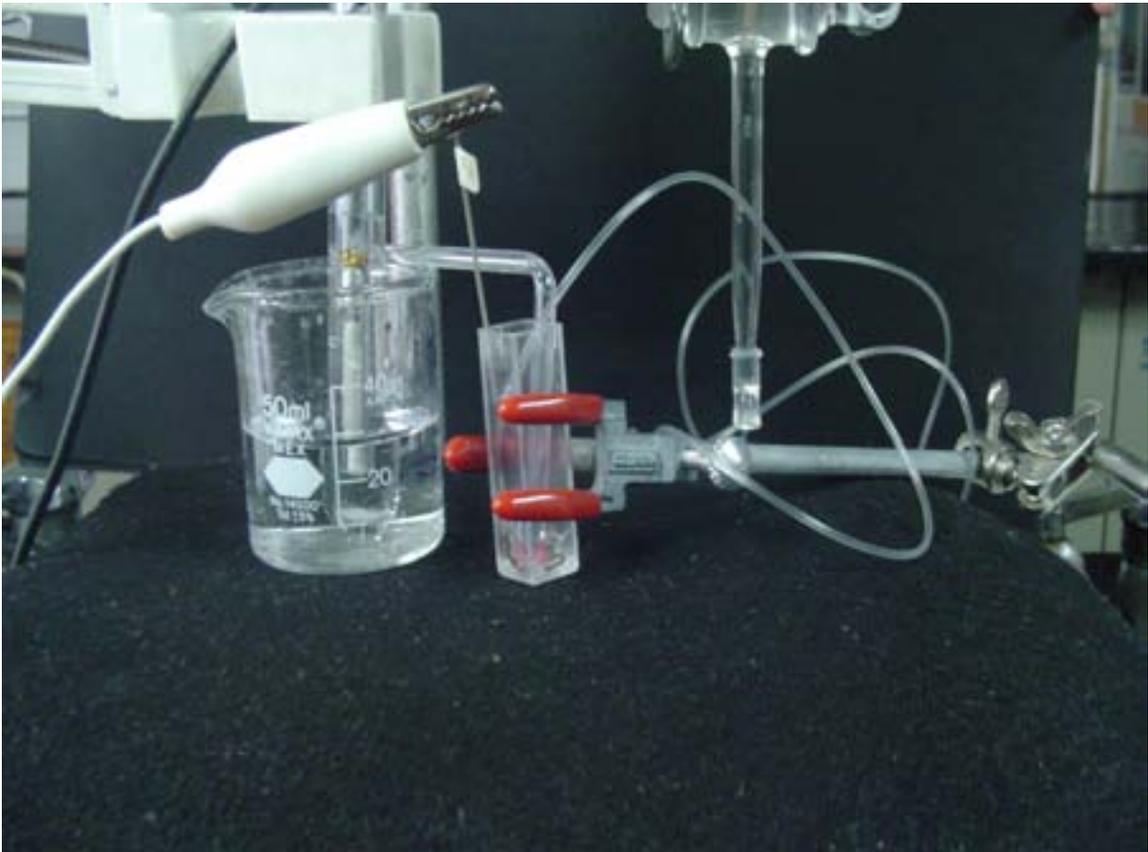


Figura 4. Montaje experimental utilizado en las ultramicrovaloraciones potenciométricas

RESULTADOS

Resultados de la estandarización del hidróxido de sodio aproximadamente 2×10^{-1} M con el ácido clorhídrico estandarizado 0.1 N estandarizado.

Tabla 1. Resultados de la estandarización del hidróxido de sodio con el ácido clorhídrico estandarizado 0.1 N

ESTANDARIZACIÓN DE 4 mL DE HIDRÓXIDO DE SODIO CON EL ÁCIDO CLORHÍDRICO 0.1 N ESTANDARIZADO					
Valoración	1	2	3	Vol. Prom. (mL)	δ (desviación estándar)
Vol. P.E. (mL) Electrodo POSAI	7.875	7.875	7.875	7.875	0

(NaOH) = 0.1968 M

De la solución de NaOH con esta concentración se tomaron 10 mL y se llevaron a un volumen de aforo de 100 mL con agua destilada, con lo cual se obtiene la siguiente concentración: 1.968×10^{-2}

Resultados de las ultramicrovaloraciones de 250 μ L de ácido nítrico aproximadamente 10^{-1} M con hidróxido de sodio 0.1968 M

Tabla 2. Resultados de las cinco ultramicrovaloraciones de 250 μ L de ácido nítrico aproximadamente 10^{-1} M con hidróxido de sodio 0.1968 M estandarizado.

ULTRAMICROVALORACIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO CON HIDRÓXIDO DE SODIO ESTANDARIZADO 1.968×10^{-2} M							
Valoración	1	2	3	4	5	Vol. Prom. (mL)	δ (desviación estándar)
Vol. P.E. (mL) Electrodo POSAI	0.125	0.115	0.125	0.125	0.125	0.123	0.0045

(HNO₃) = 9.68×10^{-3}

DISCUSIÓN

Se llevaron a cabo tres valoraciones del NaOH con HCl estandarizado utilizando 16 puntos experimentales para la elaboración de las gráficas (tabla 3,5 y 7), para asegurar la estandarización se llevó a cabo una valoración de 4 mL de NaOH con el HCl, las gráficas obtenidas experimentalmente se comportan como una valoración potenciométrica cuantitativa (figura 10, 12 y 14), lo que permite obtener puntos de equivalencia bien definidos con el método de la segunda derivada (fig. 11, 13 y 15).

En la tabla 1 se muestra el volumen de punto de equivalencia promedio que fue de 7.875 mL con una desviación estándar de 0, es decir, obtenemos valores de punto de equivalencia que no están dispersos (lógico y esperado ya que la reacción de valoración es muy cuantitativa).

Se llevaron a cabo 5 valoraciones de 250 μ L de HNO₃ con NaOH estandarizado utilizando 21 puntos experimentales para elaborar las gráficas correspondientes (gráfica 18, 20, 22, 24 y 26), las 5 gráficas obtenidas experimentalmente presentan el comportamiento de una valoración cuantitativa $\Delta E = 400$ unidades en el punto de equivalencia, lo que permite obtener puntos de equivalencia bien definidos con el método de la segunda derivada (fig. 19,21, 23, 25 y 27).

En la tabla 2 se muestra el volumen de punto de equivalencia promedio que es de 0.123 con una desviación estándar de 0.0045, se obtienen puntos de equivalencia que no están dispersos ya que la valoración es de un ácido fuerte (HNO₃) con una base fuerte (NaOH), la cantidad de datos obtenidos para cada gráfica es de 21 puntos que permite definir con claridad el comportamiento de la curva de valoración, tal y como se comportaría en una valoración potenciométrica convencional (volumen mayor de 10 mL).

Las gráficas obtenidas, así como sus correspondientes datos de volumen de punto de equivalencia y sus desviaciones estándar correspondientes muestran que el diseño experimental para la ultramicrovaloración del HNO_3 con NaOH es apropiado (no existe dispersión significativa en los volúmenes de punto de equivalencia encontrados). Las gráficas contienen 21 puntos para su elaboración, equivalente al número de puntos de una valoración convencional, por lo que se puede decir que no hay pérdida de información respecto a las metodologías convencionales. Tampoco parece haber afectación por la necesidad de tener el catéter sumergido dentro de la solución debido a posibles fenómenos de difusión. Cabe mencionar que este diseño es original y creado en la sección de Química Analítica de la FES Cuautitlán y es único por la instrumentación que utiliza. Para lograr valorar potenciométricamente volúmenes tan pequeños por primera vez en el área de Química Analítica fue necesario utilizar electrodos sensibles al pH creados también en la FES Cuautitlán y conocidos como electrodos POSAI, con un diseño exclusivo y apropiado, con lo que se logró obtener los resultados esperados de las valoraciones potenciométricas.

Para las 5 valoraciones del HNO_3 con NaOH se utilizaron (de acuerdo al volumen promedio multiplicado por las 5 valoraciones) 0.492 mL de reactivo valorante y 1.25 mL de reactivo por valorar, en total, menos 1.8 mL, con lo que claramente se muestra que esta metodología analítica por primera ocasión propuesta en esta tesis se tiene un ahorro significativo en la cantidad de reactivo utilizado, por lo tanto, un gran ahorro económico y una gran disminución de productos de desecho. Al realizar este tipo de UMV sin perder información y obteniendo los mismos resultados que una valoración normal motiva al operario (estudiante o profesor) a que ya no realice valoraciones convencionales por la conciencia que se adquiere al obtener los

mismos resultados sin perder información y a un mínimo costo y con un mínimo producto de desecho.

Por último, con este trabajo se demuestra que el volumen de la solución problema no es una limitante, para lo cual se sugiere para futuras investigaciones trabajar con volúmenes de 100 μL de reactivo por valorar.

CONCLUSIONES

- Se diseñó un montaje experimental para la utilización de un electrodo POSAI en la ultramicrovaloración de HNO_3 con NaOH , con el cual se obtienen resultados precisos.
- Los resultados obtenidos permiten concluir que esta nueva metodología de ultramicrovaloración puede ser aplicada para labores docentes en Química Analítica.
- Se logró disminuir el impacto de la contaminación ambiental, además de los costos al utilizar un total de 1.8 mL de reactivo utilizado (tanto de reactivo valorante como de reactivo por valorar), lo cual implica una reducción notable, ya que en una práctica de laboratorio se llega a gastar un total de 7.5 L de ambos reactivos, considerando que se gasta un total de 50 mL por valoración, y que se debe repetir tres veces para cada equipo, trabajando con un total de 5 equipos por grupo y siendo 10 grupos en total. Con lo que se demuestra que la implementación de éstas técnicas a nivel laboratorio contribuyen enormemente con la disminución de la contaminación ambiental, y no sólo eso, también cabe destacar que al utilizar pequeñas cantidades de reactivo también disminuyen enormemente los costos, ya que también se lograría reducir el espacio de almacenamiento de los reactivos, lo cual nos llevaría a reducir el riesgo laboral que corren los trabajadores al manejar éstos menores cantidades de reactivo.

- Los resultados obtenidos permiten concluir que esta nueva metodología puede ser aplicada para labores docentes de Química Analítica, ya que el montaje, aunque es especial (bureta de 5 mL, catéter para insulina, minibarra magnética) que requiere una inversión de aproximadamente \$3000 M.N. no está fuera de lo que se presupuesta para un montaje de valoración convencional (\$1600 M.N.), considerando lo que se ahorra en reactivos, en un semestre queda cubierta la diferencia. La metodología de la valoración requiere de cuidados, por manejarse volúmenes pequeños, pero los estudiantes pueden hacerlo (de hecho quién realizó este trabajo es una estudiante).

ANEXO I

TABLAS Y GRÁFICOS DE:

- ⊆ *Estandarización del hidróxido de sodio con el ácido clorhídrico 0.1 N estandarizado.*
- ⊆ *Estandarización del ácido nítrico con el hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-2} M$.*

Datos obtenidos de la estandarización de 4 mL de hidróxido de sodio 1.968×10^{-1} M con el ácido clorhídrico 0.1 N estandarizado.

Tabla 3. Resultados experimentales obtenidos de la primer valoración de hidróxido de sodio 1.968×10^{-1} M con el ácido clorhídrico 0.1 N estandarizado.

	Vol. Agregado (mL)	pH 1a. Val.
1	0	12.49
2	1	12.51
3	2	12.45
4	3	12.39
5	4	12.29
6	5	12.18
7	6	12.1
8	7	11.68
9	7.25	11.52
10	7.5	11.22
11	7.75	10.44
12	8	3.43
13	8.5	2.2
14	9	2
15	9.5	1.88
16	10	1.81

Figura 6. Gráfica de la primer curva de valoración del hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$ con el ácido clorhídrico $0.1 N$ estandarizado, utilizando el electrodo POSAI.

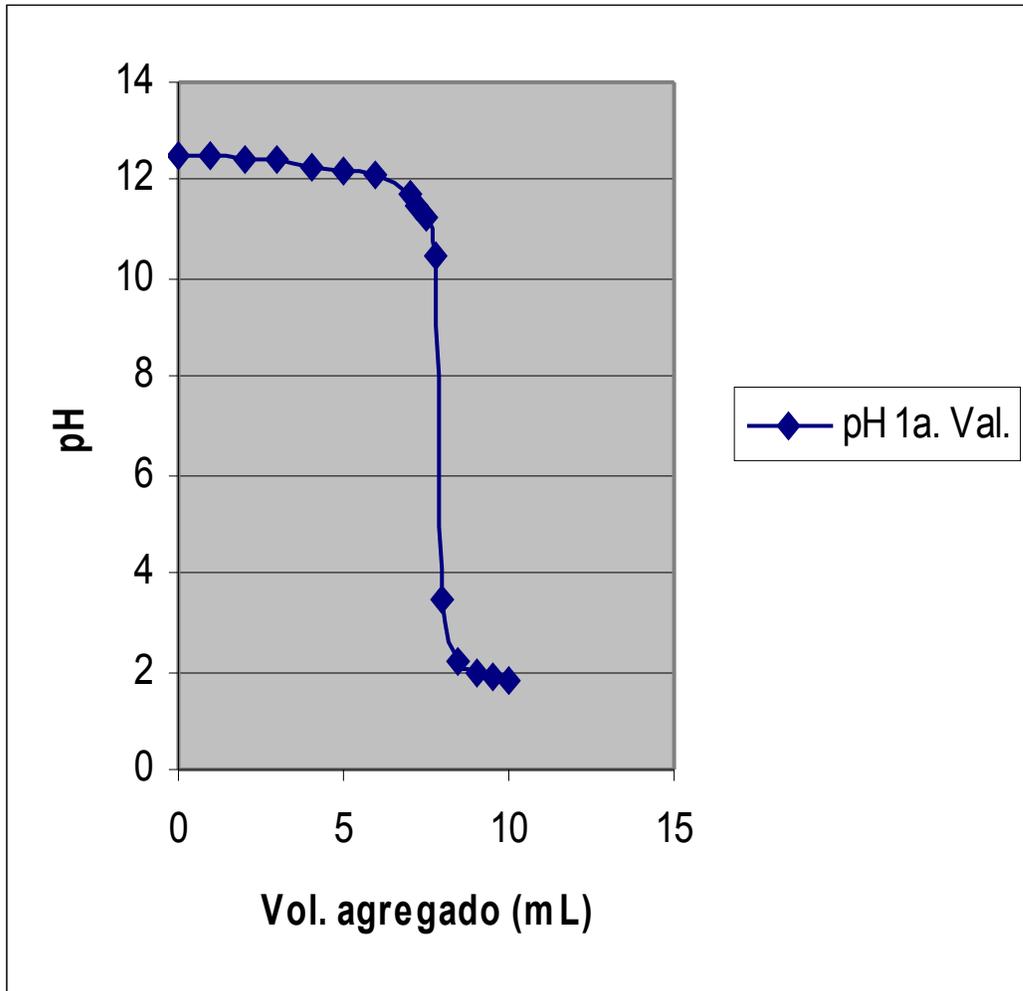


Tabla 4 Datos para obtener los puntos de equivalencia de la primer valoración del hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$ con el ácido clorhídrico $0.1 N$ estandarizado.

ΔpH	$\Delta Vol.$	vol. Corregido	$\Delta pH/\Delta vol$
0.02	1	0.5	0.02
-0.06	1	1.5	-0.06
-0.06	1	2.5	-0.06
-0.1	1	3.5	-0.1
-0.11	1	4.5	-0.11
-0.08	1	5.5	-0.08
-0.42	1	6.5	-0.42
-0.16	0.25	7.125	-0.64
-0.3	0.25	7.375	-1.2
-0.78	0.25	7.625	-3.12
-7.01	0.25	7.875	-28.04
-1.23	0.5	8.25	-2.46
-0.2	0.5	8.75	-0.4
-0.12	0.5	9.25	-0.24
-0.07	0.5	9.75	-0.14
-1.81	-10	5	0.181

Figura 7. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la primer valoración del hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$ con el ácido clorhídrico $0.1 N$ estandarizado.

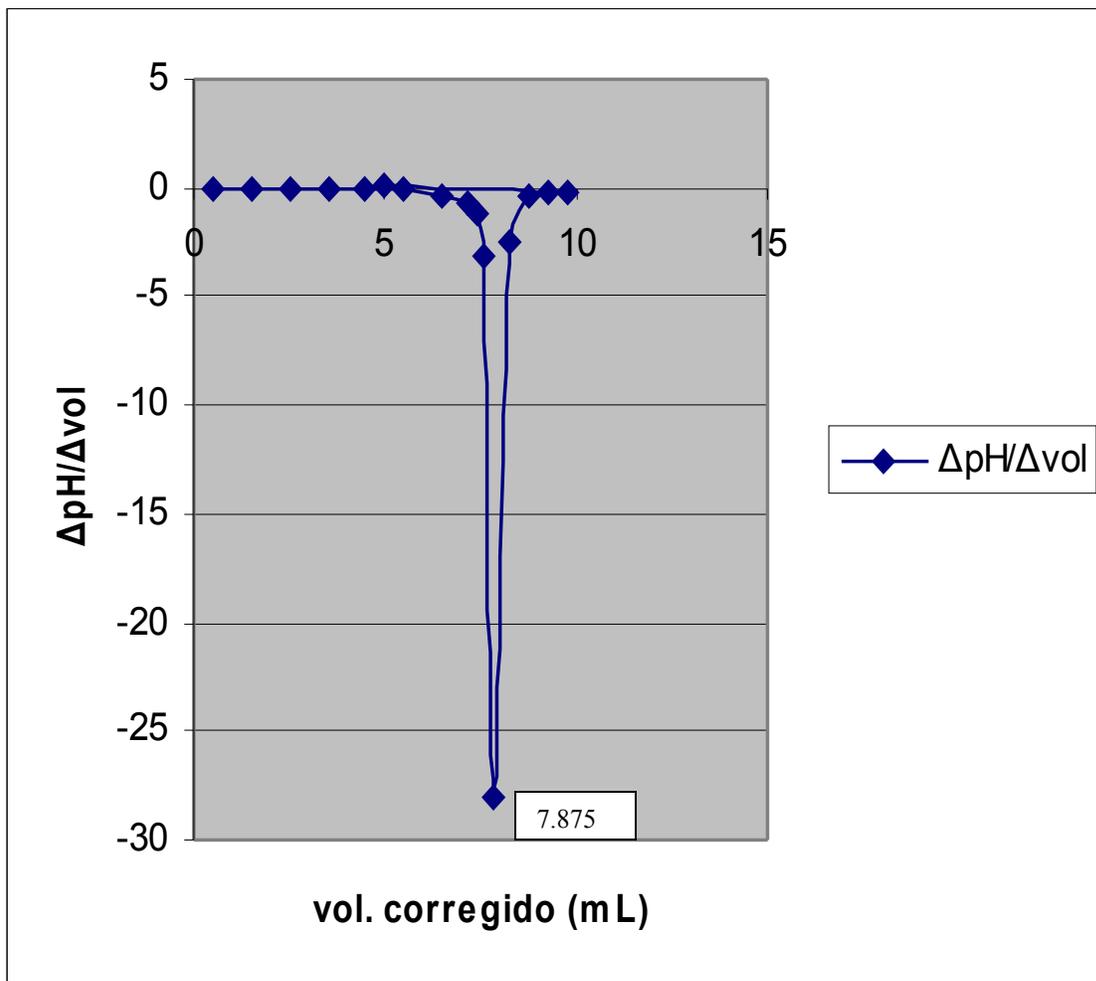


Tabla 5. Resultados experimentales obtenidos de la segunda valoración de hidróxido de sodio 1.968×10^{-1} M con el ácido clorhídrico 0.1 N estandarizado.

	Vol. Agregado (mL)	pH 2a. Val.
1	0	12.48
2	1	12.49
3	2	12.45
4	3	12.39
5	4	12.3
6	5	12.19
7	6	12.01
8	7	11.64
9	7.25	11.41
10	7.5	10.92
11	7.75	9.25
12	8	3.5
13	8.5	2.25
14	9	2.01
15	9.5	1.9
16	10	1.82

Figura 8. Gráfica de la segunda curva de valoración del hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$ con el ácido clorhídrico $0.1 N$ estandarizado, utilizando el electrodo POSAI.

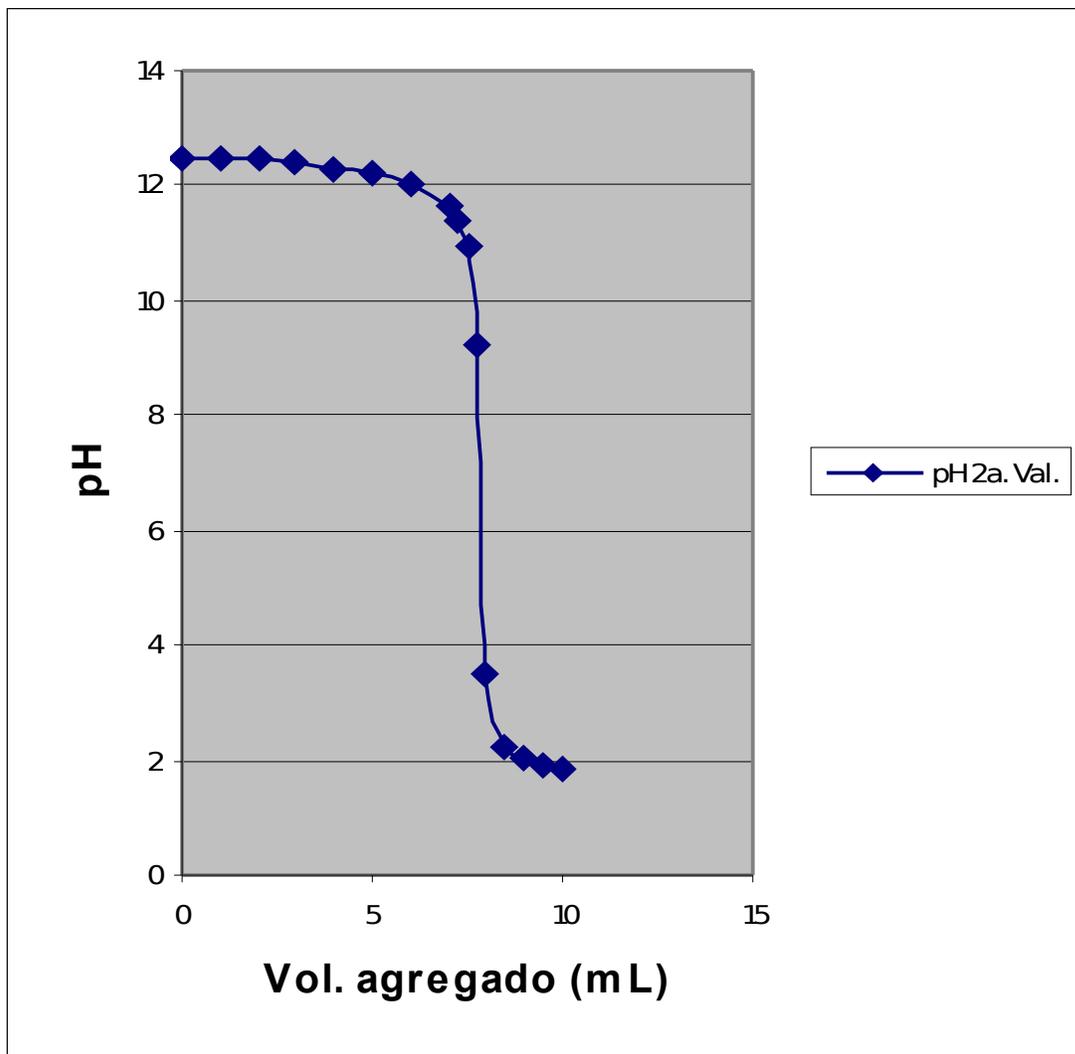


Tabla 6. Datos para obtener los puntos de equivalencia de la segunda valoración del hidróxido de sodio 1.968×10^{-1} M con el ácido clorhídrico 0.1 N estandarizado.

ΔpH	$\Delta Vol.$	vol. Corregido	$\Delta pH/\Delta vol$
0.01	1	0.5	0.01
-0.04	1	1.5	-0.04
-0.06	1	2.5	-0.06
-0.09	1	3.5	-0.09
-0.11	1	4.5	-0.11
-0.18	1	5.5	-0.18
-0.37	1	6.5	-0.37
-0.23	0.25	7.125	-0.92
-0.49	0.25	7.375	-1.96
-1.67	0.25	7.625	-6.68
-5.75	0.25	7.875	-23
-1.25	0.5	8.25	-2.5
-0.24	0.5	8.75	-0.48
-0.11	0.5	9.25	-0.22
-0.08	0.5	9.75	-0.16
-1.82	-10	5	0.182

Figura 9. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la tercer valoración del hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} \text{ M}$ con el ácido clorhídrico 0.1 N estandarizado.

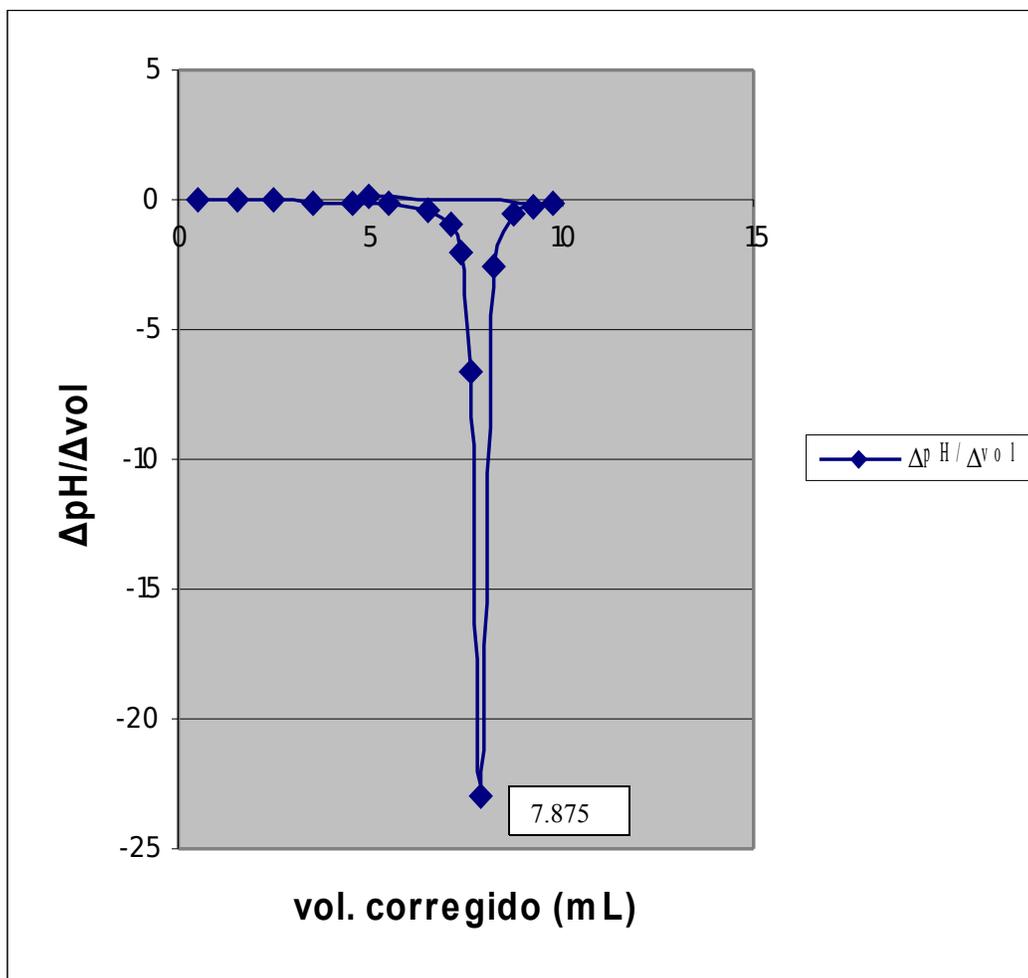


Tabla 7. Resultados experimentales obtenidos de la tercera valoración de hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$ con el ácido clorhídrico $0.1 N$ estandarizado.

	Vol. Agregado (mL)	pH 3a. Val.
	0	12.48
2	1	12.48
3	2	12.46
4	3	12.39
5	4	12.3
6	5	12.17
7	6	11.96
8	7	11.51
9	7.25	11.12
10	7.5	10.06
11	7.75	9.01
12	8	2.9
13	8.5	2.21
14	9	1.99
15	9.5	1.89
16	10	1.81

Figura 10. Gráfica de la tercer curva de valoración del hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$ con el ácido clorhídrico $0.1 N$ estandarizado, utilizando el electrodo POSAI.

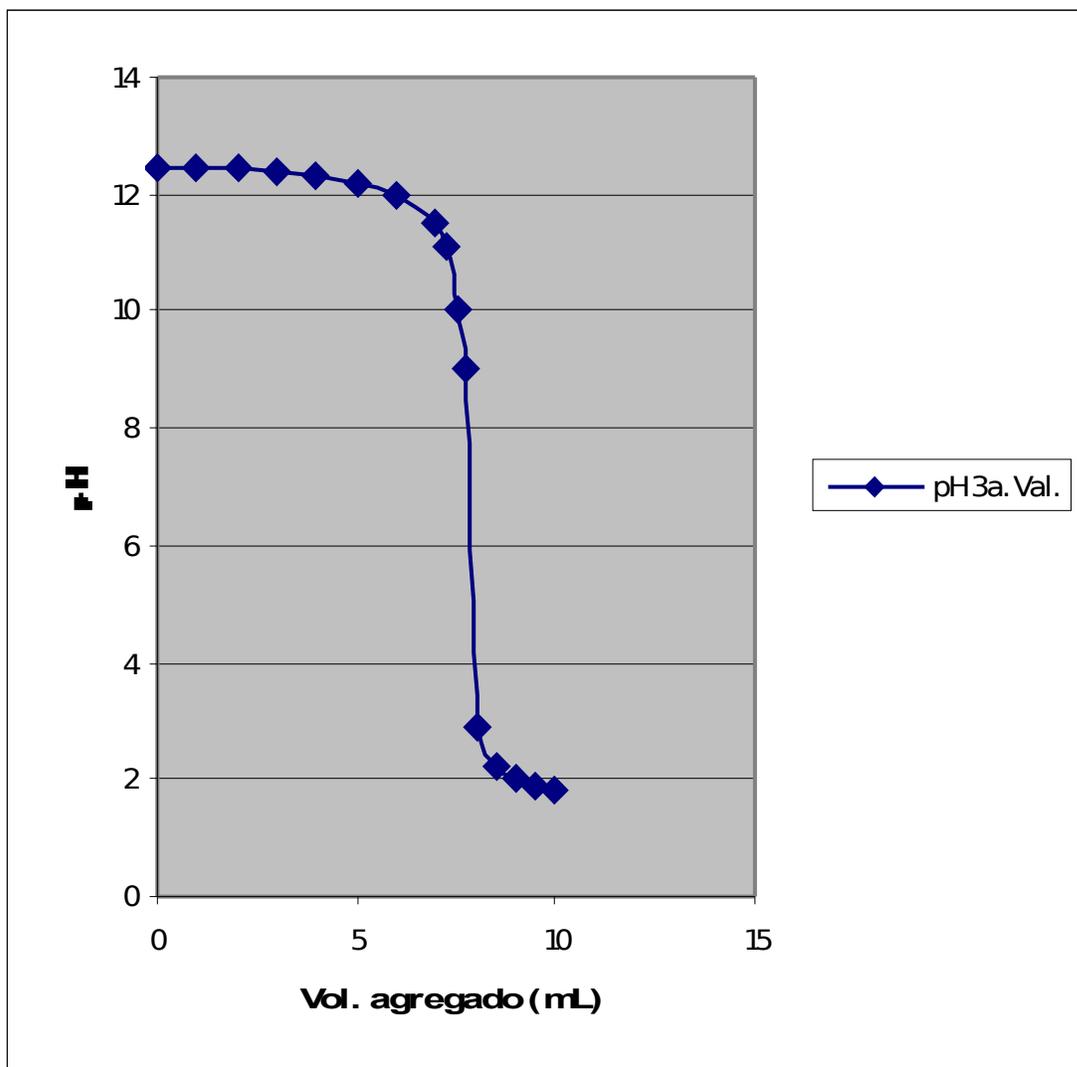
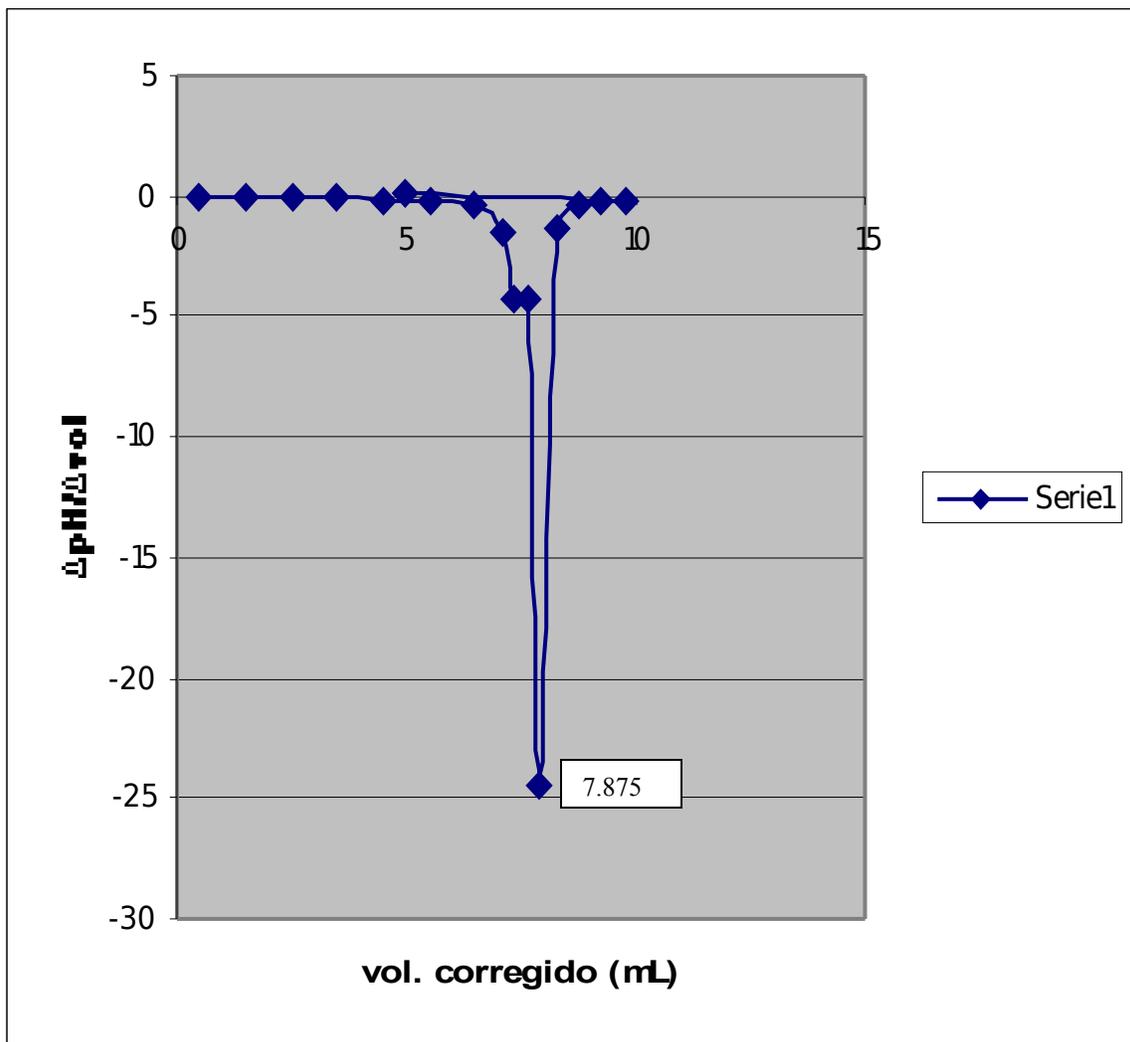


Tabla 8. Datos para obtener los puntos de equivalencia de la tercer valoración del hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$ con el ácido clorhídrico $0.1 N$ estandarizado.

ΔpH	$\Delta Vol.$	vol. Corregido	$\Delta pH/\Delta vol$
0	1	0.5	0
-0.02	1	1.5	-0.02
-0.07	1	2.5	-0.07
-0.09	1	3.5	-0.09
-0.13	1	4.5	-0.13
-0.21	1	5.5	-0.21
-0.45	1	6.5	-0.45
-0.39	0.25	7.125	-1.56
-1.06	0.25	7.375	-4.24
-1.05	0.25	7.625	-4.2
-6.11	0.25	7.875	-24.44
-0.69	0.5	8.25	-1.38
-0.22	0.5	8.75	-0.44
-0.1	0.5	9.25	-0.2
-0.08	0.5	9.75	-0.16
-1.81	-10	5	0.181

Figura 11. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la tercer valoración del hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$ con el ácido clorhídrico $0.1 N$ estandarizado.



Datos obtenidos de la estandarización de 4 mL de ácido nítrico con el hidróxido de sodio 1.968×10^{-1} M.

Tabla 9. Resultados experimentales obtenidos de la primer valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio 1.968×10^{-1} M.

	Vol. Agregado	E°1
1	0	332
2	0.5	330
3	1	326
4	1.5	321
5	2	315
6	2.5	307
7	3	299
8	3.2	294
9	3.4	287
10	3.6	278
11	3.8	267
12	4	236
13	4.2	-236
14	4.5	-284
15	5	-299
16	5.5	-305
17	6	-309

Figura 12. Gráfica de la primer curva de valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$.

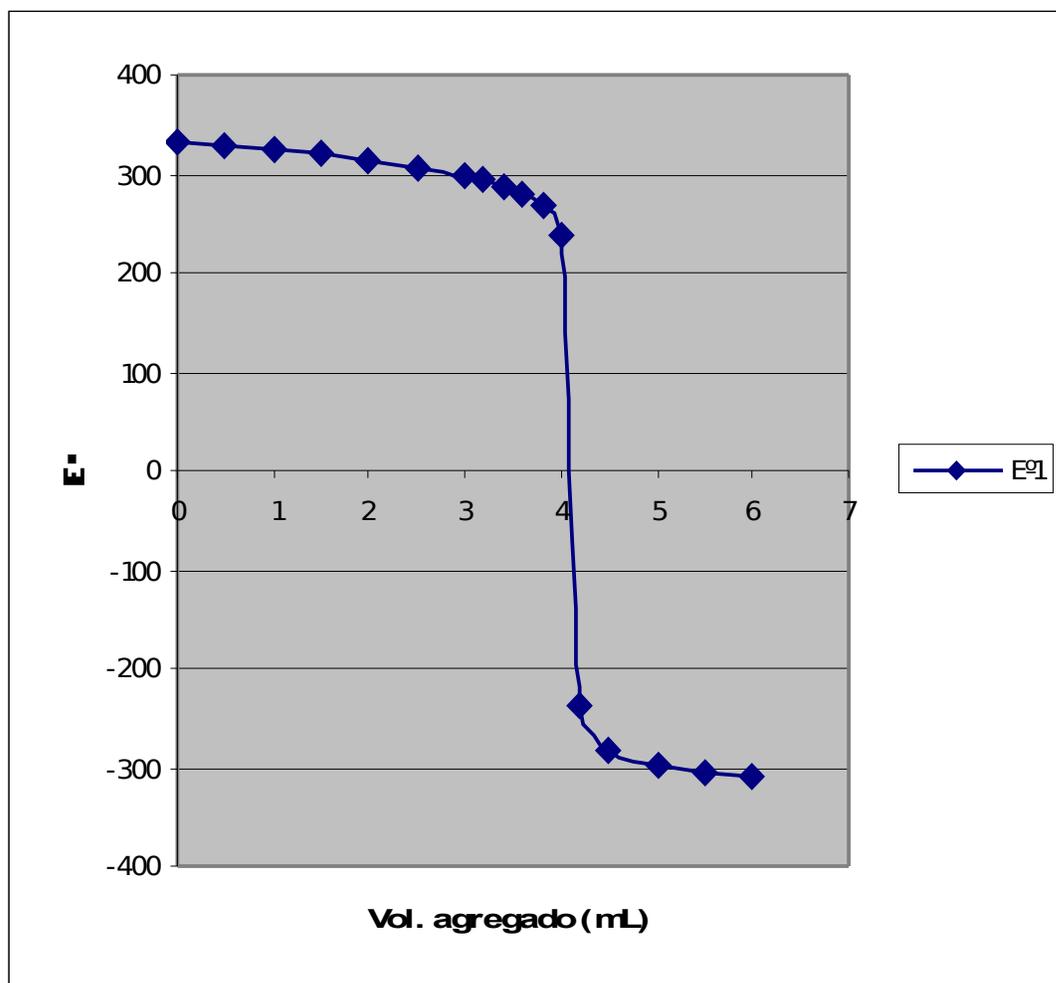


Tabla 10. Datos para obtener los puntos de equivalencia de la primer valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio 1.968×10^{-1} M.

ΔE°	$\Delta \text{Vol.}$	vol. Corregido	$\Delta E^\circ / \Delta \text{vol}$
-2	0.5	0.25	-4
-4	0.5	0.75	-8
-5	0.5	1.25	-10
-6	0.5	1.75	-12
-8	0.5	2.25	-16
-8	0.5	2.75	-16
-5	0.2	3.1	-25
-7	0.2	3.3	-35
-9	0.2	3.5	-45
-11	0.2	3.7	-55
-31	0.2	3.9	-155
-472	0.2	4.1	-2360
-48	0.3	4.35	-160
-15	0.5	4.75	-30
-6	0.5	5.25	-12
-4	0.5	5.75	-8

Figura 13. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la primer valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio 1.968×10^{-1} M.

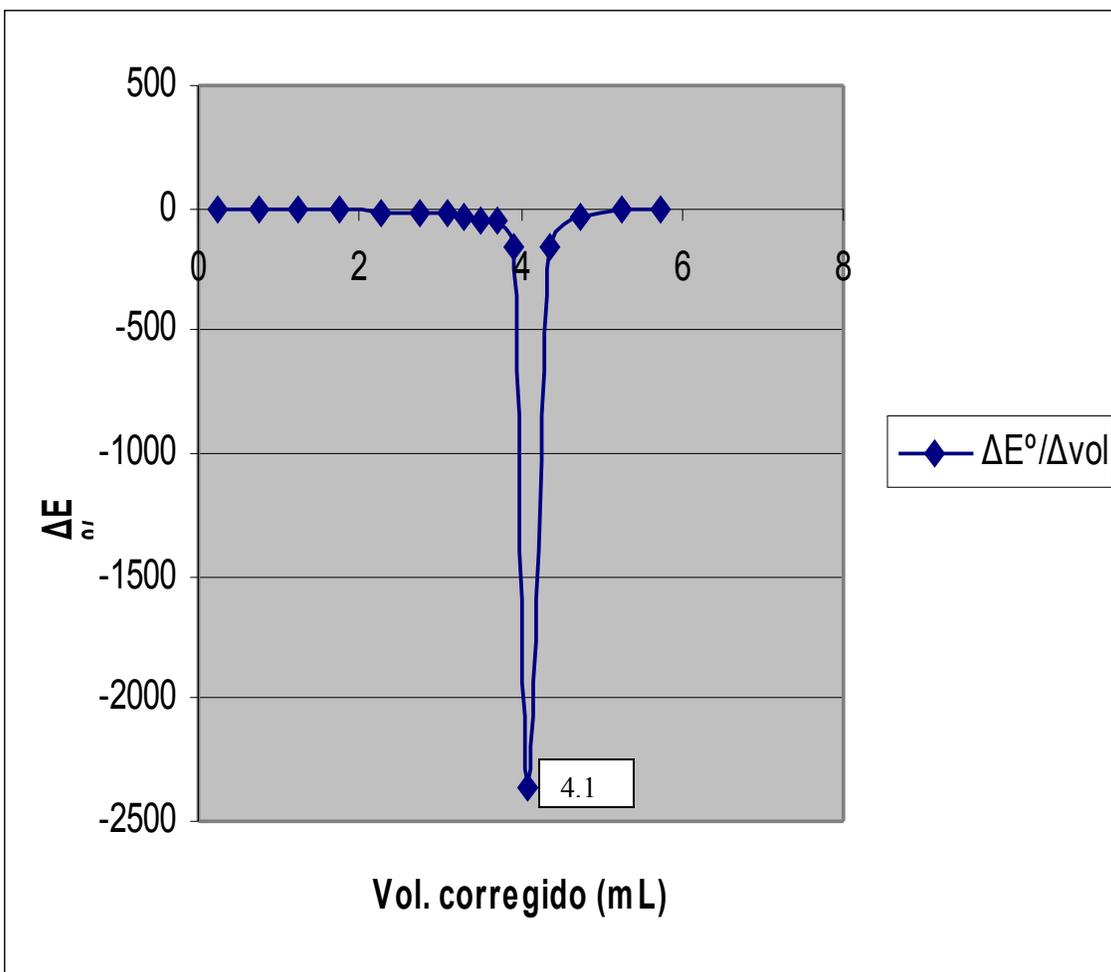


Tabla 11. Resultados experimentales obtenidos de la segunda valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio 1.968×10^{-1} M.

	Vol. Agregado	E°2
1	0	327
2	0.5	326
3	1	324
4	1.5	320
5	2	315
6	2.5	308
7	3	299
8	3.2	293
9	3.4	287
10	3.6	278
11	3.8	266
12	4	233
13	4.2	-234
14	4.5	-282
15	5	-298
16	5.5	-304
17	6	-307

Figura 14. Gráfica de la segunda curva de valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$.

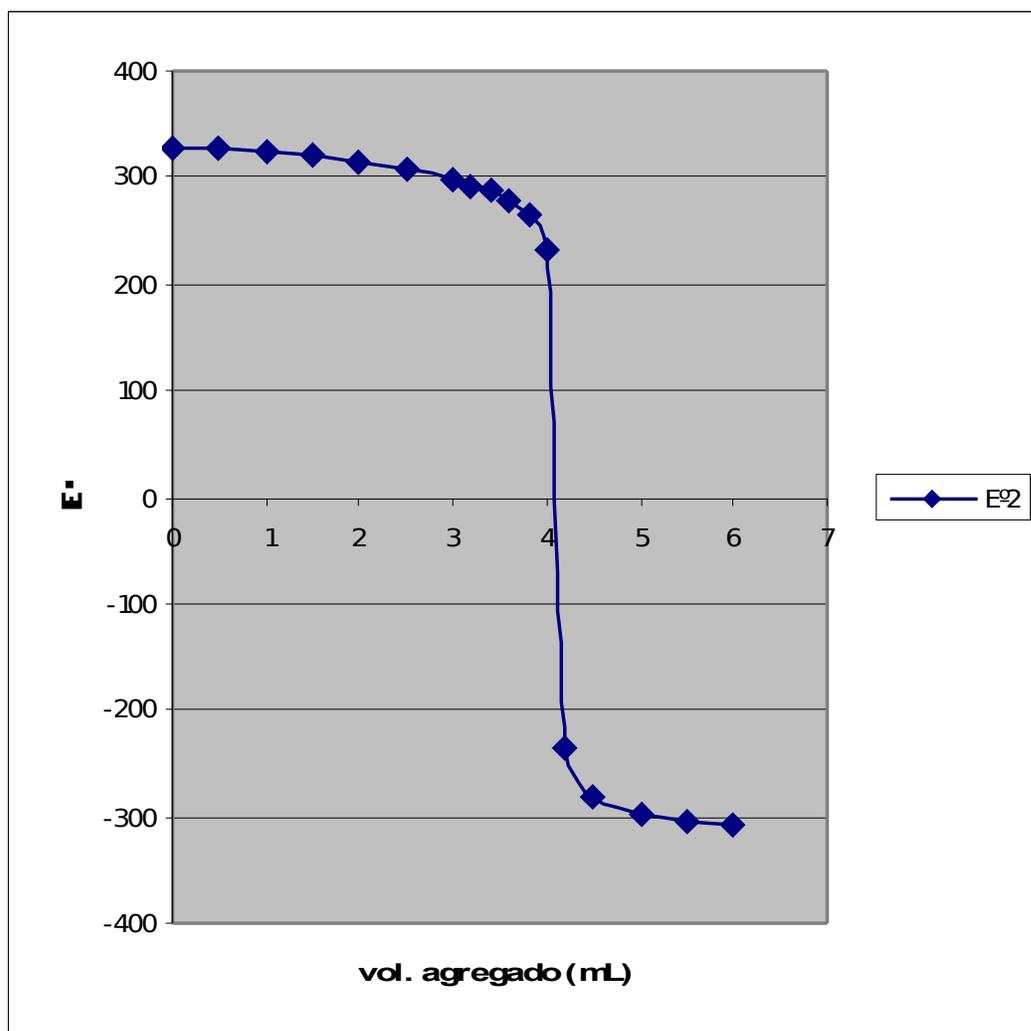


Tabla 12. Datos para obtener los puntos de equivalencia de la segunda valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$.

ΔE°	$\Delta Vol.$	vol. Corregido	$\Delta E^\circ / \Delta vol$
-1	0.5	0.25	-2
-2	0.5	0.75	-4
-4	0.5	1.25	-8
-5	0.5	1.75	-10
-7	0.5	2.25	-14
-9	0.5	2.75	-18
-6	0.2	3.1	-30
-6	0.2	3.3	-30
-9	0.2	3.5	-45
-12	0.2	3.7	-60
-33	0.2	3.9	-165
-467	0.2	4.1	-2335
-48	0.3	4.35	-160
-16	0.5	4.75	-32
-6	0.5	5.25	-12
-3	0.5	5.75	-6

Figura 15. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la segunda valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$.

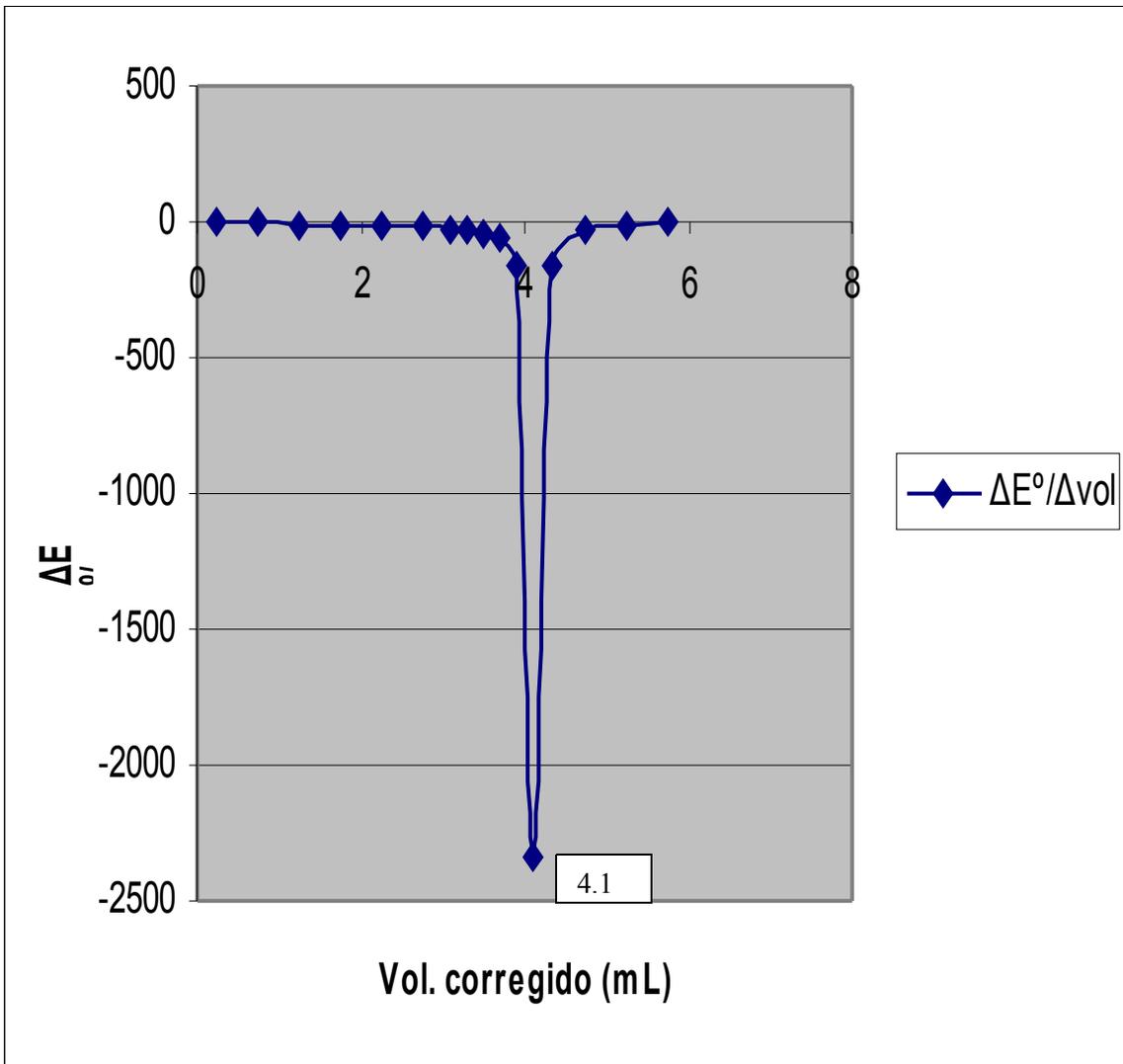


Tabla 13. Resultados experimentales obtenidos de la tercer valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio 1.968×10^{-1} M.

	Vol. Agregado	E°3
1	0	325
2	0.5	325
3	1	323
4	1.5	319
5	2	315
6	2.5	307
7	3	299
8	3.2	293
9	3.4	287
10	3.6	278
11	3.8	265
12	4	229
13	4.2	-240
14	4.5	-282
15	5	-297
16	5.5	-303
17	6	-306

Figura 16. Gráfica de la tercer curva de valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$

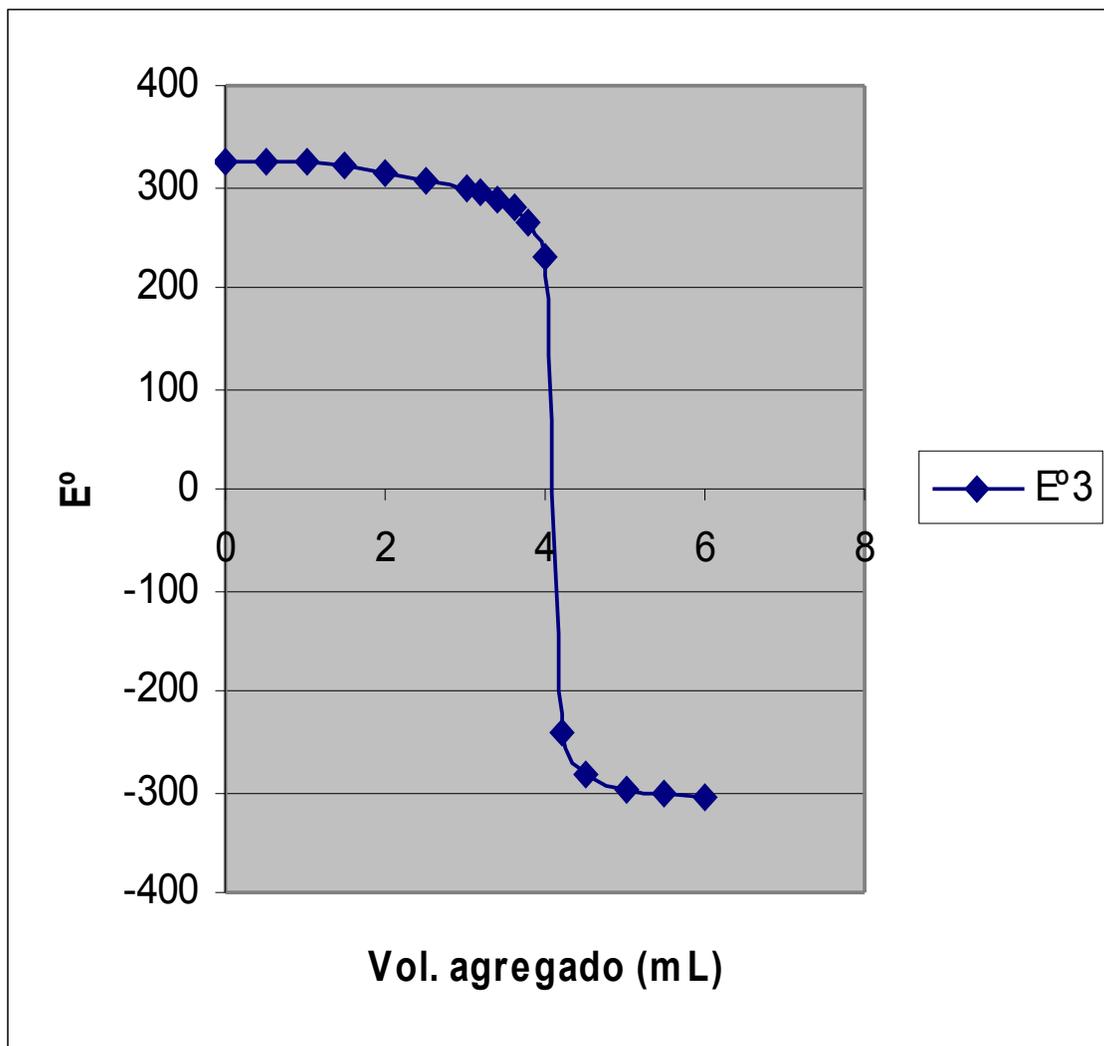
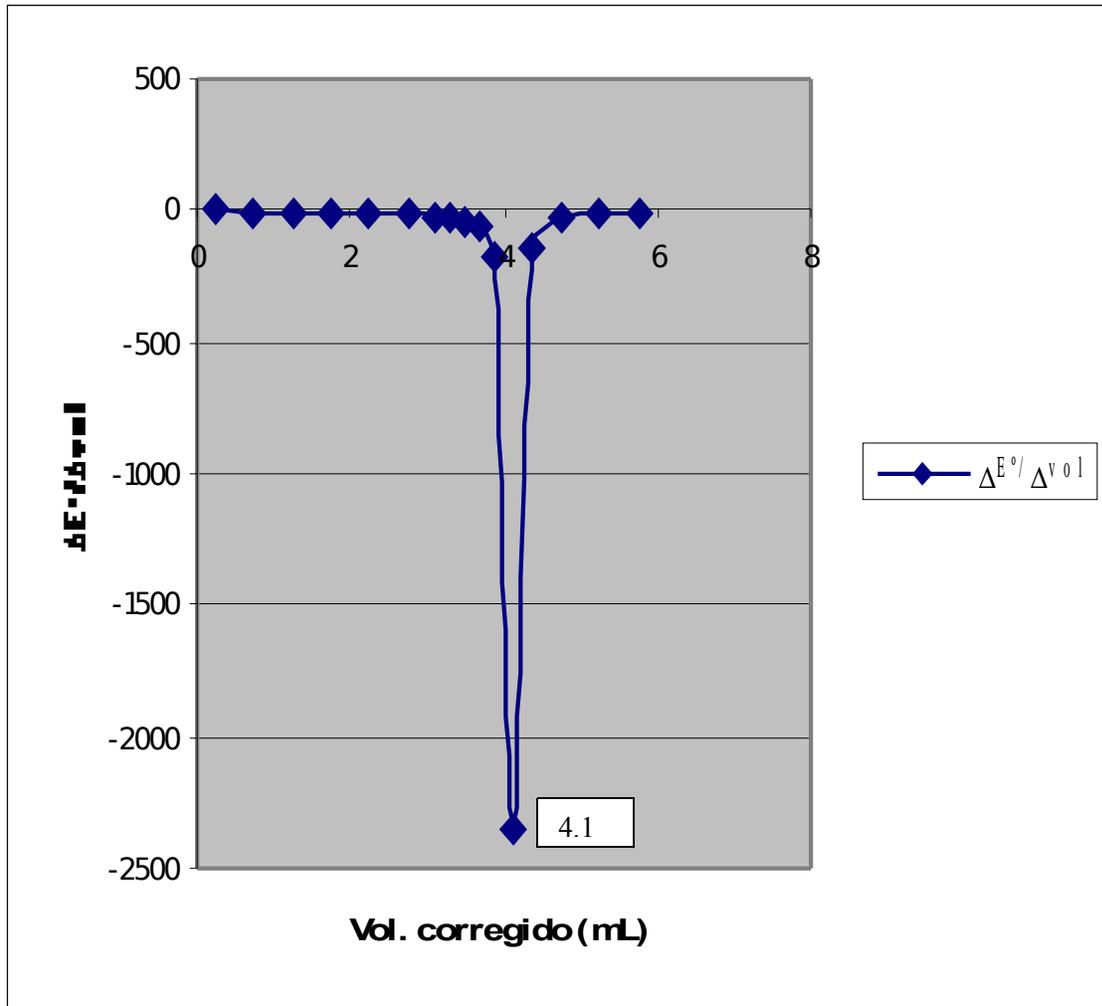


Tabla 14. Datos para obtener los puntos de equivalencia de la tercer valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} M$.

ΔE°	$\Delta Vol.$	vol. Corregido	$\Delta E^\circ / \Delta vol$
0	0.5	0.25	0
-2	0.5	0.75	-4
-4	0.5	1.25	-8
-4	0.5	1.75	-8
-8	0.5	2.25	-16
-8	0.5	2.75	-16
-6	0.2	3.1	-30
-6	0.2	3.3	-30
-9	0.2	3.5	-45
-13	0.2	3.7	-65
-36	0.2	3.9	-180
-469	0.2	4.1	-2345
-42	0.3	4.35	-140
-15	0.5	4.75	-30
-6	0.5	5.25	-12
-3	0.5	5.75	-6

Figura 17. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la tercer valoración del ácido nítrico con el hidróxido de sodio $1.968 \times 10^{-1} \text{ M}$.



ANEXO II

TABLAS Y GRÁFICOS DE:

⊆ *Ultramicrovaloraciones del ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M*

Tabla 15. Resultados experimentales obtenidos de la primer UMV de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M

	Vol. Agreg.	E° 1
1	0	323
2	0.01	316
3	0.02	315
4	0.03	313
5	0.04	312
6	0.05	312
7	0.06	311
8	0.07	309
9	0.08	308
10	0.09	307
11	0.1	308
12	0.11	275
13	0.12	111
14	0.13	-77
15	0.14	-109
16	0.15	-130
17	0.16	-141
18	0.17	-149
19	0.18	-147
20	0.19	-147
21	0.2	-146

Figura 18. Gráfica de la primer curva de valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M

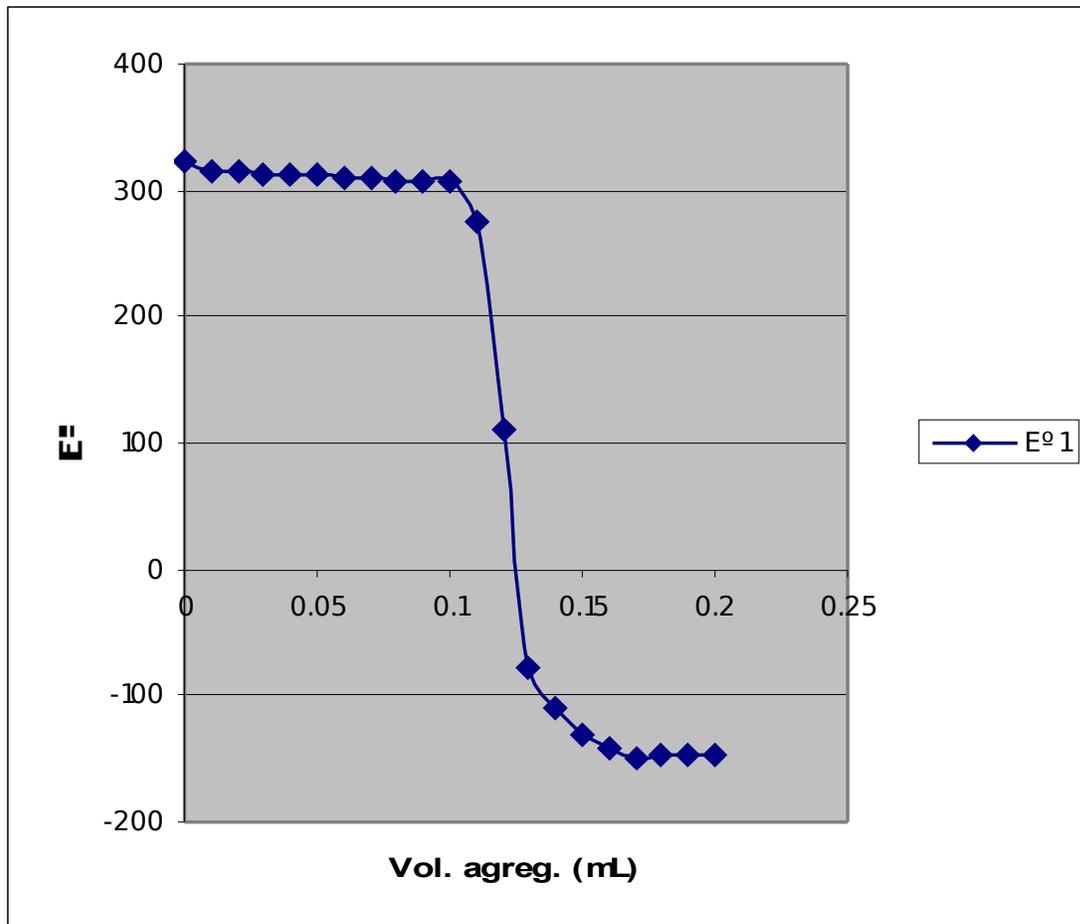


Tabla 16. Datos para obtener los puntos de equivalencia de la primer valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68X10⁻³ M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968X10⁻² M

ΔE°	$\Delta \text{Vol.}$	vol. Corregido	$\Delta E^\circ/\Delta \text{vol}$
-7	0.01	0.005	-700
-1	0.01	0.015	-100
-2	0.01	0.025	-200
-1	0.01	0.035	-100
0	0.01	0.045	0
-1	0.01	0.055	-100
-2	0.01	0.065	-200
-1	0.01	0.075	-100
-1	0.01	0.085	-100
1	0.01	0.095	100
-33	0.01	0.105	-3300
-164	0.01	0.115	-16400
-188	0.01	0.125	-18800
-32	0.01	0.135	-3200
-21	0.01	0.145	-2100
-11	0.01	0.155	-1100
-8	0.01	0.165	-800
2	0.01	0.175	200
0	0.01	0.185	0
1	0.01	0.195	100

Figura 19. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la primer valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M.

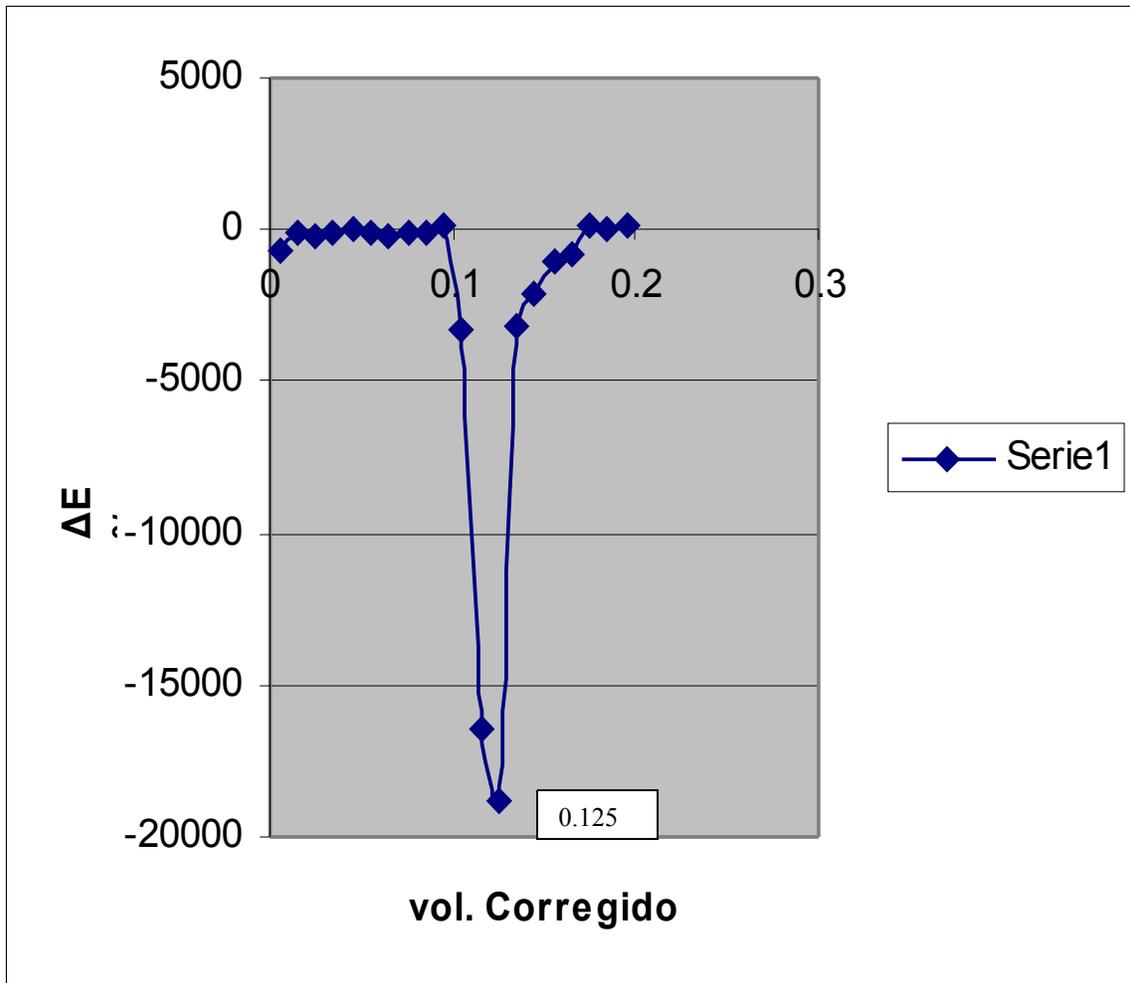


Tabla 17. Resultados experimentales obtenidos de la segunda UMV de 250 μ L de ácido nítrico 9.68X10⁻³ M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968X10⁻² M

	Vol. Agreg.	E° 2
1	0	314
2	0.01	313
3	0.02	315
4	0.03	315
5	0.04	318
6	0.05	318
7	0.06	320
8	0.07	320
9	0.08	321
10	0.09	323
11	0.1	321
12	0.11	308
13	0.12	131
14	0.13	-17
15	0.14	-50
16	0.15	-63
17	0.16	-77
18	0.17	-83
19	0.18	-89
20	0.19	-94
21	0.2	-97

Figura 20. Gráfica de la segunda curva de valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M

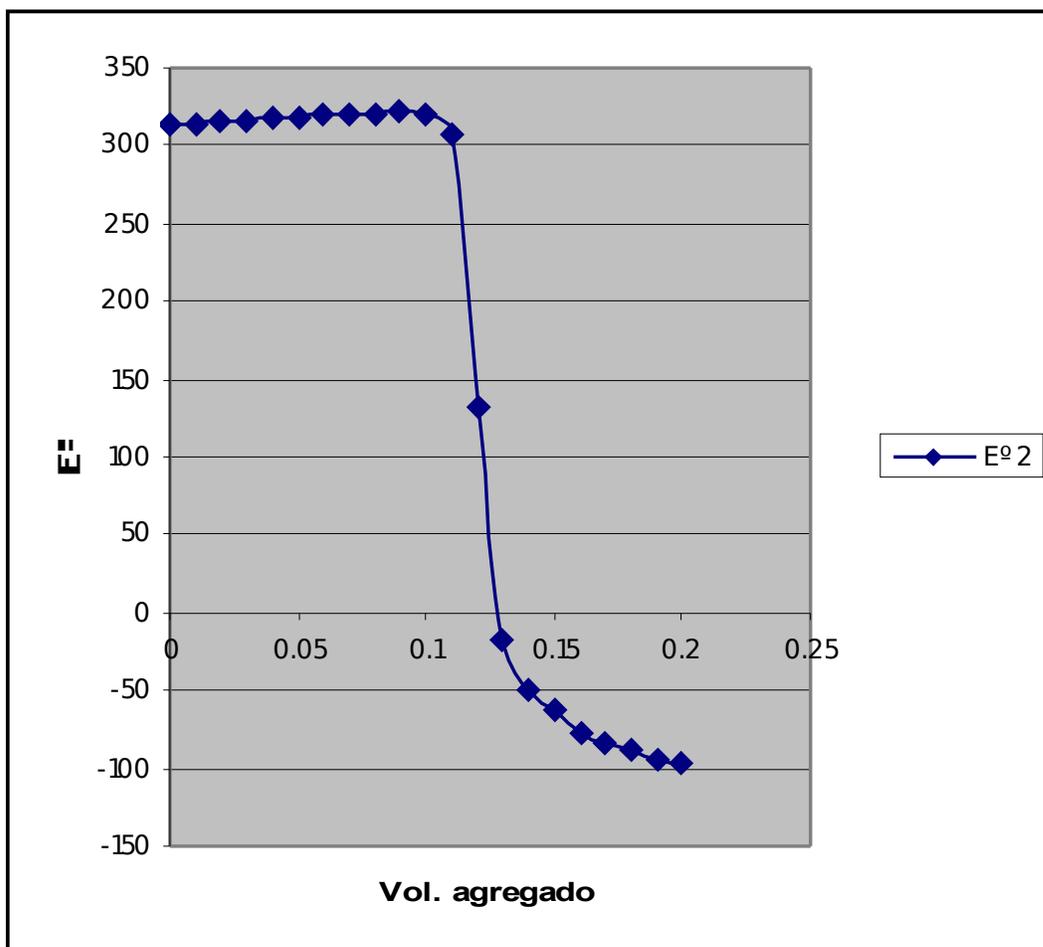


Tabla 18. Datos para obtener los puntos de equivalencia de la segunda valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68X10⁻³ M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968X10⁻² M

ΔE°	$\Delta \text{Vol.}$	vol. Corregido	$\Delta E^\circ/\Delta \text{vol}$
-1	0.01	0.005	-100
2	0.01	0.015	200
0	0.01	0.025	0
3	0.01	0.035	300
0	0.01	0.045	0
2	0.01	0.055	200
0	0.01	0.065	0
1	0.01	0.075	100
2	0.01	0.085	200
-2	0.01	0.095	-200
-13	0.01	0.105	-1300
-177	0.01	0.115	-17700
-148	0.01	0.125	-14800
-33	0.01	0.135	-3300
-13	0.01	0.145	-1300
-14	0.01	0.155	-1400
-6	0.01	0.165	-600
-6	0.01	0.175	-600
-5	0.01	0.185	-500
-3	0.01	0.195	-300

Figura 21. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la segunda valoración de 250 μ L de ácido nítrico $9.68 \times 10^{-3} M$ con el hidróxido de sodio estandarizado $1.968 \times 10^{-2} M$.

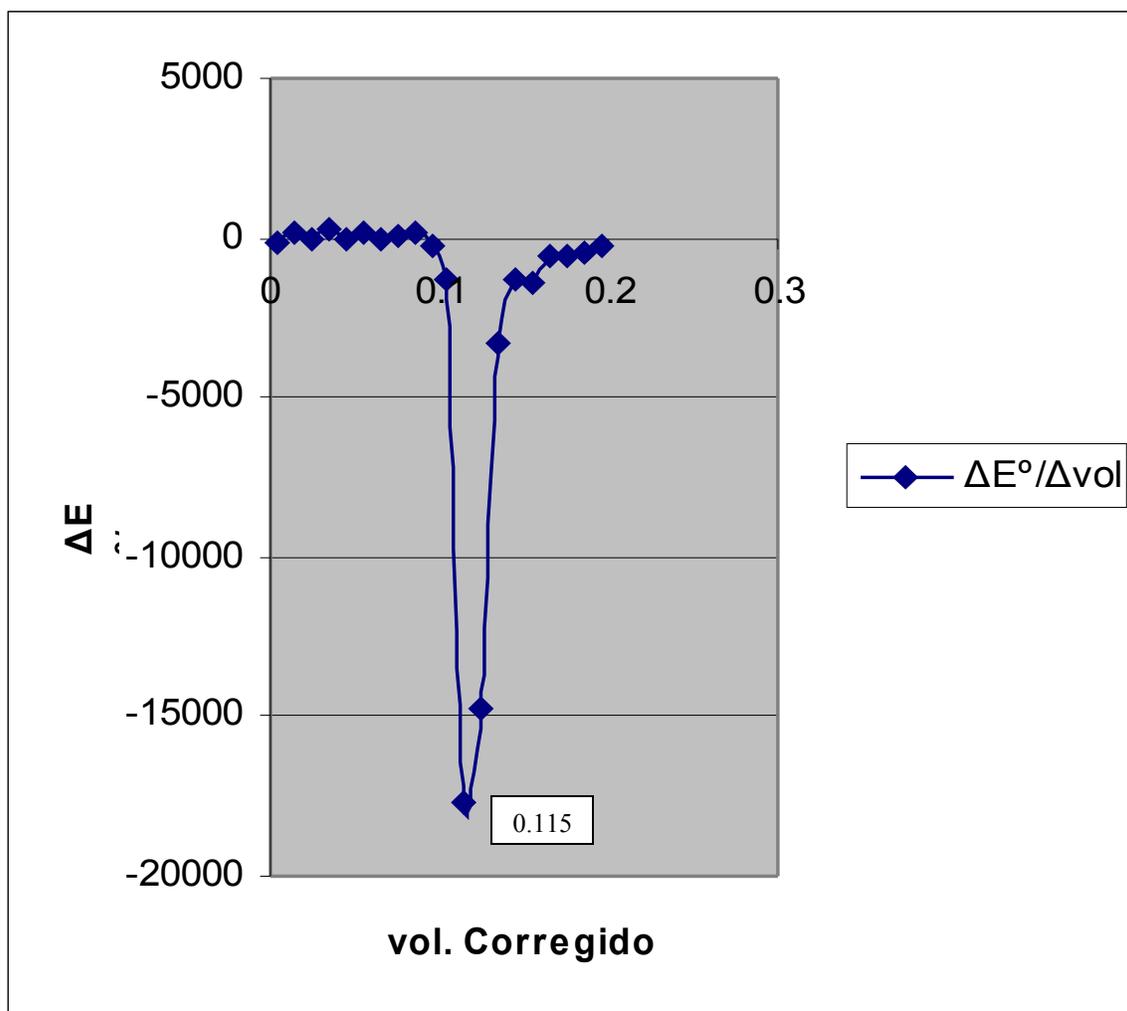


Tabla 19. Resultados experimentales obtenidos de la tercer UMV de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M

	Vol. Agreg.	E° 3
1	0	306
2	0.01	276
3	0.02	275
4	0.03	275
5	0.04	273
6	0.05	271
7	0.06	266
8	0.07	263
9	0.08	258
10	0.09	257
11	0.1	254
12	0.11	247
13	0.12	72
14	0.13	-117
15	0.14	-150
16	0.15	-175
17	0.16	-183
18	0.17	-188
19	0.18	-194
20	0.19	-198
21	0.2	-200

Figura 22. Gráfica de la tercer curva de valoración de 250µL de ácido nítrico $9.68 \times 10^{-3} M$ con el hidróxido de sodio estandarizado $1.968 \times 10^{-2} M$

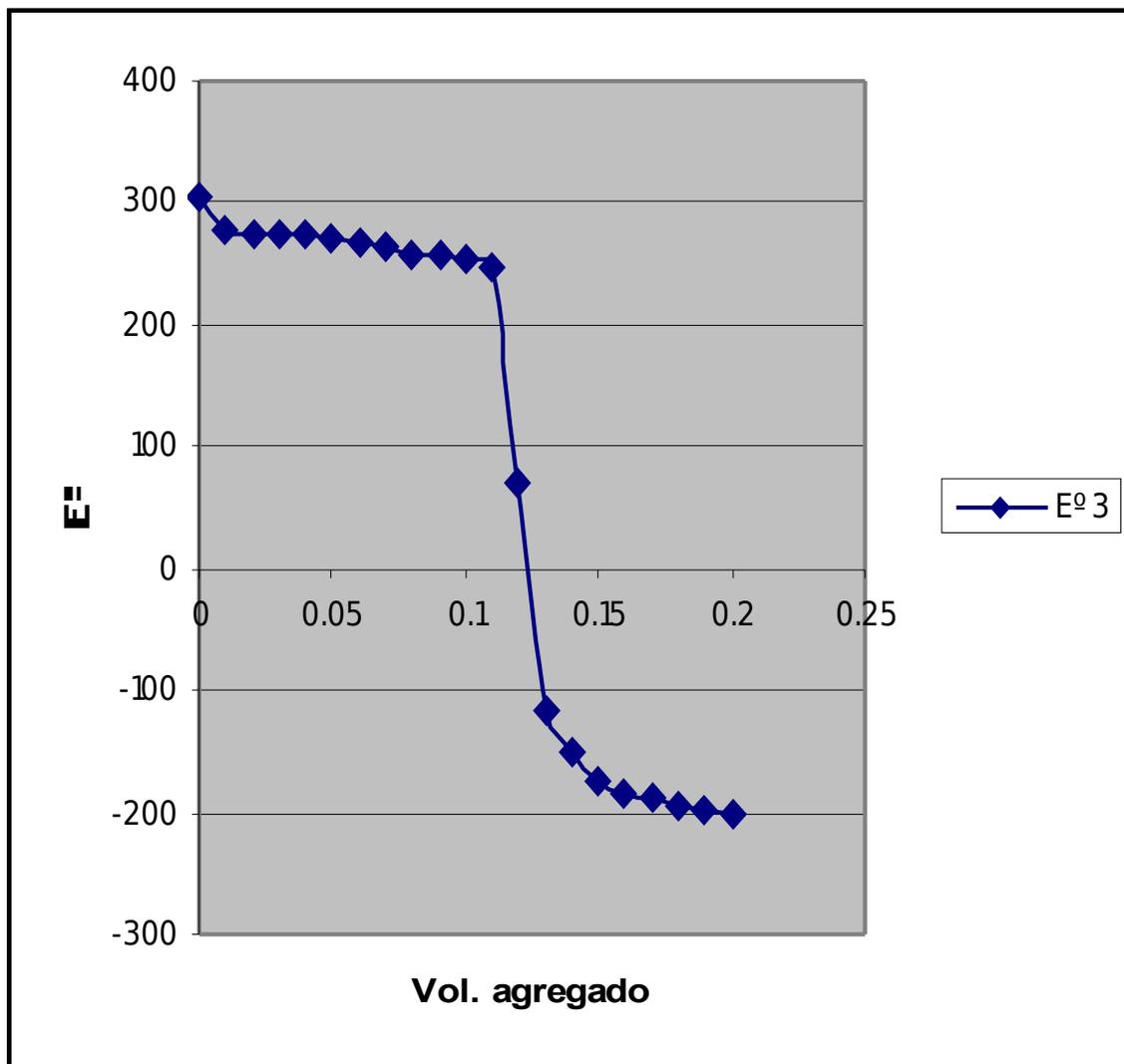


Tabla 20. Datos para obtener los puntos de equivalencia de la tercer valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M

ΔE°	Δ Vol.	vol. Corregido	$\Delta E^\circ / \Delta vol$
-30	0.01	0.005	-3000
-1	0.01	0.015	-100
0	0.01	0.025	0
-2	0.01	0.035	-200
-2	0.01	0.045	-200
-5	0.01	0.055	-500
-3	0.01	0.065	-300
-5	0.01	0.075	-500
-1	0.01	0.085	-100
-3	0.01	0.095	-300
-7	0.01	0.105	-700
-175	0.01	0.115	-17500
-189	0.01	0.125	-18900
-33	0.01	0.135	-3300
-25	0.01	0.145	-2500
-8	0.01	0.155	-800
-5	0.01	0.165	-500
-6	0.01	0.175	-600
-4	0.01	0.185	-400
-2	0.01	0.195	-200

Figura 23. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la tercer valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M.

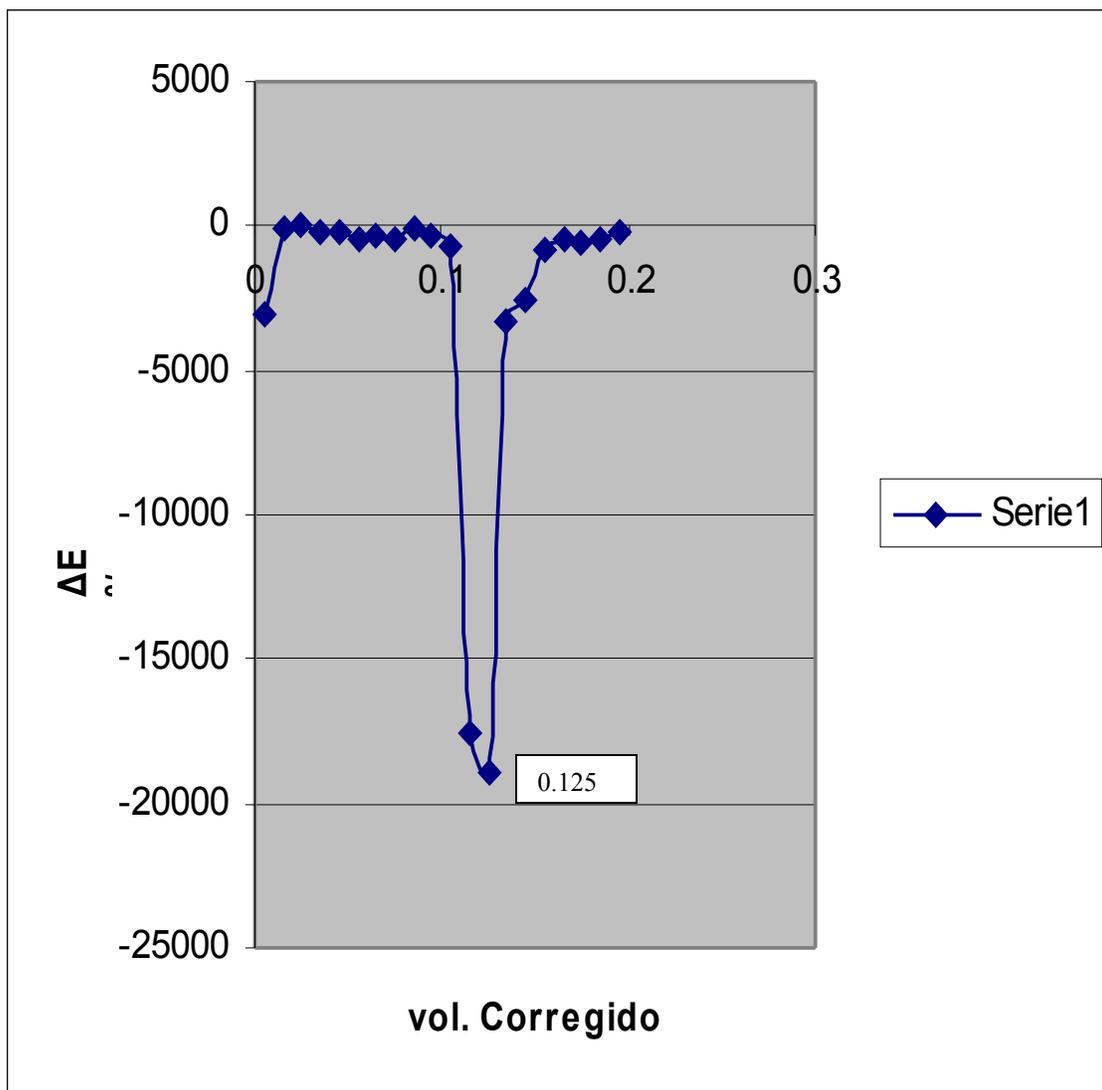


Tabla 21. Resultados experimentales obtenidos de la cuarta UMV de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M

	Vol. Agreg.	E° 4
1	0	283
2	0.01	283
3	0.02	282
4	0.03	280
5	0.04	278
6	0.05	275
7	0.06	273
8	0.07	272
9	0.08	271
10	0.09	268
11	0.1	264
12	0.11	239
13	0.12	126
14	0.13	-73
15	0.14	-108
16	0.15	-128
17	0.16	-140
18	0.17	-150
19	0.18	-157
20	0.19	-162
21	0.2	-164

Figura 24. Gráfica de la cuarta curva de valoración de 250 μ L de ácido nítrico $9.68 \times 10^{-3} M$ con el hidróxido de sodio estandarizado $1.968 \times 10^{-2} M$

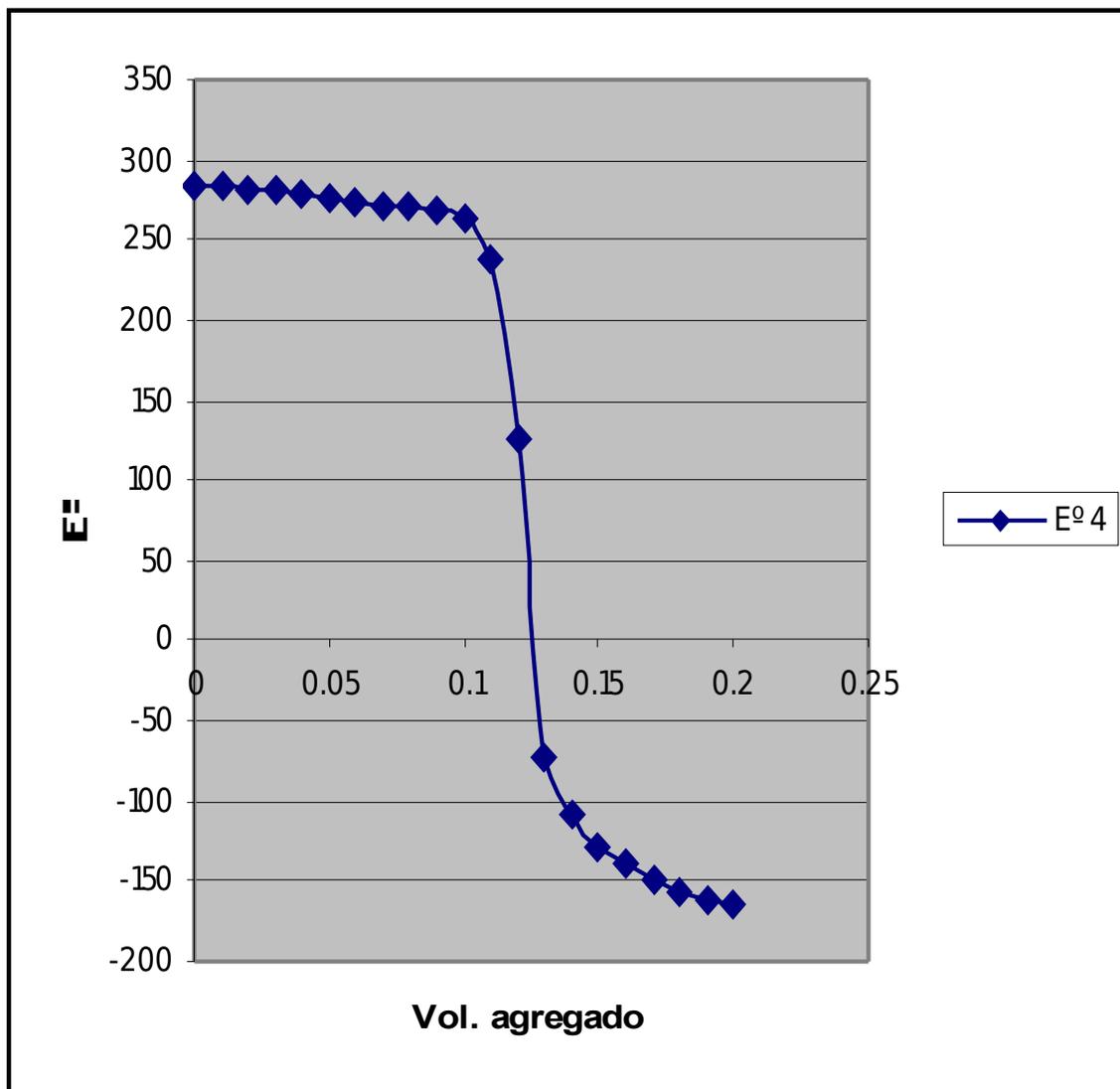


Tabla 22. Datos para obtener los puntos de equivalencia de la cuarta valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M

ΔE°	Δ Vol.	vol. Corregido	$\Delta E^\circ / \Delta vol$
0	0.01	0.005	0
-1	0.01	0.015	-100
-2	0.01	0.025	-200
-2	0.01	0.035	-200
-3	0.01	0.045	-300
-2	0.01	0.055	-200
-1	0.01	0.065	-100
-1	0.01	0.075	-100
-3	0.01	0.085	-300
-4	0.01	0.095	-400
-25	0.01	0.105	-2500
-113	0.01	0.115	-11300
-199	0.01	0.125	-19900
-35	0.01	0.135	-3500
-20	0.01	0.145	-2000
-12	0.01	0.155	-1200
-10	0.01	0.165	-1000
-7	0.01	0.175	-700
-5	0.01	0.185	-500
-2	0.01	0.195	-200

Figura 25. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la cuarta valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M.

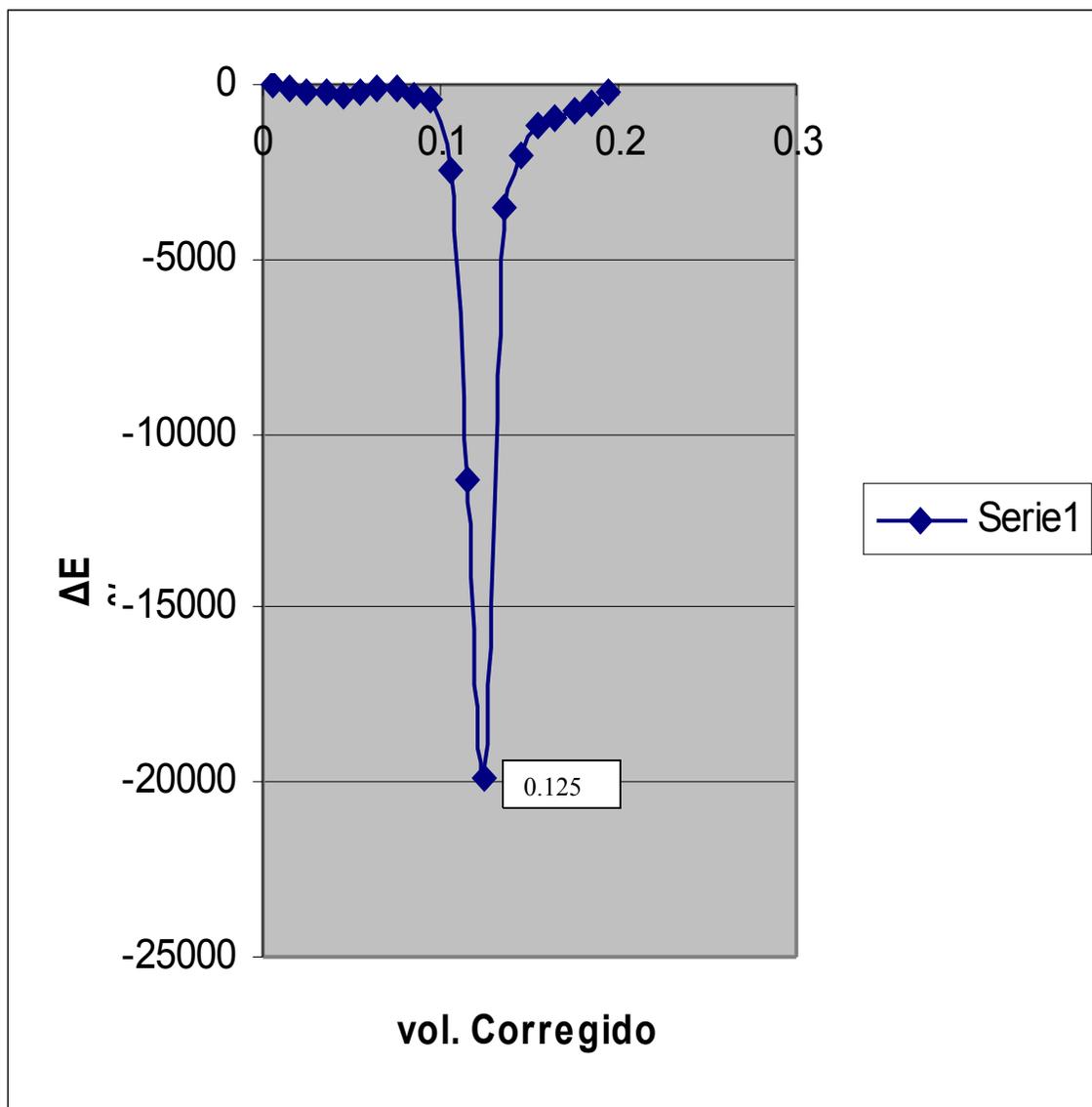


Tabla 23. Resultados experimentales obtenidos de la quinta UMV de 250 μ L de ácido nítrico 9.68X10⁻³ M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968X10⁻² M

	Vol. Agreg.	E° 5
1	0	300
2	0.01	304
3	0.02	304
4	0.03	306
5	0.04	306
6	0.05	305
7	0.06	303
8	0.07	301
9	0.08	301
10	0.09	301
11	0.1	297
12	0.11	262
13	0.12	126
14	0.13	-22
15	0.14	-70
16	0.15	-75
17	0.16	-100
18	0.17	-116
19	0.18	-128
20	0.19	-147
21	0.2	-151

Figura 26. Gráfica de la quinta curva de valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M

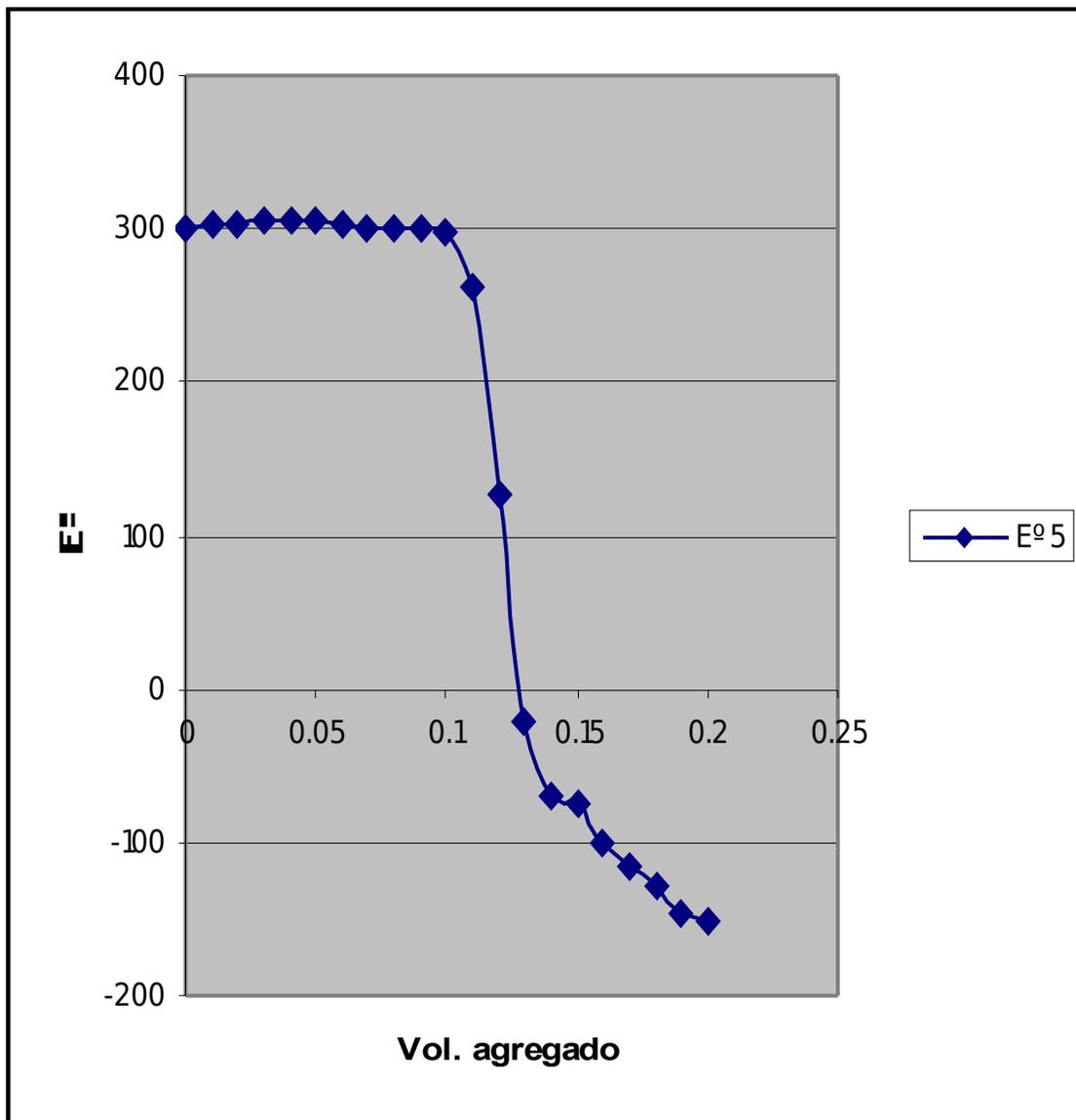
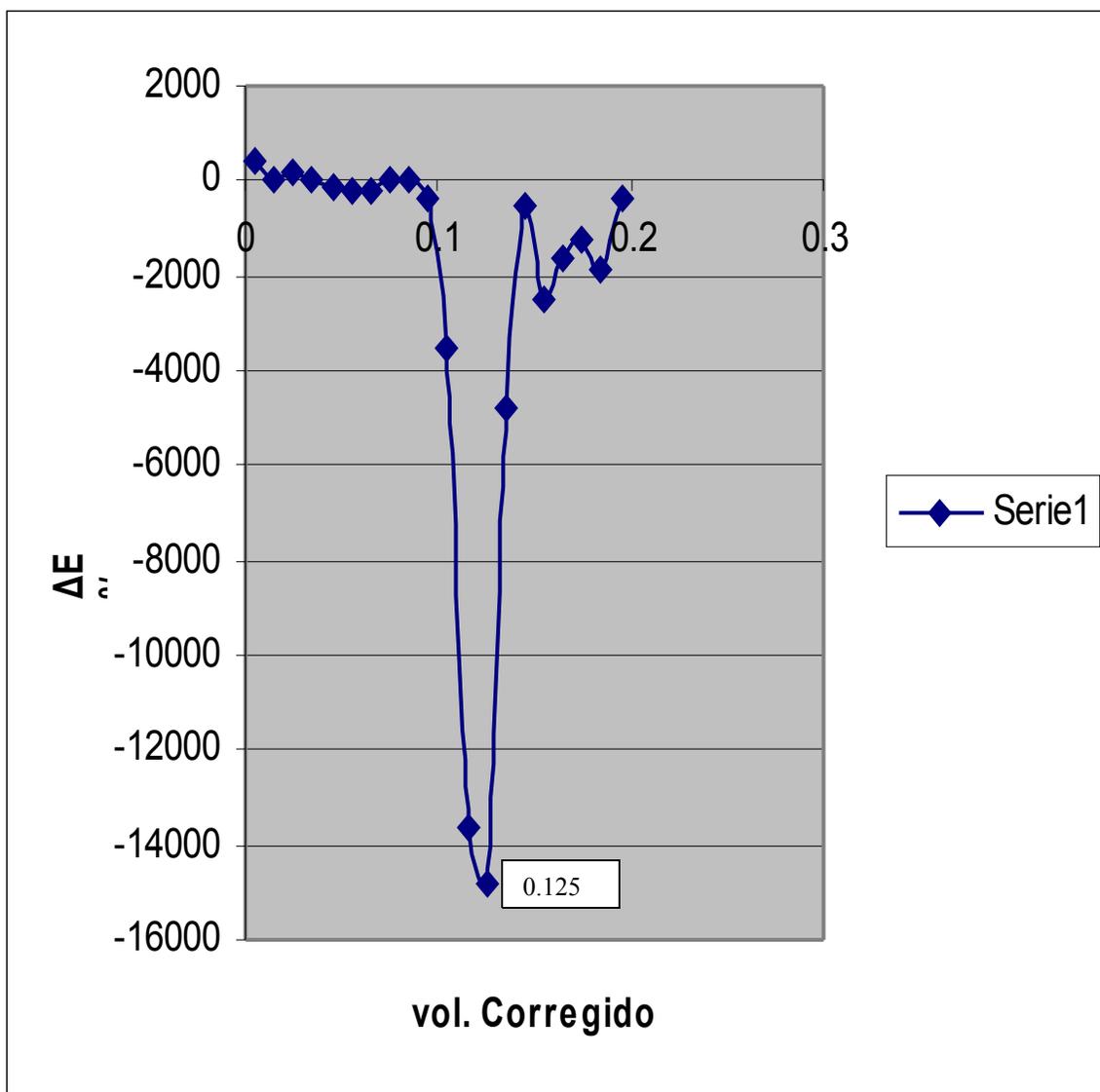


Tabla 24. Datos para obtener los puntos de equivalencia de la quinta valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M

ΔE°	$\Delta \text{Vol.}$	vol. Corregido	$\Delta E^\circ / \Delta \text{vol}$
4	0.01	0.005	400
0	0.01	0.015	0
2	0.01	0.025	200
0	0.01	0.035	0
-1	0.01	0.045	-100
-2	0.01	0.055	-200
-2	0.01	0.065	-200
0	0.01	0.075	0
0	0.01	0.085	0
-4	0.01	0.095	-400
-35	0.01	0.105	-3500
-136	0.01	0.115	-13600
-148	0.01	0.125	-14800
-48	0.01	0.135	-4800
-5	0.01	0.145	-500
-25	0.01	0.155	-2500
-16	0.01	0.165	-1600
-12	0.01	0.175	-1200
-19	0.01	0.185	-1900
-4	0.01	0.195	-400

Figura 27. Gráfica de la primera derivada para obtener el punto de equivalencia en la quinta valoración de 250 μ L de ácido nítrico 9.68×10^{-3} M con el hidróxido de sodio estandarizado 1.968×10^{-2} M.



ANEXO III

CÁLCULOS

CÁLCULOS

Estandarizaciones

Utilizando la fórmula $N_1V_1 = N_2V_2$ y despejando la concentración dos se obtiene lo siguiente:

$$(\text{NaOH}) = \frac{(0.1 \text{ M}_{\text{HCl}}) (7.875_{\text{HCl}} \text{ mL})}{4 \text{ mL}_{\text{NaOH}}} = 1.968 \times 10^{-1} \text{ M NaOH}$$

De la solución de NaOH con esta concentración se tomaron 10 mL y se llevaron a un volumen de aforo de 100 mL con agua destilada, con lo cual se obtiene la siguiente concentración:

$$(\text{NaOH}) = \frac{(1.968 \times 10^{-1} \text{ M NaOH})(10\text{mL}_{\text{NaOH}})}{100 \text{ mL}_{\text{agua dest.}}} = 1.968 \times 10^{-2} \text{ M NaOH}$$

Obtención de la concentración del ácido nítrico:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$(\text{HNO}_3) = \frac{(1.97 \times 10^{-1} \text{ M}_{\text{NaOH}}) (0.123 \text{ mL}_{\text{NaOH}})}{0.25 \text{ mL}_{\text{HNO}_3}} = 9.68 \times 10^{-3} \text{ M HNO}_3$$

PRUEBAS ESTADÍSTICAS

$$X = \frac{\sum x}{n}$$

$$\delta = \sqrt{\sum \left(\frac{x - X}{n - 1} \right)^2}$$

Donde:

x = Valor de cada dato

X = Valor promedio de los datos

δ = Desviación Estándar

n = Número de datos

Calculo de la desviación estándar para la estandarización de 250μL de ácido nítrico con hidróxido de sodio

$$X = \left(\frac{7.875 + 7.875 + 7.875}{3} \right) = 7.875$$

$$\delta = \sqrt{\frac{(7.875 - 7.875)^2 + (7.875 - 7.875)^2 + (7.875 - 7.875)^2}{3 - 1}} = \underline{0.0000}$$

Calculo de la desviación estándar para la valoración de 250μL de ácido nítrico con hidróxido de sodio

$$X = \left(\frac{0.125 + 0.115 + 0.125 + 0.125 + 0.125}{5} \right) = 0.123$$

$$\delta = \sqrt{\frac{(0.125 - 0.123)^2 + (0.115 - 0.123)^2 + (0.125 - 0.123)^2 + (0.125 - 0.123)^2 + (0.125 - 0.123)^2}{5 - 1}} = \underline{\underline{0.0045}}$$

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Torres Espinosa Esperanza; Castellon Santa Anna Juan Pedro **Minimización del impacto ecológico empleando microescala en los laboratorios de enseñanza Química.** Revista Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, Volumen 11 Numero 2 Abril-2000 pp. 262-266.
- 2.- Ibáñez Jorge G. **La Química en microescala en México: hacia una panorámica general.** Revista Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, Volumen 11 Numero 1 Enero-2000 pp. 168-171.
- 3.- Pike R. M.; Mayo D. M.; Butcher S. S.; Hotham J. R.; Foote C. M. **“An Introductory Microscale Organic Laboratory Program”** 187th ACS National Meeting, St Louis, Abril 1984.
- 4.- Butcher S. S.; Mayo D. M.; Pike R. M.; Foote C. M.; Hotham J. R. **“Microscale Organic Laboratory, an approach to improving air quality in Instructional Laboratories”** J. Chem. Education 1985, pp 62-147.
5. - Mayo D. M.; Pike R. M.; Butcher S. S. **“Microscale Organic Laboratory”**, John Wiley & Sons, New York 1986.
- 6.- Szafran Z.; Pike R. M.; Singh M. M. **“Microscale Inorganic Chemistry: A comprehensive laboratory experience”** Wiley, New York, 1991.
- 7.- Arnaiz Francisco J. **Química en microescala en los laboratorios de Química Inorgánica y Organometálica.** Revista Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, Volumen 16 Numero 4 Octubre-2005 pp. 504-508.
- 8.- Villar Maria del Carmen, Rodríguez Margarita y Maribal Laura. **Adaptación de métodos de análisis a microescala para bebidas alcohólicas.** Revista Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, Volumen 12 Numero 2 Abril-2001 pp. 113-117.
- 9.- Rincón Arce Sonia y Pérez Saavedra José de Jesús **Potenciometría con volúmenes a nivel de microescala en educación.** Revista Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, Volumen 14 Numero Julio-2003 pp. 148-151.

10. - Mono M Szafran Zvi y Pike Ronald M. **"The Philosophy of Green Chemistry as Applied to the Microscale Inorganic Chemistry Laboratory"**. Revista Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, Volumen 11 Numero 1 Febrero – 2000 pp. 262-266.
- 11.- Díaz Ricart Luís Fernando **Microvaloración Potenciométrica de Cafeína en Cafegot y Cafiaspirina Mediante la Técnica USP, Utilizando Películas de Oxido Sobre Acero Inoxidable 316, como Electrodo Indicador** Tesis UNAM-FESC, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. 2002.
- 12.- Trejo Albarran Miriam **Microvaloración Potenciométrica de Diazepam en medio no acuoso, con un electrodo indicador Posai – Posai** Tesis UNAM-FESC, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. 2006.
- 13.- Laitinen Herbert A. y Harris Walter E. **Análisis Químico Texto Avanzado y de Referencia**. Segunda Edición. Editorial Reverté, S.A. Impreso en España en 1982.
- 14.- Orozco D. Fernando **Análisis Químico Cuantitativo**. 20ª Edición. Editorial Porrúa, México D. F. pp. 299-316, 382-387.
- 15.- Skoog, Douglas; M. West, Donald; **Fundamentos de Química Analítica** 4ª Edición. Editorial Reverté S. A. México. 1988 pp. 402 – 436.
- 16.- Berry David E. **¿Micro escala o reducción de escala? Perspectivas en Química Inorgánica**. Revista Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, Volumen 11 Numero 2 Abril-2000 pp. 256-260.
- 17.- Pérez Saavedra, José de Jesús; García Gómez, Francisco ; Márquez Vargas, Socorro. **Películas de Oxido Sobre Acero Inoxidable 316 (POSAI-316) Como Electrodo Indicador de pH en Medio No Acuoso** Revista de la Sociedad Química de México, Volumen 7 Número 41 pp. 3-7, 1997.
- 18.- Sámano Osuna, Rosalba Euricides. **Aplicación de las películas de óxido sobre acero inoxidable 316 para la elaboración de ocho curvas de valoración ácido base en medio acuoso**. Tesis UNAM-FESC, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. 1992. pp. 2-21.
- 19.-Ruiz Palomo, Carlos Alberto. **Estudio de la película de óxidos sobre acero inoxidable 316 por métodos electroquímicos y microscopía electrónica**. Tesis UNAM-FESC, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. 1997. pp. 1-13.