



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA
CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

FÉLIX FUENTES ARMENTA

ASESORES: DOCTOR JOSÉ DE JESÚS PÉREZ SAAVEDRA.

Q. SONIA RINCÓN ARCE.

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX. 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U.N.A.M.
ASUNTO: VOTO APROBATORIO
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES CUAUTITLÁN

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE



ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **TESIS**

Elaboración y Prueba de un Electrodo Combinado para la Cuantificación de Cloruros y Bromuros

Que presenta el pasante: **Félix Fuentes Armenta**
Con número de cuenta: **300230909** para obtener el Título de: **Ingeniero Químico**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de noviembre de 2012.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José de Jesús Pérez Saavedra	
VOCAL	Q. Sonia Rincón Arce	
SECRETARIO	QFB. Dalia Bonilla Martínez	
1er SUPLENTE	M. en C. Verónica Altamirano Lugo	
2do SUPLENTE	QFB. Martha Angélica Villegas González	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
HHA/pm



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

AGRADECIMIENTOS.

Sabiendo que jamás encontraré la forma de agradecer su constante apoyo, confianza y cariño, quiero expresar un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, me alentaron a lograr esta hermosa realidad.

A LA FACULTAD.

Gracias por haberme permitido formarme en sus aulas y por haberme provisto de excelentes maestros, quienes me brindaron su conocimiento y confianza en el transcurso de mis estudios.

A MIS PADRES.

Mis padres **Humberto Fuentes López** y **Laura Armenta Morales**. A mi madre que es el ser más maravilloso de todo el mundo, gracias por el apoyo moral, tu cariño y comprensión que desde niño me has brindado, a mi padre porque desde pequeño ha sido para mí un gran hombre maravilloso al que siempre he admirado. Ustedes que con sus esfuerzos, sacrificios, atenciones y cuidados que me han tenido durante toda mi vida permitieron que fuera posible lograr este objetivo. Gracias por concederme la vida en este mundo los amo.

A MIS HERMANOS.

Hemos aprendido a volar como los pájaros, a nadar como los peces, pero lo mejor es que hemos aprendido el arte de vivir juntos, como hermanos.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Ana Laura Fuentes Armenta. Te agradezco que allas luchado tanto por seguir con nosotros eres pilar fundamental de mi vida porque siempre has estado en esos días de felicidad y desdicha te amo.

Gustavo Fuentes Armenta. Gracias por tu amor incondicional, te admiro y respeto ya que siempre te has esforzado y has salido adelante como gran persona trabajadora, y te deseo lo mejor en esta nueva etapa de tu vida te amo nando.

Nayani Fuentes Armenta. Sé que no he sido el hermano que tal vez tu esperabas, pero tú eres la hermana que yo si esperaba que fueras, gracias pequeña, deseo que siempre obtengas fuerzas para afrontar todos los obstáculos y retos que se te presenten en la vida, y recuerda que te amo.

A MIS PROFESORES.

Un agradecimiento especial al profesor y amigo **Doctor José de Jesús Pérez Saavedra**, por la colaboración, paciencia, apoyo y sobre todo por esa gran amistad que me brindó y me brinda, por escucharme y compartir esas maravillosas anécdotas que dejan en mi un gran conocimiento.

Profesora Sonia Rincón Arce , con usted estoy en deuda y no tanto por haber hecho posible este trabajo, que hoy en día no puedo pagar, no sé que habré hecho para merecer su amistad, amor y cariño, pero lo que haya hecho no me arrepiento, usted ha sido y será un apoyo fundamental en mi vida porque no solo con la atención y tiempo que me brinda, sino porque día a día usted me enseña algo muy importante, que la enfermedad no es algo malo, es la oportunidad de demostrar lo que valemos si sabemos llevarla con dignidad y buen humor,



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

espero que con su ejemplo llegue a tener la fuerza y vitalidad para tener una vida sana, para que mis seres queridos disfruten de mi compañía, la quiero mucho profesora “gracias”.

A mis maestros, gracias por su tiempo, por su apoyo así como por la sabiduría que me transmitieron en el desarrollo de mi formación profesional.

A MI NOVIA

América Huerta Martínez, me da gusto que seas tú quien está en estos momentos de mi vida en el cual estoy por finalizar una meta, me gustaría cumplir muchas más, pero juntos y de la mano, te amo linda.

A MIS AMIGOS.

A Dulce Carolina Tadeo Ávila y Juan Hernández Negrete, gracias por estar presentes en mi vida por compartir esos momentos de alegría, de tristezas, de soledad y que de la misma manera compartan su vida, saben que los quiero como a mis hermanos.

A Jezabel, Emilia, Fátima Escamilla y Nury, gracias por brindarme su amistad, estoy con ustedes en deuda por la ternura, la paciencia, los abrazos y las palabras de aliento que cada una de ustedes me ofrecen día con día, las quiero mucho.

A Fátima, Karen, Vero y Ángel, amigos como ustedes, son difíciles de encontrar, fácil de querer y difícil de olvidar, gracias por su apoyo que siempre me dan.

A Janet Rosas Pacheco, gracias por tu apoyo y amistad eres una buena amiga.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

ÍNDICE.

1.	RESUMEN.....	1
2.	INTRODUCCIÓN.....	2
3.	OBJETIVOS.....	4
3.1.	OBJETIVO GENERAL.....	4
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
4.	GENERALIDADES.....	5
4.1.	ELECTROANÁLISIS.....	5
4.1.1.	Celdas electroquímicas.....	5
4.1.2.	Variables.....	6
4.1.3.	Aplicación de la ecuación de Nernst.....	8
4.2.	ELECTRÓLISIS A CORRIENTE CERO: POTENCIOMETRÍA.....	8
4.3.	ELECTRODOS.....	10
4.3.1.	Electrodo de referencia.....	10
4.3.1.1.	Electrodo de calomelanos.....	10
4.3.2.	Precauciones en la utilización de los electrodos de referencia.....	14
4.3.3.	Electrodos indicadores.....	15
4.3.2.1.	Electrodos indicadores metálicos.....	16
4.3.2.1.1.	Electrodo de plata.....	16
4.4.	VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS.....	19
4.4.1.	Diferentes tipos de valoraciones potenciométricas.....	21
4.4.2.	Instrumentación para medir los potenciales de celda en las valoraciones potenciométricas.....	23
4.4.3.	Potenciómetro.....	25
5.	PARTE EXPERIMENTAL.....	29
5.1.	MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO PARA LA ELABORACIÓN Y PRUEBA DEL ELECTRODO.....	29
5.2.	REACTIVOS ANALÍTICOS.....	30
5.3.	ELABORACIÓN DEL ELECTRODO COMBINADO.....	31



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

5.4.	PRUEBA DEL FUNCIONAMIENTO DEL ELECTRODO ELABORADO MEDIANTE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN.....	32
5.5.	COMPARACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DEL ELECTRODO ELABORADO, CONTRA EL ELECTRODO CONVENCIONAL EN VALORACIONES DE CLORUROS Y BROMUROS..	33
5.5.1.	Valoración de cloruros.....	33
5.5.2.	Valoración de bromuros.....	36
6.	CÁLCULO DE LA t DE STUDENT PARA COMPARAR AMBOS MÉTODOS.....	40
7.	CONCLUSIONES.....	44
	ANEXO A.....	45
	CÁLCULO PARA LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES.....	45
	ANEXO B.....	46
	ESTANDARIZACIÓN DE NITRATO DE PLATA.....	46
	ANEXO C.....	48
	CÁLCULO DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA PARA CLORUROS, MEDIANTE EL MÉTODO DE LA PRIMERA DERIVADA.....	48
	ANEXO D.....	52
	CÁLCULO DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA PARA BROMUROS, MEDIANTE EL MÉTODO DE LA PRIMERA DERIVADA.....	52
	ANEXO E.....	56
	GLOSARIO.....	56
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

1. RESUMEN

Los métodos analíticos para determinar cloruros y bromuros, son ampliamente utilizados, en diversos laboratorios; para llevar a cabo la cuantificación, se utiliza como electrodo indicador un electrodo de plata, que al mismo tiempo funciona como cátodo conductor y permite formar el par electroquímico con el ión plata que se agrega para titular ya sea los cloruros o los bromuros, como electrodo de referencia se utiliza el electrodo de calomel o el electrodo de plata /cloruro de plata que tienen en común que para mantener su potencial constante (por eso son electrodos de referencia), requieren estar saturados de iones cloruros y como además es necesario que el circuito eléctrico se encuentre cerrado, se hace necesario utilizar un puente de agar con nitrato de potasio, para poder separar el electrodo de referencia de la solución por valorar y evitar interferencias en las valoraciones de los iones cloruros emitidos por el electrodo de referencia, este procedimiento funciona bien, pero tiene el inconveniente de que hay que elaborar el puente de agar, prácticamente en cada ocasión que se requiera valorar cloruros o bromuros, además de que el tamaño de los electrodos comerciales de plata hacen necesario que los volúmenes por valorar sean superiores a los 10 mL.

Con la idea de hacer más funcional el método de cuantificar los halogenuros mencionados, se diseñó un electrodo combinado de Plata como indicador y Cobre/Nitrato de Cobre, donde los electrolitos del electrodo no interfieran en la cuantificación y al mismo tiempo se puedan disminuir los volúmenes por valorar, además de eliminar el puente de agar. A los resultados de los volúmenes de punto de equivalencia con el montaje convencional y el electrodo elaborado se le aplica la prueba estadística de t de student con un 95 % de confianza, resultando que no hay diferencia significativa, con ese nivel de confianza entre ambos métodos.



2. INTRODUCCIÓN.

La Química Analítica, además de ser una manera de pensar, se dedica a la resolución de problemas en los cuales, generalmente, se involucran, cuantificaciones en las cuales la finalidad es determinar los constituyentes de una matriz, además de determinar cuánto contiene de cada componente dicha matriz. Hay muchos caminos para obtener la información buscada y en un análisis completo pueden utilizarse diversas técnicas individuales. Lo importante es elegir el camino adecuado para un análisis lo cual solo puede simplificarse a través del conocimiento y la experiencia. Una vez que el problema está bien definido se debe elegir el método analítico, este se puede agrupar en varias formas; por ejemplo, estado físico de la muestra, el propósito de análisis, el tamaño de la muestra etc. El método analítico se divide en químicos e instrumentales, los químicos son aquellos que dependen de operaciones químicas en combinación con la manipulación de material de vidrio sencillo y los instrumentos más simples. Ejemplo; la medición de masa y volumen. Un método instrumental es más complicado, está basado en principios ópticos, electrónicos o térmicos. En estos casos la energía es medida y relacionada con la composición de la muestra.

Para tomar una medición en un análisis cuantitativo existen cinco tipos de técnicas básicas:

Gravimétricas: se basa en la posibilidad de convertir el constituyente deseado mediante precipitación, electrodeposición o volatilización en una forma pura susceptible de ser pesada.

Volumétricas: abarcan las técnicas en las que se miden el volumen de un gas o de un agente valorante, esta última se denomina valoración.

Ópticas: se basan en la interacción de la radiación electromagnética con la muestra. La absorción o emisión, la reflexión y dispersión así como el retardo en la emisión de energía radiante.

Separación: antes de realizar la medida final, a menudo se necesita simplificar el problema mediante la eliminación de interferencias.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Eléctricos: se valen de instrumentos electrónicos que sirven para medir o producir fenómenos eléctricos.

Entre las técnicas eléctricas se encuentra el método potenciométrico que se basa en la medida del potencial eléctrico con respecto a un electrodo de referencia en conjunto con un electrodo indicador sumergido en una solución problema, a partir del cual se puede establecer la concentración de la misma.

En los métodos potenciométricos usuales, se utilizan comúnmente, el electrodo de referencia de calomel o de plata/ cloruro de plata (cuya cualidad principal, es mantener constante el potencial) y el electrodo indicador, que puede ser de pH, de platino o de plata. Es común que se utilicen electrodos combinados para medir pH y potenciales de oxido-reducción. Para la medición de halogenuros, es un impedimento combinar el electrodo indicador (plata) con cualquiera de los electrodos de referencia más comunes, ya que estos hacen su contacto eléctrico a través del flujo de iones cloruro a la solución, que alteran la medida de cualquiera de estos que se quiera analizar. Por esta razón, en el montaje para realizar estas mediciones, se utiliza un puente de agar, que separa el electrodo de referencia, del electrodo indicador y la solución problema de halogenuros. Para poder hacer un electrodo combinado que pueda medirlos, en el presente trabajo, se diseñó un electrodo de plata como electrodo indicador y un electrodo de referencia de cobre/nitrato de cobre, cuyo contacto eléctrico se realiza a través del flujo de iones nitrato y cobre, que no interfieren con la medida de cloruros o bromuros, evitando de esta manera el uso del puente de agar.



3. OBJETIVOS.

3.1 OBJETIVO GENERAL

Elaborar un electrodo combinado de Plata como indicador y Cobre/Nitrato de Cobre como referencia, para posteriormente probarlo en la valoración de iones bromuro y cloruro evitando el uso del puente de agar

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

Aplicar los conocimientos y habilidades adquiridas durante la carrera para el desarrollo de un sensor de laboratorio (electrodo combinado de Plata // Cobre / Nitrato de Cobre) para cuantificar, cloruros y bromuros.

- I. Habiendo comprobado el correcto funcionamiento del electrodo combinado elaborado, utilizarlo para la realización de microvaloraciones minimizando costos y residuos.

- II. Aplicar a los resultados experimentales obtenidos, la prueba estadística de t de student con un nivel de confianza del 95 % para comprobar que el electrodo elaborado, funciona de manera equivalente a los electrodos utilizados en el montaje convencional.



4. GENERALIDADES.

4.1. ELECTROANÁLISIS

4.1.1 Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica sencilla consiste en dos electrodos metálicos introducidos en una disolución electroanalítica, o en dos electrolitos diferentes en contacto eléctrico (por ejemplo, por medio de un puente salino).

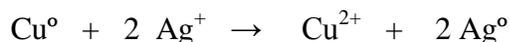
Celdas galvánicas: Si los electrodos de la celda están en corto circuito, tiene lugar espontáneamente la reacción química:



Donde los electrones fluyen a través del conductor exterior hasta el electrodo de plata:



Como la reacción que tiene lugar es:



La concentración de Cu^{2+} aumenta y la de Ag^{+} disminuye; debido a esto la fuerza electromotriz decrece llegando a tomar el valor cero.

Celda electrolítica: Son aquellas en las cuales las reacciones químicas que tienen lugar se deben a la imposición de un voltaje exterior mayor que la fuerza electromotriz de una celda

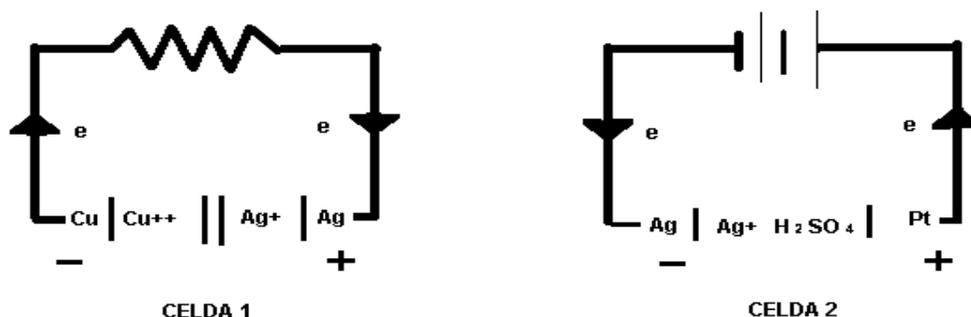


Figura 1. Celdas electroquímicas; celda 1: galvánica; celda 2: electrolítica



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

El cátodo es el electrodo en que tiene lugar la reducción y el ánodo es en el que tiene lugar la oxidación; la polaridad (+ ó -) del electrodo es independiente de la definición.

En los fenómenos electroquímicos interesa frecuentemente estudiar la reacción en uno solo de los electrodos. La naturaleza fundamental de las reacciones en los electrodos es independiente de si la celda opera como galvánica o electrolítica.

4.1.2. Variables

En los procesos electroquímicos, tanto galvánicos como electrolíticos, intervienen un cierto número de variables.

Las variables de la disolución comprenden la concentración de las especies electroactivas, la concentración de los otros solutos y del disolvente.

Las variables del electrodo comprenden el material del electrodo, el estado mecánico de su superficie, el área (A) y la forma.

Las variables eléctricas incluyen el potencial (V), la intensidad (i), la resistencia (R) y la cantidad de carga eléctrica (Q). Tres de estas variables están relacionadas y definidas por la ley de Ohm $V = iR$. La unidad de potencial es el voltio, que es la fuerza electromotriz necesaria para que pase una corriente de un amperio a través de una resistencia de un Ohmio. (Gilbert 1970)

Fuerza electromotriz (FEM)

Tenemos que, el potencial del circuito abierto de la celda es $E_{celda} = E_{cal} - E_{oZn}$. Si aplicamos una fuerza electromotriz externa mayor que el potencial de la celda, ésta actúa como celda electrolítica; si el valor de esta fuerza es suficiente para producir una reacción en los electrodos, los productos formados en los electrodos dan lugar a una reacción



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

galvánica en oposición a la fuerza electromotriz aplicada. La corriente que pasa viene dada por la ley de Ohm:

$$E_{ap} = E_{cont} + iR$$

Donde R es la resistencia del circuito. Cuando aumenta la corriente, E_{cont} también aumenta y la ley de Ohm se puede aplicar después de restar este valor. La fem está formada por tres componentes:

FEM reversible. Es la fem reversible de la celda galvánica, originada por el paso de la corriente electrolítica; su magnitud depende de los electrodos y de los componentes en disolución. (Véase la figura 1 celula 2). La fem reversible es la diferencia entre los potenciales normales del electrodo de las semiceldas.

Polarización por concentración o sobretensión por concentración. Resulta del cambio de concentración de la especie electroactiva en la superficie de los electrodos, comparada con su concentración en el resto de la disolución. Del ejemplo anterior, un incremento en la concentración de H^+ en la superficie anódica hace que el potencial reversible de este electrodo sea más positivo, y la disminución de la concentración de Ag^+ en la superficie catódica da lugar a que el potencial del electrodo de plata sea menos positivo. Ambos efectos combinados incrementan la fem. La sobretensión por concentración aumenta cuando lo hace la densidad de corriente (corriente por unidad de superficie) y decrece por agitación.

Trasferencia de masa. El transporte de materias entre la disolución y los electrodos puede tener lugar por una o varias de las siguientes vías:

Emigración de iones cargados bajo la influencia de un campo eléctrico

Difusión de una especie bajo la influencia de un gradiente de concentración (potencial químico)

Convección o transporte hidrodinámico, por agitación, gradientes de densidad etc. (Charlot 1970)



4.1.3 Aplicación de la ecuación de Nernst.

Los valores de C_{Ox}^0 y C_{Red}^0 son funciones del potencial de electrodo (E); las relaciones funcionales dependen sobre todo de la cinética de la transferencia de masa. Si la velocidad de transferencia electrónica es suficientemente rápida para que C_{Ox}^0 y C_{Red}^0 presenten su valor de equilibrio, la aplicación de la ecuación de Nernst nos da:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{C_{Red}^0}{C_{Ox}^0} \text{ a } 25^{\circ}\text{C}$$

4.2 ELECTRÓLISIS A CORRIENTE CERO: POTENCIOMETRÍA



Figura 2. Potenciometría: montaje experimental

La potenciometría consiste en la medida de la fem de un celda galvánica, a través de la cual la corriente que pasa es virtualmente cero, por lo que no tienen lugar cambios importantes en la concentración de las especies electroactivas. Una especie electroactiva (el analito) es una especie que da o acepta electrones de un electrodo. La variable que nos interesa es la modificación del potencial de un electrodo sencillo o de la semicelda en que tienen lugar variaciones de la concentración de uno o ambos componentes. Como el potencial de un

electrodo sencillo no puede medirse directamente, (Gilbert 1970) podemos convertir al analito en una semicelda, introduciendo en su disolución un electrodo, como un hilo de platino, para suministrar o eliminar electrones. Pues que el electrodo responde directamente al analito, el electrodo se llama electrodo indicador, cuyo potencial depende de la composición de la disolución electrolítica. Conectamos después esta semicelda a una segunda semicelda a través de un puente salino. La segunda semicelda tiene una composición fija, y por tanto tienen potencial constante, Puesto que su potencial es constante, el electrodo se llama un electrodo de referencia. El voltaje de la celda es la



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

diferencia de potencial variable que responde a la actividad, entiéndase por actividad a la variación de concentración, del analito y al potencial constante del electrodo de referencia. (Harris 2001).

Este método se basa en:

La determinación de potencial de equilibrio de un sistema permite caracterizar su poder oxidoreductor, con lo cual podemos prever las reacciones químicas redox y las reacciones electroquímicas rápidas.

El potencial de un electrodo por el cual fluye una corriente i conocida (esta puede ser nula), es función de la concentración de ésta o de las sustancias electrolizadas. La determinación de los potenciales permite, por tanto, conocer la concentración en el curso de una reacción química. También se puede controlar una obtención durante una fabricación a escala industrial, o determinar el punto equivalente de una reacción de valoración. Este último punto constituye la aplicación más importante de la potenciometría. Se puede efectuar esta determinación de dos maneras:

Con fines analíticos: Se realizan valoraciones denominadas potenciométricas, por adición de cantidades conocidas de reactivos, como en volumetría (volumetría potenciométrica).

Recíprocamente, si operamos con disolución de concentraciones conocidas, se puede determinar los coeficientes de la reacción desconocida; además, los valores de potencial medido permitirán determinar la constante de equilibrio de la reacción.

La relación, en régimen estacionario, entre la intensidad que fluye por un electrodo (intensidad que eventualmente puede ser nula), el potencial de este electrodo y la concentración C de estas o de las sustancias electroactivas, es decir, la $f(E,i;c) = 0$. (Charlot 1980).



4.3. ELECTRODOS

Distinguiremos dos casos:

- 1) El electrodo de referencia que no participa en ninguna reacción química o electroquímica en las condiciones de la medida;
- 2) El electrodo indicador

4.3.1. Electrodo de referencia

Su misión es únicamente mantener un potencial constante.

El electrodo de referencia ideal

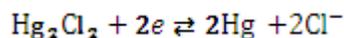
1. Es reversible y obedece a la ecuación de Nernst
2. Presenta un potencial que es constante en el tiempo
3. Retorna a su potencial original después de haber estado sometido a corrientes pequeñas
4. Presenta poca histéresis con ciclos de temperatura. Aunque ningún electrodo satisface los ideales, varios están cerca. (Douglas 1992)

4.3.1.1. Electrodo de calomelanos.

Este electrodo consiste en una mezcla de mercurio metálico y de cloruro mercurioso (calomelanos) en contacto con una disolución de cloruro potásico:

$\text{Hg}^{\circ} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{S}) / \text{KCl}$ (concentración saturada)

La semireacción es:





ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

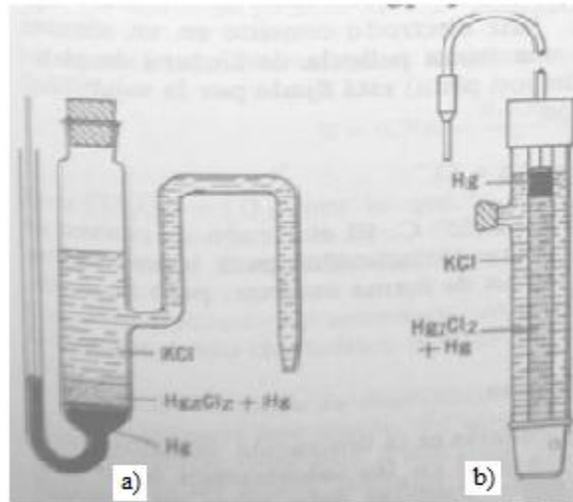


Figura 3. Electrodo de calomelanos: a) tipo baso lateral, b) tipo casquillo.

Como la actividad de Hg° y el Hg_2Cl_2 es 1, el potencial de la semicelda depende de la concentración de ion cloruro en la disolución:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Hg}]^2 [\text{Cl}]^2}{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]} = E^{\circ} - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

La mayoría de los electrodos de referencia de calomelanos utilizan una disolución saturada de Cloruro Potásico y KCl sólido en exceso; este electrodo se conoce con el nombre de electrodo de calomelanos saturado (E.C.S.) para el que $E^{\circ} = 0.2413 \text{ v}$ a 25C° , en el electrodo de calomelanos normal (E.C.N.) El Cloruro de Potasio es 1N y $E^{\circ} = 0,2812 \text{ v}$. (Gilbert 1970)



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Potenciales de los electrodos de referencia en disoluciones acuosas

Temperatura, °C	Potencial de electrodo (V), vs. SHE				
	Calomelanos ^a 0,1 M ^c	Calomelanos ^b 3,5 M ^c	Calomelanos ^a saturado ^c	Ag/ClAg 3,5 M ^{b,c}	Ag/ClAg saturado ^{b,c}
10		0,256		0,215	0,214
12	0,3362		0,2528		
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189
38	0,3338		0,2355		
40		0,244		0,193	0,184

^a Datos de: R. G. Bates en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2.^a ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1, pág. 793, Wiley: New York, 1978.

^b Datos de: D. T. Sawyer y J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, pág. 42, Wiley: New York, 1974.

^c «M» y «saturado» se refieren a la concentración de KCl y no de Hg₂Cl₂.

Figura 4. Tabla de potenciales de electrodos de referencia

En figura 4 se da un listado de composición y de los potenciales de tres electrodos de calomelanos encontrados con frecuencia. Obsérvese que cada disolución está saturada con Cloruro de Mercurio (1) (calomelanos) y que las celdas difieren sólo con respecto a la concentración del Cloruro de Potasio.

El electrodo de calomelanos saturado E.C.S. es muy utilizado por los químicos analíticos debido a la facilidad con que puede prepararse. Sin embargo comparado con otros electrodos de calomelanos, su coeficiente de temperatura es significativamente mayor (véase figura 4). Otra desventaja es que cuando cambia la temperatura, el potencial solo alcanza el nuevo valor lentamente, debido al tiempo requerido para restablecer el equilibrio de solubilidad del cloruro de potasio y de calomelanos. (Douglas 1992)

En los primeros electrodos de calomelanos el puente salino para conseguir la conexión a través de la solución con el otro electrodo, era un tubo en U, lleno con disolución de cloruro potásico como se ve en la figura 3-a. En los electrodos comerciales actuales el contacto se consigue mediante un casquillo de vidrio triturado y aglutinado que recubre el agujerito



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

practicado en el fondo del tubo de vidrio que contiene el electrodo, como indica la figura 3-b; el casquillo de vidrio, o el filamento, se mantiene humedecidos por la disolución de cloruro potásico del electrodo, y el electrodo completo se sumerge directamente en la disolución. (Gilbert 1970).

Partes del electrodo calomelanos.

Se disponen en el comercio de varios electrodos de calomelanos adecuados; dos característicos son los que se muestran en la figura 5. El cuerpo de cada electrodo consiste en un tubo externo de vidrio o plástico que tiene de 5 a 15 cm de longitud y de 0.5 a 1.0 cm de diámetro. El tubo interno contiene una pasta de mercurio/cloruro de mercurio (1) en cloruro de potasio saturado; este tubo está en contacto con la disolución de cloruro de potasio saturada del tubo externo a través de una pequeña abertura.

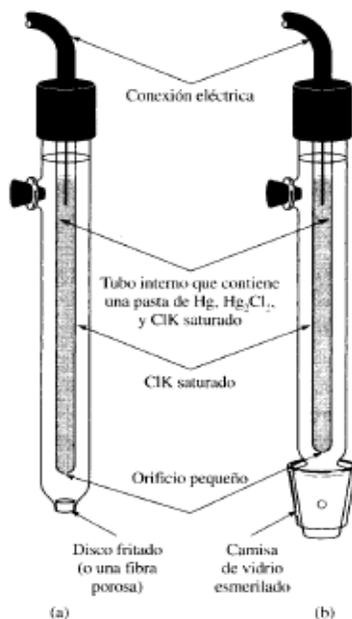


Figura 5. Electrodos de referencia de calomelanos comerciales típicos

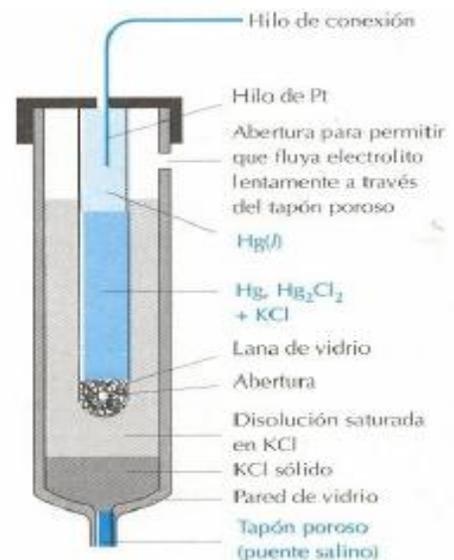


Figura 6. Electrodo de calomelanos saturado (S.C.E.)



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Para el electrodo 5-a, el contacto con el sistema del electrodo indicador se hace por medio de un tapón de porcelana fritada, una fibra porosa, o una pieza de Vycor poroso (<<vidrio seco>>) sellada en el extremo del tubo externo. Este tipo de unión tiene una resistencia relativamente elevada (2,000 a 3,000 Ω) y una capacidad limitada de transportar la corriente; por otra parte, la contaminación de la disolución del analito debido a la salida de cloruro de potasio es mínima.

El electrodo tipo camisa que se muestra en la figura 5-b tiene una resistencia mucho menor pero tiende a derramar pequeñas cantidades de cloruro de potasio en la muestra. Antes de utilizarlo, se afloja y hace girar el collar de vidrio esmerilado, de forma que una gota o dos de disolución KCl fluya a través del agujero y moje la superficie esmerilada. De esta manera se establece mejor contacto eléctrico con la disolución del analito. El electrodo tipo camisa es útil para medidas en disoluciones no acuosas y en muestras pastosas, en sedimentos, en disoluciones viscosas y en suspensiones coloidales. (Douglas 1992)

4.3.2. Precauciones en la utilización de los electrodos de referencia.

En la utilización de los electrodos de referencia tales como los que se muestran en la figura 6, el nivel del líquido interno debería mantenerse siempre por encima del de la disolución de la muestra para impedir la contaminación de la disolución del electrodo y la obturación de la unión debido a la reacción de la disolución del analito con iones plata o mercurio (1) de la disolución interna, La obturaciones de la unión es probablemente la causa más frecuente del comportamiento errático de la celda en las medidas potenciométricas.

Si se mantiene el nivel (como se muestra en la figura 7) del líquido por encima de la disolución del analito, es inevitable que se contamine algo de la muestra, en mayor parte de los casos, la contaminación es tan leve que no tiene trascendencia. Sin embargo, en la determinación de iones tales como cloruro, potasio, plata y mercurios, se deben tomar con frecuencia precauciones para evitar esta fuente de error. Una manera de evitarla es interponer un segundo puente salino entre el analito y el electrodo de referencia; este



puede contener un electrolito que no interfiera, tal como nitrato de potasio o sulfato de sodio.



Figura 7. Electrodo de referencia sumergido en solución de KNO_3

4.3.3. Electrodo indicadores

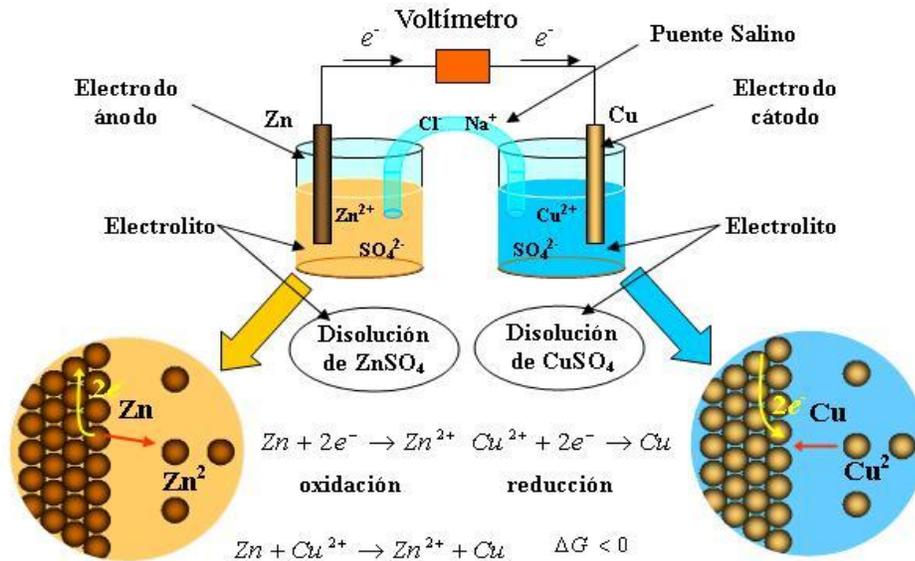
Los electrodos indicadores son capaces de participar en una reacción de oxidación o de reducción. Eligiendo adecuadamente los materiales, pueden obtenerse electrodos indicadores del cambio de la concentración de ciertos iones como Cl^- , Ag^+ , etc, que además permiten conocer los cambios de la relación entre concentraciones de la forma oxidada y reducida en las valoraciones redox. (Gilbert 1970)

Un electrodo indicador ideal responde de forma rápida y reproducible a los cambios de actividad del ion analito. Aunque ningún electrodo indicador es absolutamente específico en respuesta, actualmente se dispone de unos pocos que son marcadamente selectivos. Hay dos tipos de electrodos indicadores: metálicos y de membrana. (Douglas 1992)

- 1.- Los electrodos metálicos generan un potencial eléctrico en respuesta a una reacción redox que tiene lugar en una superficie metálica como se muestra en la figura 8.
- 2.- Los electrodos selectivos de iones no se basan en reacciones redox. A diferencia de los metálicos, estos electrodos generan un potencial eléctrico por migración selectiva de un ion determinado a través de una membrana.



Figura 8. Electrodo metálico Cu⁰



4.3.2.1. Electrodo indicadores metálicos.

La mayoría de los electrodos indicadores metálicos corrientes se construyen con platino, que es un metal inerte, es decir, que no participa en casi ninguna reacción química. Su misión simplemente es transmitir electrones de una especie presente en la disolución o hacia ella. El electrodo de oro es aun más inerte que el de platino. Se usan varios tipos de carbón como electrodos indicadores, porque la velocidad de muchas reacciones redox son rápidas en la superficie del carbón. El mejor modo como funciona un electrodo metálico es cuando su superficie es grande y limpia. (Harris 2001).

4.3.2.1.1. Electrodo de plata.

El electrodo de cloruro de plata puede utilizarse como electrodo de referencia o electrodo indicador. En este caso lo utilizamos como electrodo indicador.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Este electrodo consiste en un alambre de plata recubierto parcialmente por una ligera película de cloruro de plata: la concentración de ion cloruro (y la del ion plata) está fijada por la solubilidad del cloruro de plata. La semirreacción es:

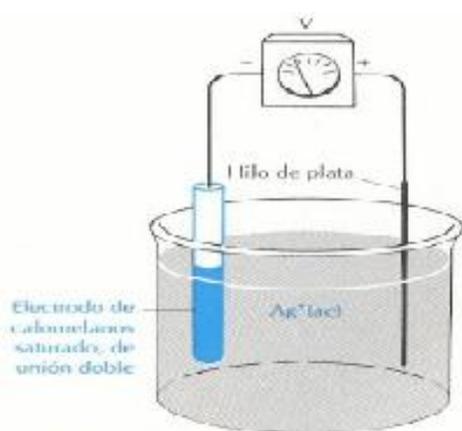
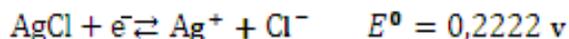


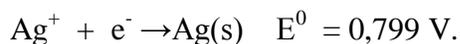
Figura 9 ■ Medida de la concentración de Ag^+ de una disolución mediante un electrodo de plata y un electrodo de calomelanos. El compartimiento exterior del electrodo está lleno de KNO_3 , de modo que no existe contacto directo entre la disolución de KCl del compartimiento interior y Ag^+ del vaso.

Se utiliza este electrodo como indicador en las valoraciones de precipitación de cloruro con el ion plata. (Gilbert 1970)

$$E = E^0 - 0,059 \log \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} = 0,2222 - 0,059 \log [Cl^-]$$

La figura 9 muestra cómo debe usarse un electrodo de plata junto con otro de calomelanos para medir concentración de Ag^+ . La reacción en electrodo de

plata es:



La reacción en la celda de referencia es:





ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Y el potencial de la semicelda esta fijo a 0.241 V, porque la celda de referencia está saturada en KCl. La ecuación de Nernst aplicada a toda la celda es, por tanto,

$$E = E_+ - E_- = \left\{ 0.799 - 0.05916 \log \left(\frac{1}{[Ag^+]} \right) \right\} - (0.241)$$

$$E = 0.558 + 0.05916 \log [Ag^+]$$

Es decir, el voltaje de la celda de la figura 9 da una medida directa de concentración de Ag^+ en un factor 10.

El electrodo de plata también es un electrodo de haluro, si hay en la disolución haluro de plata sólido.

Un hilo de plata recubierto de cloruro de plata da un potencial indicador de la actividad de los iones Cl^- en la disolución. La experiencia muestra que si introducimos un hilo de plata sin estar recubierto en una disolución de cloruro (figura 10), observamos los mismos fenómenos por que dicho hilo se recubre de una capa de cloruro de plata por oxidación en el aire. (Gastón 1980)



Figura 10. Hilo de plata como electrodo indicador

4.4. VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS

La potenciometría puede ser utilizada para seguir o determinar el punto final de una reacción de valoración (punto equivalente).

Una valoración potenciométrica comprende:

Una reacción de valoración. Ésta se realiza por la adición de cantidades conocidas de un reactivo, el cual se introduce mediante una bureta (volumetría) o se prepara por electrolisis (columbimetría). En los dos casos se produce una reacción química entre sustancias a valorar y el reactivo. También se puede reducir u oxidar directamente la sustancia a determinar por electrólisis.

Una o varias reacciones indicadoras. Estas son reacciones electroquímicas que se producen en los electrodos indicadores. Si las reacciones indicadoras hacen intervenir a la sustancias por valorar, al reactivo o a los productos de la reacción, el potencial medido varía en el curso de la valoración y el punto equivalente está indicado por un punto singular de la curva de $E=f(\text{cantidad de reactivo añadido})$



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

En las reacciones indicadoras, las cantidades de sustancias oxidadas o reducidas deber ser despreciables frente a las demás que intervienen en la reacción de valoración. (Gastón 1980).

El Potencial de un electrodo indicador adecuado se emplea con comodidad para establecer el punto de equivalencia de una valoración. Una valoración potenciométrica proporciona información diferente que la de una medida potenciométrica directa.

El punto final potenciométrico es ampliamente aplicable y proporciona datos inherentemente más exactos que el método correspondiente que utiliza indicadores. Es particularmente útil para la valoración de disoluciones coloreadas o turbias y para detectar la presencia de especies insospechadas en una disolución. Desafortunadamente, emplea más tiempo que una valoración que utilice indicador. (Douglas 1992)

4.4.1 Variaciones del potencial en el curso de las reacciones químicas.

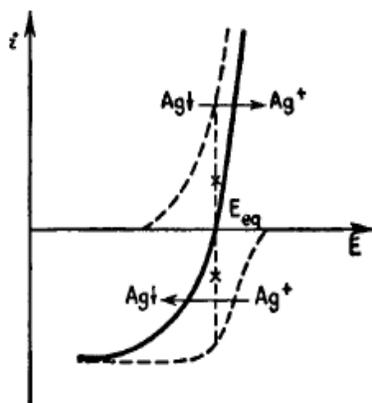


Figura 11.— Potencial de equilibrio del sistema $Ag \downarrow \rightarrow Ag^+$.

Se ha indicado como se desplazan las curvas de $i=f(E)$ en el curso de las reacciones. A intensidad constante i , las variaciones de potencial se obtiene por las intersecciones con estas curvas de una paralela al eje de los potenciales; si $i=0$, esta líneas es el eje de los potenciales mismo. Hemos visto además que el potencial viene expresado en función de una variación logarítmica de las concentraciones. El potencial varía poco a lo largo de una valoración y solamente hay un

cambio muy brusco en la proximidad del punto equivalente, donde le logaritmo de las concentraciones varía rápidamente. En general, lo que importa es poner en evidencia esta brusca variación del potencial. Las medidas deben hacerse sobre todo cerca del punto equivalente. Todo ello en el supuesto de que la reacción sea cuantitativa.



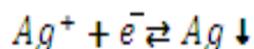
4.4.1. Diferentes tipos de valoraciones potenciométricas

- Potenciometría a intensidad nula,
- Un electrodo indicador y un electrodo de referencia,
- Dos electrodos indicadores de naturalezas diferentes
- Potenciometría a intensidad constante, no nula,
- Un electrodo indicador y un electrodo de referencia;
- Dos electrodos indicadores, en general de la misma naturaleza
- Valoraciones potenciométricas a intensidad nula con un solo electrodo indicador.
- Supongamos que introducimos en la solución un electrodo indicador y que se determina su potencial frente a un electrodo de referencia a intensidad nula o prácticamente nula. (Gastón 1980)

Reacciones de precipitación. Valoración de sales de plata. Electrodo indicador de plata. La reacción de valoración es:



Donde X⁻ puede ser Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, etc. La reacción indicadora es:



Hemos visto que cuando un electrodo de plata se sumerge en una solución de iones Ag⁺, se mide el potencial de equilibrio:



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

$$E_{eq} = 0.80 V + 0.058 \log[Ag^+]$$

Siendo C_0 la concentración inicial de los iones Ag^+ a valorar y $x C_0$ la concentración de los iones X^- añadidos, la ecuación anterior se puede expresar:

$$E_{eq} = 0.80 V + 0.058 \log C_0(1 - x)$$

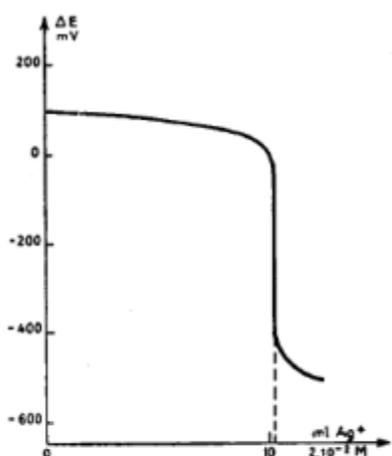


Figura 12.

Reacción: $X^- + Ag^+ \rightarrow AgX \downarrow$.
Electrodo de plata.

Vemos en la figura 12 pues, que el potencial varía bruscamente cuando $x=1$, es decir, el punto equivalencia,

Se puede utilizar esta misma reacción de valoración para determinar los iones X^- de la disolución. La reacción indicadora antes del punto equivalente es:



La experiencia muestra que el electrodo de plata se recubre de AgX desde el comienzo de la valoración, por lo que el potencial es en realidad:

$$E_{eq} = 0.80 V + 0.058 \log s - 0.058 \log C_0(1 - x)$$

Siendo C_0 la concentración inicial de X^- , $x C_0$ la de Ag^+ añadida y s el producto de solubilidad $[Ag^+][X^-] = s$



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

La figura 13 representa las curvas de $E=f(x)$ para $[Cl^-]=0.1$, $[I^-]=0.1$ y su mezcla. Por consiguiente, se puede valorar potenciométricamente dicha mezcla de iones, determinando por separado el punto equivalente de cada una de las reacciones. Después del punto equivalente, la única reacción indicadora es $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \downarrow$, porque solamente existen iones Ag^+ en la disolución. (Gastón 1980)

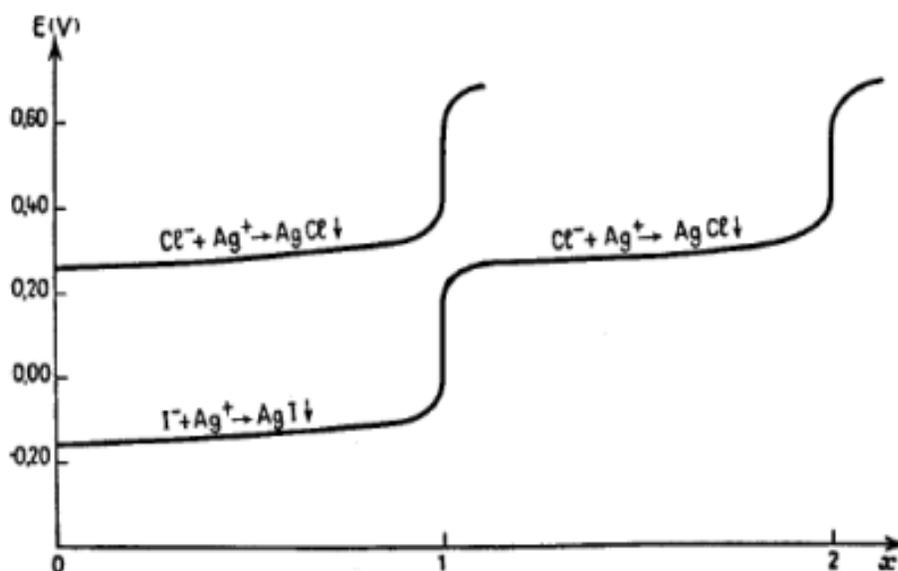


Figura 13. Reacciones: $I^- + Ag^+ \rightarrow AgI \downarrow$ y $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl \downarrow$. Electrodo de plata.

4.4.2. Instrumentación para medir los potenciales de celda en las valoraciones potenciométricas.

Una consideración fundamental en el diseño de un instrumento para medir potenciales de celda es que su resistencia debe ser grande con respecto a la celda. Si no lo es, se



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

producirían errores significativos como consecuencia de la caída de IR en la celda. (Douglas 1992)

Montaje Eléctrico.

Potenciometría a intensidad nula. La diferencia de potencial se mide con un milivoltímetro. La resistencia equivalente del aparato es muy grande ($> 10^{13} \Omega$) y la intensidad existente en el circuito de medida es prácticamente nula. Ver figura 14-a

Potenciometría a intensidad constante. La medida de la diferencia de potencial entre los dos electrodos, a través de los cuales pasa una corriente de intensidad determinada, se efectúa igual que el caso anterior. Ve figura 14-b

La intensidad se mantiene constante cualesquiera que sean los fenómenos de la celda de electrolisis, y se obtiene gracias a una fuente de tensión bastante elevada y constante (pila P fuente de alimentación estabilizada) y una gran resistencia en serie con la celda).

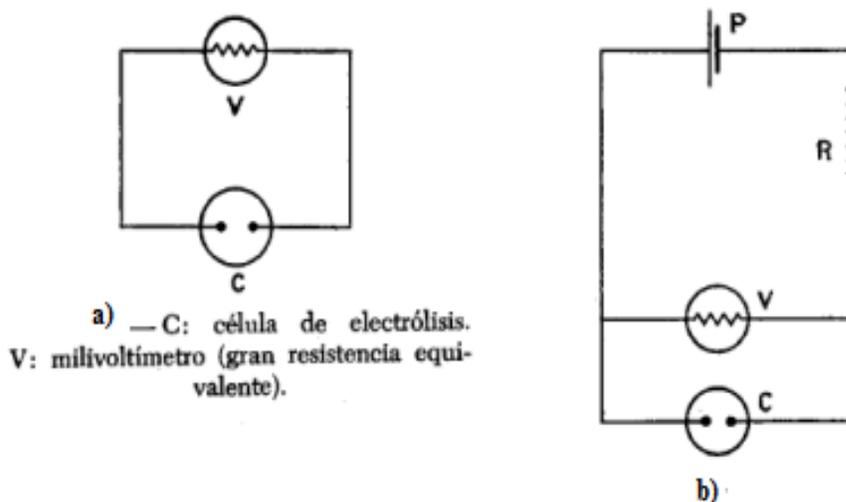


Figura 14. Potenciometría: a) intensidad nula, b) intensidad constante

Una variación del 5% sobre el valor de la intensidad aplicada en una valoración no presenta una influencia apreciable en curva potenciométrica.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

En todo circuito (figura 14), se tiene que $V - \Delta E - Ri = 0$, siendo V la tensión de la fuente eléctrica, ΔE la diferencia de potencial entre los electrodos, R la resistencia total del circuito e i la intensidad de corriente; luego:

$$i = \frac{V - \Delta E}{R}$$

Si ΔE varía solo en unos 500 mV durante toda la valoración, es suficiente disponer de una tensión $V = 10V$, para que i sea constante en $\pm 5\%$. Con una resistencia de 10Ω , se consigue una intensidad del orden de $1 \mu A$. (Gastón 1980).

4.4.3 Potenciómetro

Un potenciómetro es un resistor cuyo valor de resistencia es variable, se utiliza para controlar la intensidad de corriente que fluye por un circuito si este se conecta en paralelo, o la diferencia de potencial si se conecta en serie. Son unas resistencias especiales que están formadas por una parte fija con la resistencia y una móvil en contacto con la misma que, al desplazarse, hace variar la resistencia entre tomas. Consiguen variar la resistencia que ofrecen en función de un mayor o menor giro manual de su parte móvil.



Figura 15. Potenciómetro como resistor

En función del modo de regulación:

Potenciómetros lineales. La resistencia es proporcional al ángulo de giro.

Logarítmicos. La resistencia depende logarítmicamente del ángulo de giro.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Sinusoidales. La resistencia es proporcional al seno del ángulo de giro. Dos potenciómetros sinusoidales solidarios y girados de 90° proporcionan el seno y coseno del ángulo de giro. Pueden tener topes de fin de carrera o no.

Algorítmicos. En los potenciómetros impresos la ley de resistencia se consigue variando la anchura de la pista resistiva, mientras que en los bobinados se ajusta la curva a tramos, con hilos de distinto grosor.

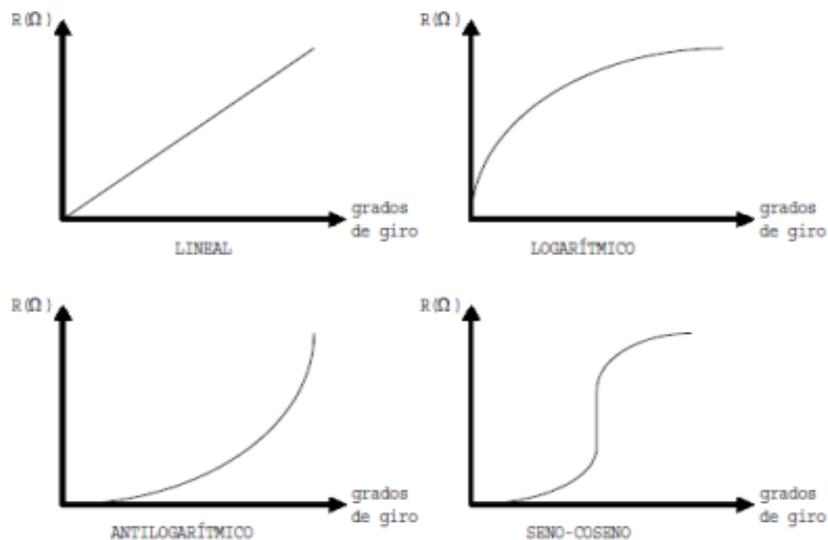


Figura 16. Modo de regulación de un potenciómetro.

En función del modo de fabricación;

Existen dos tipos de potenciómetros:

Potenciómetro impreso, realizado con una pista de carbón o de cermet sobre un soporte duro como papel baquelizado, fibra, alúmina. Etc. La pista tiene sendos contactos en sus extremos y un cursor conectado a un patín que se desliza por la pista resistiva.

Potenciómetros bobinados. Consiste en un arrollamiento toroidal de un hilo resistivo con un cursor que mueve un patín sobre el mismo.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Tipos de conexión

Los potenciómetros y reóstatos pueden conectarse de dos formas diferentes:

Conexión en serie (reostática)

Se conecta el cursor y un extremo al circuito, de este modo la resistencia queda en serie con el circuito.

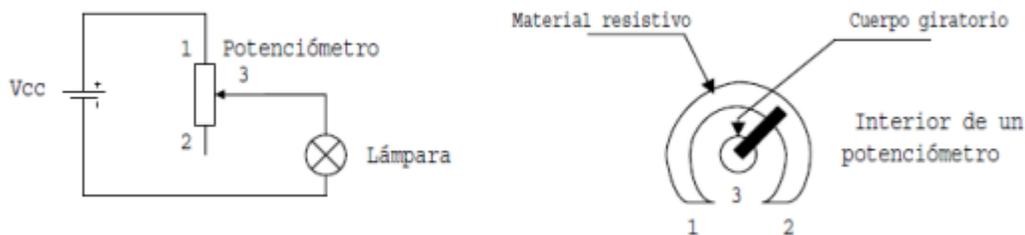


Figura 17. Conexión en serie de un potenciómetro.

En la figura 17 se puede observar cómo funciona un potenciómetro en base a tomar mayor o menos parte del material resistivo con el cuerpo giratorio: cuanto más longitud de material resistivo se tome entre el común (3) y cualquiera de los otros dos terminales (1 o 2) mayor sea el valor de resistencia obtenido

Conexión en paralelo

Los dos extremos del generador se unen a los dos del potenciómetro. Se dispone entonces de una d.d.p variable. La intensidad que recorre el circuito no es la misma que la que recorre el potenciómetro. Este montaje se le llama divisor de tensión (véase figura 18).

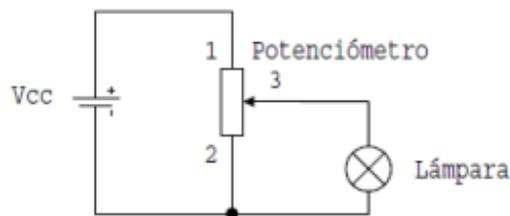


Figura 18. Conexión en paralelo de un potenciómetro.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

A continuación se refleja la forma en la que los potenciómetros se colocan en las carátulas de los equipo (mandos para volúmenes, balances, etc.). (Fundación San Valero)

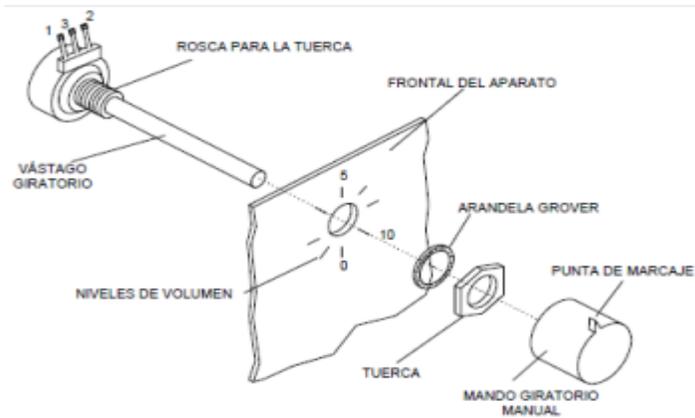


Figura 19. Colocación de un potenciómetro en la carátula de un equipo.

Tipos:

Según su aplicación se distinguen varios tipos;

Potenciómetros de mando. Son adecuados para uso como elemento de control en los aparatos electrónicos. El usuario acciona sobre ellos para variar los parámetros normales de funcionamiento. Por ejemplo, el volumen de un radio.

Potenciómetros de ajuste. Controlan parámetros preajustados, normalmente en fábrica, que el usuario no suele tener que retocar, por lo que no suelen ser accesibles desde el exterior. Existen tanto encapsulados de ajuste vertical, cuyo eje de giro es vertical, y potenciómetros de ajuste horizontal, con el eje de giro paralelo al circuito.

Potenciómetros Digitales:

Se llama potenciómetro digital a un circuito integrado cuyo funcionamiento simula el de un potenciómetro. Se componen de un divisor resistivo de $n+1$ resistencias, con su n puntos intermedios conectados a un multiplexor analógico que selecciona la salida. Se manejan a través de una interfaz serie (I2C, Microwire, o similar)



5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO PARA LA ELABORACIÓN Y PRUEBA DEL ELECTRODO.

- 1 bureta graduada de 5 mL Pyrex. Tolerancia ± 0.01 mL.
- 2 potenciómetros marca Oakton modelo RS 232.
- 1 alambre de plata calibre 30
- 1 electrodo de calomel Corning. (electrodo de referencia).
- 1 electrodo de plata marca Instrulab (electrodo indicador).
- 1 soporte universal completo.
- 1 agitador magnético.
- 1 barra magnética (5*2mm).
- 1 alambre de cobre calibre 10.
- 5 vasos precipitados de 50 mL marca Kimax o Pyrex.
- 4 copas tequileras.
- 3 pipetas vol. 1mL, 3mL, 5mL
- 1 caudín tipo pistola.
- 1 cable coaxial.
- 1 cinta de aislar.
- 1 pinzas de punta Tulumex 203-6 klein.
- 2 tubos de vidrio diámetro 4mm y 5cm de altura.
- 1 puente salino de nitrato de potasio.
- Silicón.



5.2 REACTIVOS ANALÍTICOS.

1. Cloruro de potasio (KCl). Reactivo J.T Baker ACS.

PM= 74.557 mol/g

Pureza= 99.7%

2. Bromuro de potasio (KBr). Productos Químicos Monterrey.

PM= 74.557 mol/g

Pureza= 99.4%

3. Nitrato de plata (AgNO_3). Merck

PM= 169.87 mol/g

Pureza= 99.8%

4. Ácido clorhídrico. Reactivo J.T Baker ACS.

PM= 36.46 mol/g

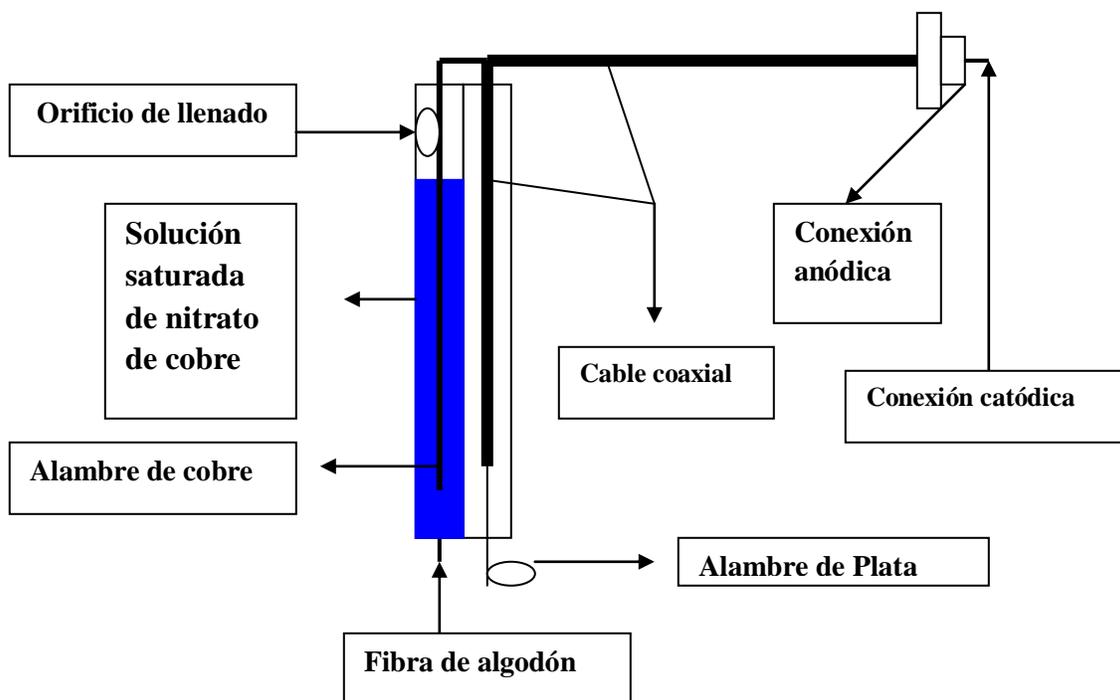
Concentración= 0.1N.



5.3 ELABORACION DEL ELECTRODO COMBINADO.

2 centímetros de un alambre de plata calibre 30 es soldado al alambre interno de un cable coaxial, e introducido a un tubo de 4 milímetros de diámetro y 5 centímetros de altura, el cual es sellado en su parte inferior y superior con silicón, a un segundo tubo de las mismas características que el anterior se le introduce un alambre de cobre del mismo calibre que el de plata y de 6 centímetros de altura, el cual es soldado al alambre de la cubierta del cable coaxial, este segundo tubo se llena de nitrato de cobre, haciendo uso de una perforación lateral del tubo, en la parte superior de 0.5 centímetros de diámetro, también se sella con silicón. En la parte inferior se le coloca una fibra de algodón para permitir el contacto eléctrico. Los dos tubos se pegan uno al otro tal como se muestre en la figura 20.

Figura 20. Partes que conforman el electrodo elaborado





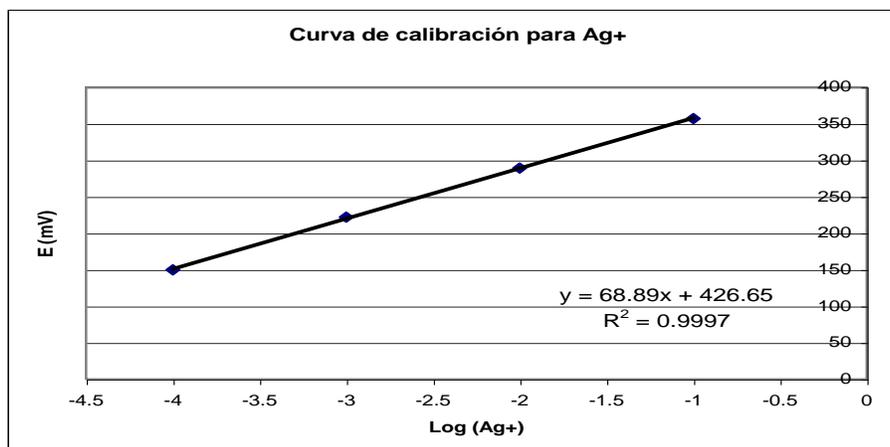
5.4 PRUEBA DEL FUNCIONAMIENTO DEL ELECTRODO ELABORADO MEDIANTE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN.

Ya elaborado el electrodo, se hacen mediciones de potencial de equilibrio por triplicado con un potenciómetro Oakton modelo 35614-80 de cuatro soluciones de nitrato de plata, reactivo analítico MERCK de concentraciones ($10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$) molares, colocando 10 mL de las soluciones preparadas en vasos de 50 mL, manteniendo una agitación constante y similar. Se procede a trazar una curva de calibración, con los datos experimentales se elaboró la tabla 1 y su correspondiente grafica (grafica 1) en el programa de hoja de cálculo de Microsoft Office Excel 2007.

TABLA1. Valores obtenidos de las correspondientes mediciones de los potenciales con el electrodo elaborado.

$\log [Ag^+]$	E_1	E_2	E_3	$E_{promedio}$
-1	360	353	358	357
-2	291	288	288	289
-3	227	219	220	222
-4	152.9	143.4	152.8	149.7

GRÁFICA 1. Curva de calibración de los potenciales promedio, medidos con el electrodo elaborado.





5.5 COMPARACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DEL ELECTRODO ELABORADO, CONTRA EL ELECTRODO CONVENCIONAL EN VALORACIONES DE CLORUROS Y BROMUROS.

5.5.1 Valoración de cloruros.

De manera simultánea, con el electrodo combinado elaborado, y el electrodo convencional se procedió a titular 10 veces, una alícuota de 3 mL de cloruro de potasio 10^{-2} M con nitrato de plata estandarizado 10^{-2} M, como se muestra en la figura 21. Con los datos obtenidos se elabora la tabla 2 y grafica 2 (electrodo comercial) y la tabla 3 y con su correspondiente grafica 3 (electrodo elaborado).

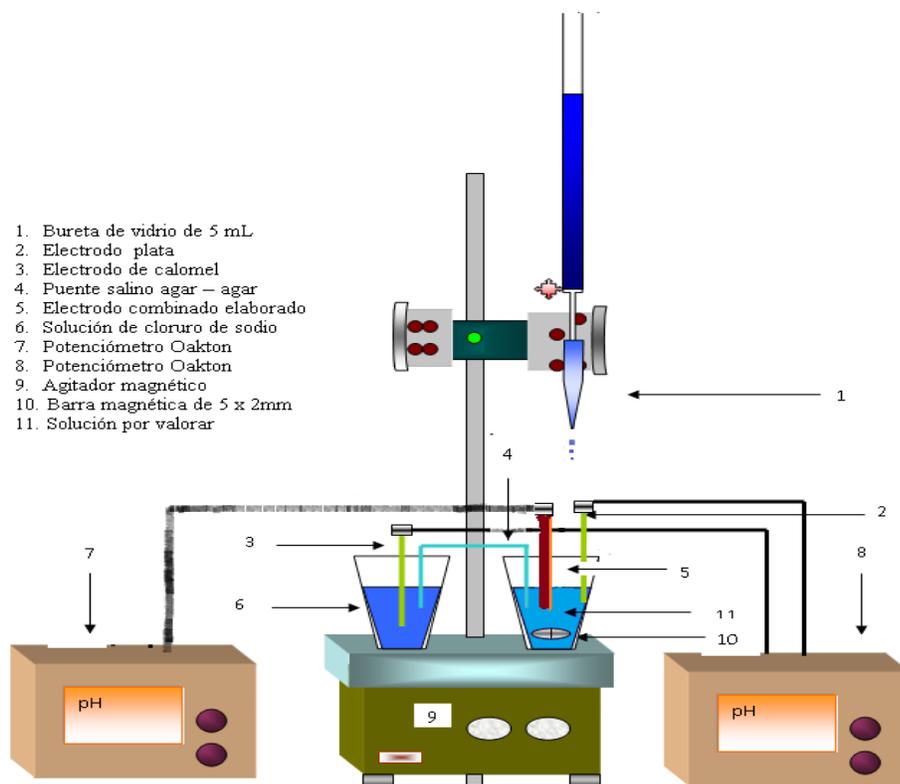


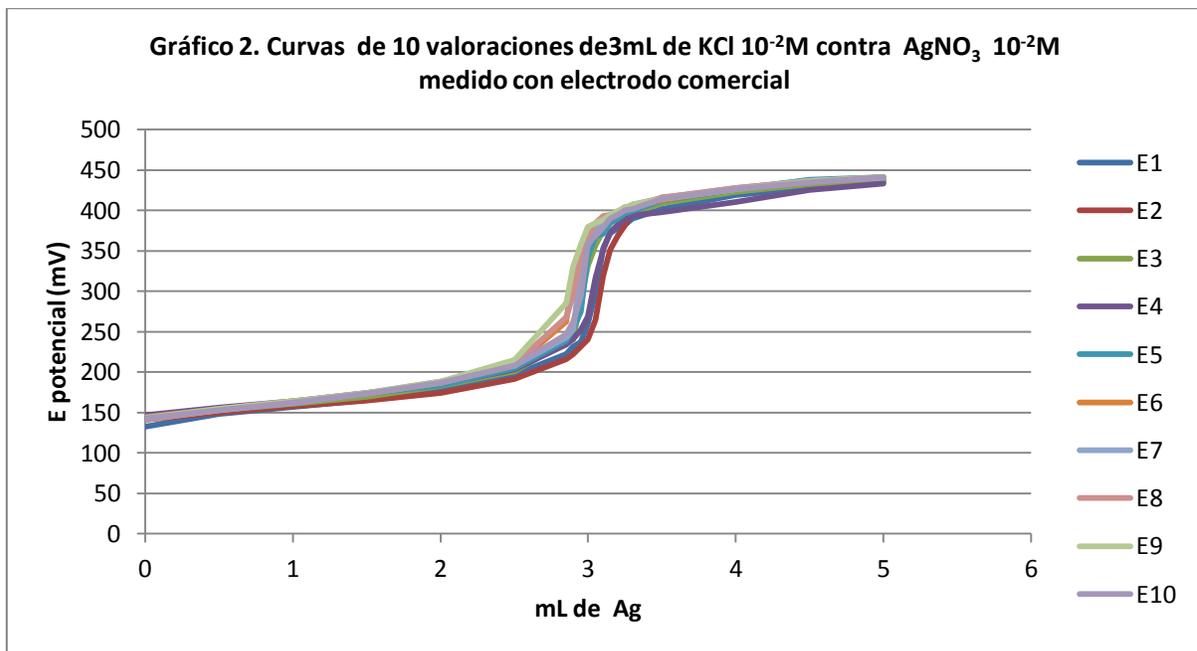
Figura 21. Montaje experimental de la valoración simultánea con ambos electrodos el convencional y elaborado.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Tabla 2. Valores de las mediciones potenciométricas de 3mL de KCl 10^{-2} M contra $AgNO_3$ 10^{-2} M medido con electrodo comercial

ELECTRODO COMERCIAL Cl VS Ag											
mL de Ag	E1(mV)	E2(mV)	E3(mV)	E4(mV)	E5(mV)	E6(mV)	E7(mV)	E8(mV)	E9(mV)	E10(mV)	E promedio
0	132.4	141.2	141.2	147	143.5	144.3	142.3	141	143.8	142.7	141.94
0.5	148.4	149.9	152.9	156.3	153.3	154.8	152.6	153	154.5	153.3	152.9
1	156.6	157.7	160.8	163.9	163	164	161.6	163	163.7	162.6	161.69
1.5	165.9	164.9	169.7	174.3	173.8	173.1	173.4	174	174.3	173.2	171.66
2	178.8	173.9	183	184.2	183.5	187.2	187	188.3	188.6	187.1	184.16
2.5	196.8	191.8	201	203	205	208	208	210	215	208	204.66
2.85	222	216	238	234	239	262.7	243	268	285	247	245.47
2.9	232	222	240	241	253	323	253	295	331	262	265.2
2.95	237	232	290	252	275	353	326	346.2	358	294	296.32
3	260	240	332	269	343	365	357	368	380	359	327.3
3.05	298	265	357	317	368	381	372	384	384	369	349.5
3.1	353	319	375	351	371	388	387	393	388	379	370.4
3.15	372	351	385	373	384	394	393	395	395	390	383.2
3.2	378	369	389	382	390	397	396	398	399	395	389.3
3.25	382	381	393	389	396	400	402	404	403	400	395
3.3	390	398	397	394	399	404	407	405	407	402	400.3
3.5	402	416	409	398	412	413	415	416	414	414	410.9
4	419	426	423	410	426	427	428	428	426	426	423.9
4.5	428	434	432	425	438	435	436	436	436	435	433.5
5	435	438	436	433	441	441	440	441	441	441	438.7

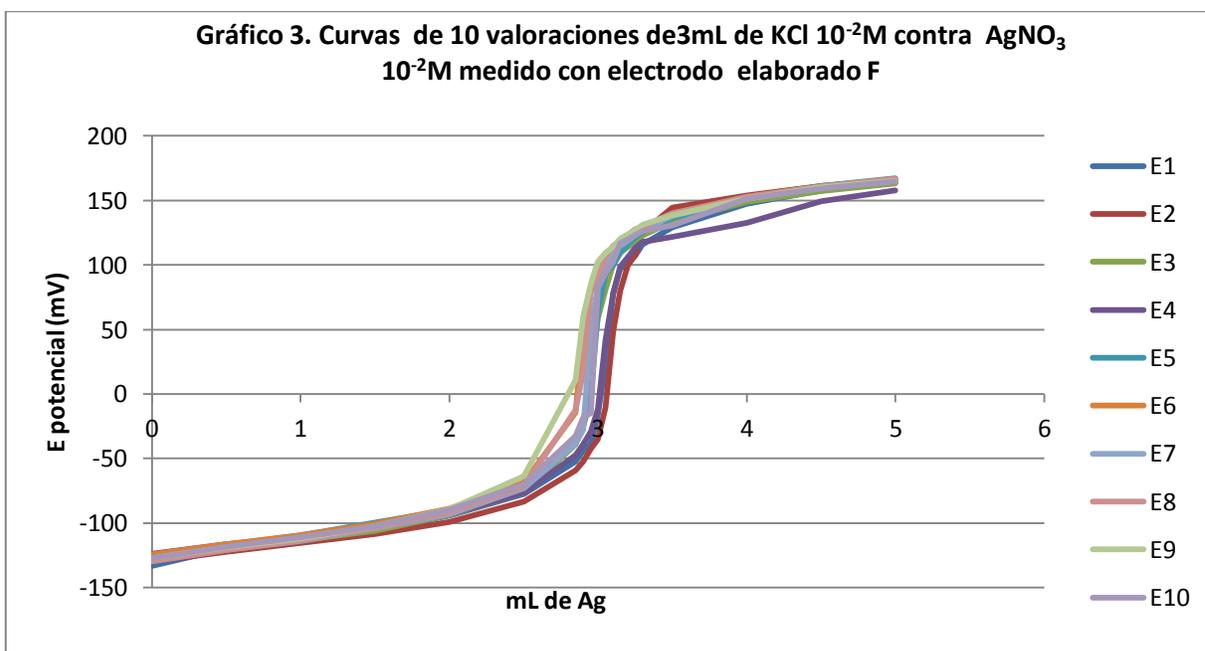




ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Tabla 3. Valores de las mediciones potenciométricas de 3mL de KCl 10^{-2} M contra $AgNO_3$ 10^{-2} M medido con electrodo elaborado F.

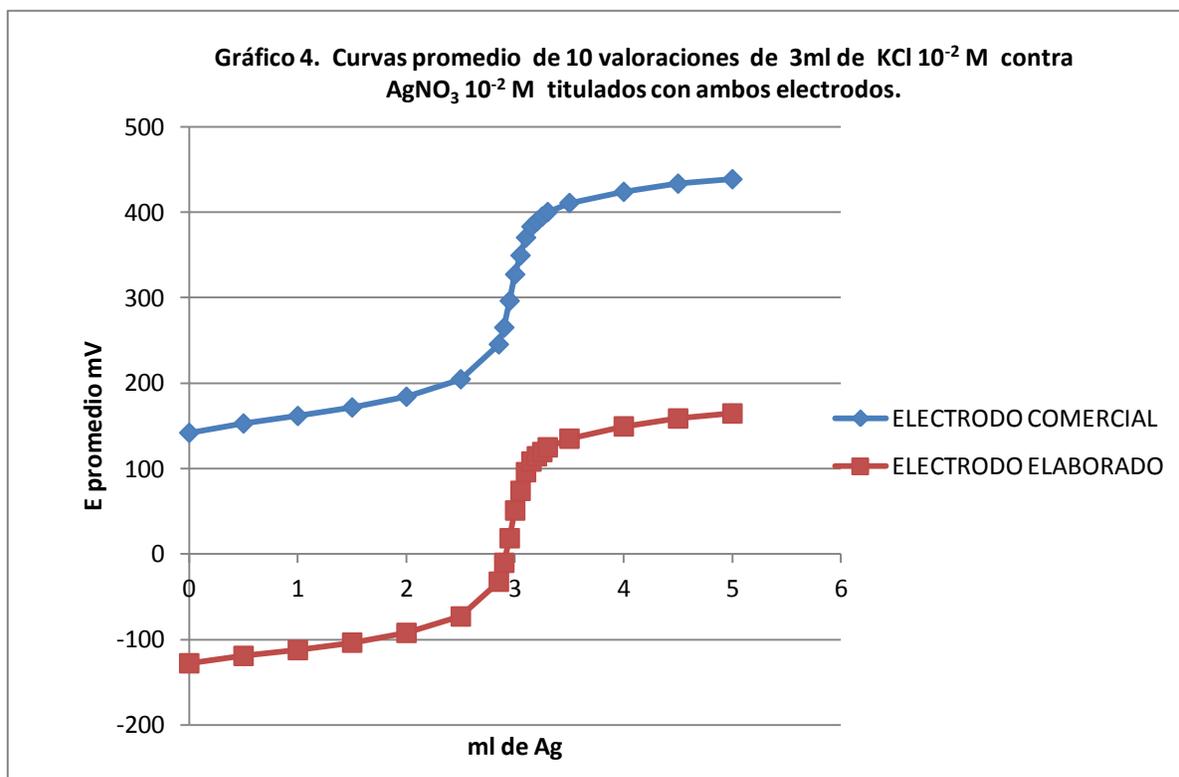
ELECTRODO ELABORADO F CI VS Ag											
mL de Ag	E1(mV)	E2(mV)	E3(mV)	E4(mV)	E5(mV)	E6(mV)	E7(mV)	E8(mV)	E9(mV)	E10(mV)	E promedio
0	-133	-129.4	-128.7	-123.5	-124.6	-124.3	-129.8	-129.3	-127.3	-127	-127.69
0.5	-119.7	-122.3	-120.4	-116.4	-116.9	-116.3	-120.7	-120.7	-118.8	-118.3	-119.05
1	-113.5	-115.5	-113.5	-111.5	-109.3	-109.3	-113.8	-113.4	-111.7	-110.7	-112.22
1.5	-105.2	-108.5	-105.9	-103.6	-99.5	-100.5	-103.9	-103.5	-102.7	-102.3	-103.56
2	-94.1	-99.1	-93.8	-93	-89.7	-88.6	-92.9	-91.4	-89	-89.8	-92.14
2.5	-77.3	-83.4	-76.6	-76.2	-69.5	-68.7	-72.9	-71.2	-63.5	-70.1	-72.94
2.85	-52.2	-59.2	-38.8	-47.2	-38.2	-14.2	-38.6	-12.3	10.9	-32.6	-32.24
2.9	-43.7	-52	-22.2	-39.1	-25.1	49.5	-27.5	17.1	60	-18.4	-10.14
2.95	-38.2	-42.4	15.9	-29.1	-2.2	79.2	51.4	81.2	85.1	-14.7	18.62
3	-15.6	-35	58.9	-11.7	63.8	90	83.3	92.5	102.4	82.2	51.08
3.05	22.9	-10.3	80.9	42	93.3	105.3	97.4	106	109.4	93.7	74.06
3.1	78.3	48.1	100.5	77.6	99.7	113.6	110.6	114.6	113.7	102.3	95.9
3.15	97.3	79.9	109.5	98.8	109.3	119.1	114.6	118.2	120.1	116.9	108.37
3.2	101.2	99.4	114	105.8	116	122.9	119	123.3	123.5	119.9	114.5
3.25	107.3	108.1	117.9	113.5	121.1	126	123.4	127.6	126.7	123.2	119.48
3.3	115.7	125	122.8	117.7	125.4	129.8	126.5	129.8	130.9	126.1	124.97
3.5	128.9	144.3	133.8	121.5	136.4	138.6	137.9	140.1	138.5	130.7	135.07
4	147.6	154	148.6	132.7	151.9	153	151.5	152.8	151.4	151.4	149.49
4.5	157.6	161	157.3	149.4	161.1	160.7	160	160.7	160.2	159.1	158.71
5	163.5	165.7	163.3	157.5	167.3	166.6	165.7	166.4	165.3	164.8	164.61





ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

En la GRÁFICA 4, se presentan las dos curvas promedio (método comercial y propuesto)



5.5.2 Valoración de bromuros.

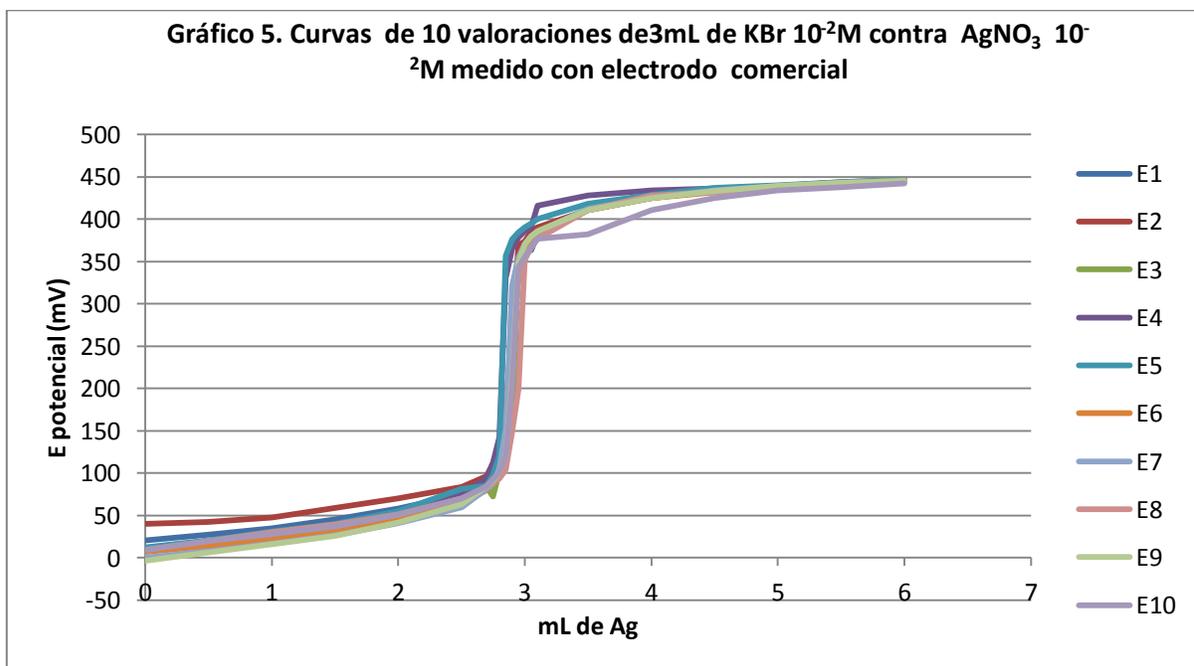
Se repite el experimento descrito en 5.5.1 sustituyendo el $\text{KCl } 10^{-2} \text{ M}$ por $\text{KBr } 10^{-2} \text{ M}$. Con los datos obtenidos se elabora la tabla 4 y grafica 5 (electrodo comercial), la tabla 5 y correspondiente grafica 6 (electrodo elaborado).



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Tabla 4. Valores de las mediciones potenciométricas de 3mL de KBr 10^{-2} M contra AgNO_3 10^{-2} M medido con electrodo comercial.

ELECTRODO COMERCIAL Br VS Ag											
mL de Ag	E1(mV)	E2(mV)	E3(mV)	E4(mV)	E5(mV)	E6(mV)	E7(mV)	E8(mV)	E9(mV)	E10(mV)	E promedio
0	20.6	40	9.2	10.7	11.8	6.5	0	9.4	-3.6	8.9	11.35
0.5	27.5	42.5	19.1	19.3	20.6	13.4	7.9	19.7	6.1	19.5	19.56
1	34.7	47.5	27.4	28.4	31	22	16.3	29.9	15.8	28.1	28.11
1.5	45.1	58.5	36.7	38.7	40.3	31.4	26.5	38.9	25.9	36.9	37.89
2	58.1	69.8	49.3	52	55.2	44.6	40.5	51.1	41.4	50.8	51.28
2.5	74.4	83.2	69.3	73.7	81.3	63.8	59.7	70	63.2	69.8	70.84
2.7	86.2	96.3	83.5	94.2	85.2	79.6	81	83.2	84.3	84.6	85.81
2.75	95.4	111.6	72.3	112.5	97.9	87.2	87	88.8	91.2	92.6	93.65
2.8	109	128.8	101.5	142.5	120.2	96	105.1	93.6	101.1	100.8	109.86
2.85	130.4	180	120.2	330	356.4	116.1	151.7	104	118.9	118.9	172.66
2.9	202	266	152.9	365	376	260	321	148.2	213	204	250.81
2.95	349	369	349	378	384	328	355	198.9	348	343	340.19
3	362	374	361	386	390	352	371	353	370	355	367.4
3.05	363	386	375	390	395	370	380	366	380	367	377.2
3.1	382	390	383	416	400	381	385	377	386	377	387.7
3.5	411	411	412	428	418	411	412	411	411	382	410.7
4	426	425	425	434	429	425	426	428	425	411	425.4
4.5	433	434	433	436	437	432	434	432	433	425	432.9
5	438	439	438	439	440	438	439	438	439	434	438.2
5.5	442	444	442	442	444	442	443	442	443	438	442.2
6	446	446	446	446	447	446	445	444	445	442	445.3

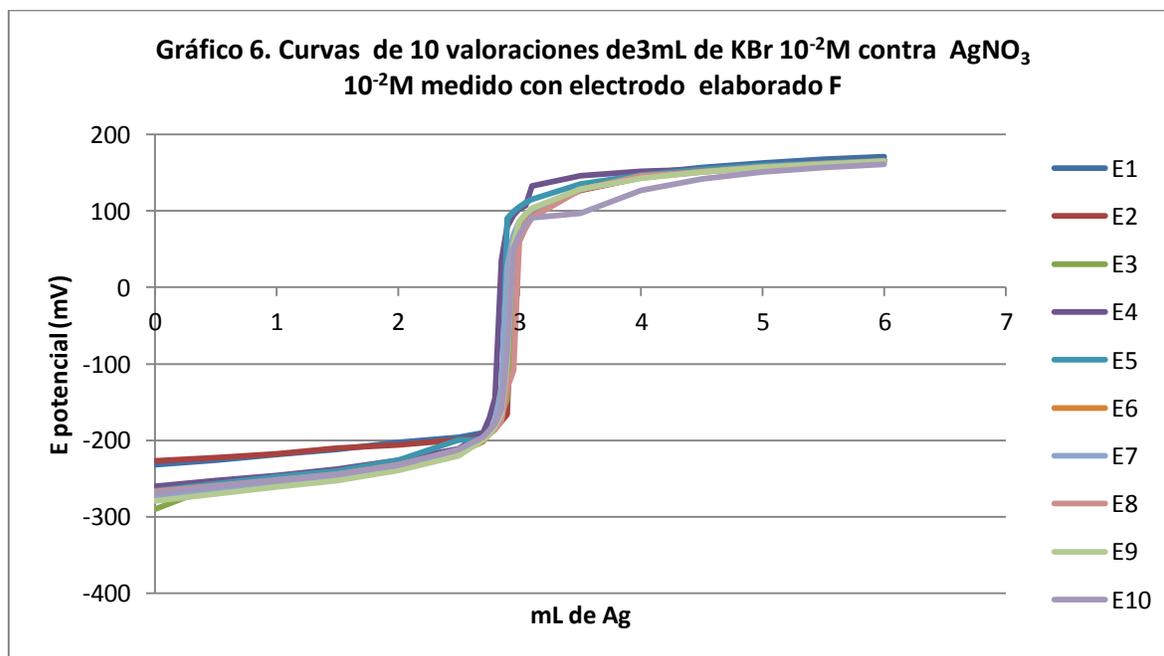




ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Tabla 5. Valores de las mediciones potenciométricas de 3mL de KBr 10^{-2} M contra $AgNO_3$ 10^{-2} M medido con electrodo elaborado F.

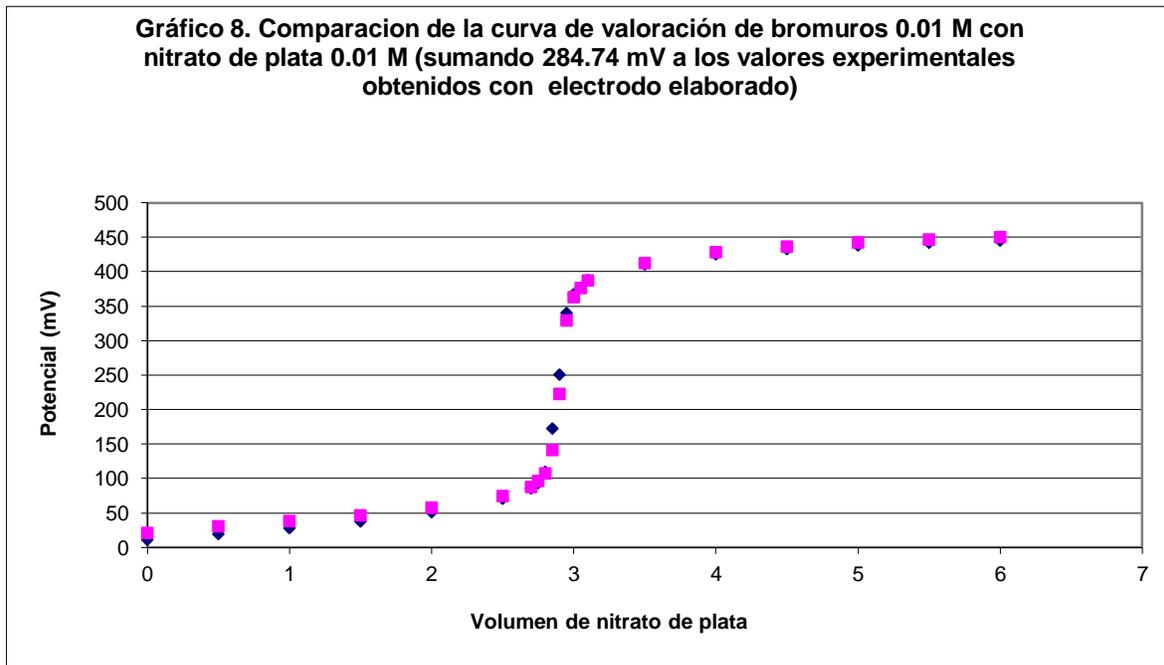
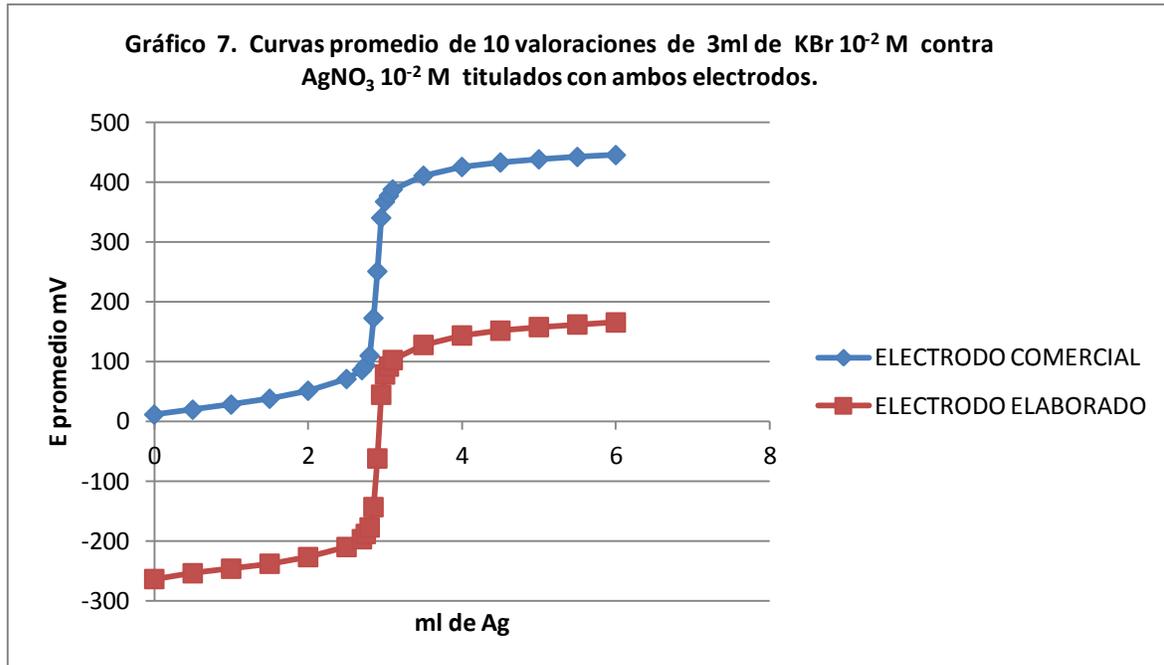
ELECTRODO ELABORADO F Br VS Ag											
mL de Ag	E1(mV)	E2(mV)	E3(mV)	E4(mV)	E5(mV)	E6(mV)	E7(mV)	E8(mV)	E9(mV)	E10(mV)	E promedio
0	-232	-227	-290	-260	-266	-271	-275	-267	-279	-269	-263.6
0.5	-226	-223	-259	-253	-257	-265	-267	-259	-270	-260	-253.9
1	-219	-218	-251	-246	-248	-257	-259	-252	-261	-252	-246.3
1.5	-212	-210	-241	-238	-240	-249	-249	-244	-253	-244	-238
2	-203	-206	-232	-226	-226	-236	-236	-232	-239	-233	-226.9
2.5	-196.2	-199.8	-215	-211	-199.3	-216	-218	-213	-220	-212	-210.03
2.7	-190.7	-195.3	-202	-190.7	-199.8	-201	-196.5	-198	-199.3	-196	-196.93
2.75	-185.7	-190.2	-189.3	-171.3	-192.3	-192.2	-190	-191.9	-192.4	-187.1	-188.24
2.8	-177.2	-184.8	-181.1	-144.4	-182.1	-183.3	-173.5	-186.2	-182.1	-178.3	-177.3
2.85	-163.2	-175	-165.1	34.9	-170.6	-164	-130.9	-174.5	-165.2	-159.4	-143.3
2.9	-125.5	-166.1	-146.5	79.8	90.3	-58.9	27	-132.1	-100.4	-87	-61.94
2.95	40	54	51.7	94.8	99	37.8	69.3	-109.1	56.9	51.3	44.57
3	62	74.5	71.9	103	105.6	67.8	85.8	59.3	85.8	68.8	78.45
3.05	80.1	94.2	88.7	106.9	111	84.9	95.1	77.4	96.4	82.4	91.71
3.1	95	98.6	98.8	133.1	115.4	97.5	101.8	91.3	103.4	91.3	102.62
3.5	131	126.8	128.9	146.3	134.9	128.5	128.9	127.8	128.7	96.8	127.86
4	148.3	143.3	143.3	152.1	146.8	143.5	143.2	146.3	142.6	127.3	143.67
4.5	157	152.3	151.8	154.3	154.5	151.8	151.4	151.1	150.7	142.1	151.7
5	163	158.2	157.6	158.8	159.5	157.8	157.4	156.9	156.7	151.2	157.71
5.5	167.5	162.6	161.7	162.8	163.1	161.7	161.5	161.1	161.1	156.9	162
6	171	166.1	165	166.1	166.1	165	165.5	164.5	164.8	160.9	165.5





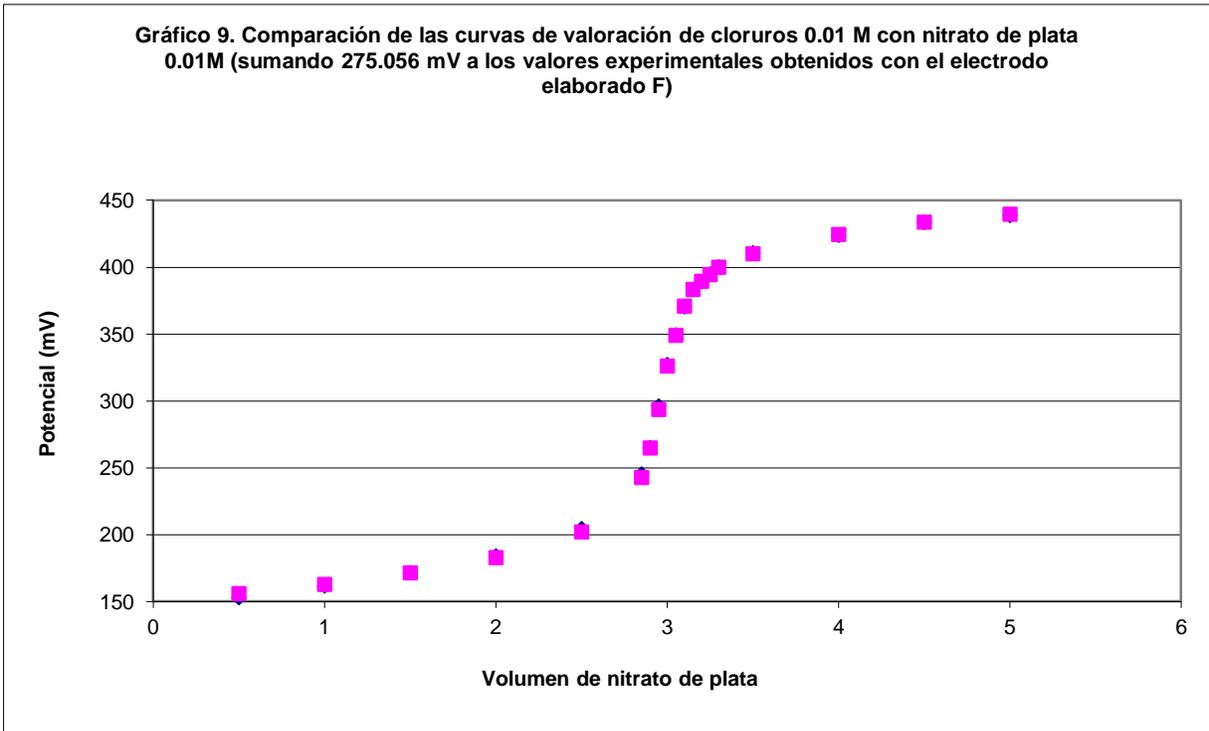
ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

En la grafica 7, se presentan las dos curvas promedio (método comercial y propuesto).





ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.



Las gráficas 8 y 9 nos muestran las curvas superpuestas de las curvas de los gráficos 4 y 7.

6. CÁLCULO DE LA t DE STUDENT PARA COMPARAR AMBOS METODOS.

Para comparar los resultados de dos pruebas a fin de saber si son iguales o diferentes se requiere de una prueba estadística utilizando la t de Student y la desviación estándar de la población para cada método que es esencialmente la misma.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Tabla 6. Datos de volúmenes de punto de equivalencia obtenidos con la primera derivada de las valoraciones de 3mL de $KCl\ 10^{-2}M$ contra $AgNO_3\ 10^{-2}M$ medido con electrodo comercial y elaborado F.

MUESTRAS	ELECTRODO ELABORADO	ELECTRODO COMERCIAL
	VPE	VPE
	X_1	X_2
1	3.075	3.075
2	3.075	3.075
3	2.975	2.975
4	3.025	3.025
5	2.975	2.975
6	2.875	2.875
7	2.925	2.925
8	2.925	2.925
9	2.875	2.925
10	2.975	2.975

Tabla 7. Datos de volúmenes de punto de equivalencia obtenidos con la primera derivada de las valoraciones de 3mL de $KBr\ 10^{-2}M$ contra $AgNO_3\ 10^{-2}M$ medido con electrodo comercial y elaborado F.

MUESTRAS	ELECTRODO ELABORADO	ELECTRODO COMERCIAL
	VPE	VPE
	X_1	X_2
1	2.925	2.925
2	2.925	2.925
3	2.925	2.925
4	2.825	2.825
5	2.875	2.825
6	2.875	2.825
7	2.875	2.825
8	2.975	2.975
9	2.925	2.925
10	2.925	2.925



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Comparación de Mediciones Repetidas.

Para los dos conjuntos de datos se calcula un valor de t mediante la fórmula:

$$t_{\text{calculada}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{\text{calculada}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$S_{\text{calculada}} = \sqrt{\frac{x_1^2(n_1 - 1) + x_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Entonces:

Tabla 7. Valores determinados con la ecuación de t de Student

Valoración	S _{combinada}	t _{calculada}
Cl vs Ag	0.069622	0.23285016
Br vs Ag	0.09450162	1.04702979

El número de grados de libertad del estadístico t, cuando se asumen varianzas iguales, g_1 es igual a $(n_1 + n_2 - 2)$, cuando las varianzas no son iguales hay que calcularlo de otras formas.

$$n_1 + n_2 - 2 = \text{grados libertad}$$

$$10 + 10 - 2 = 18$$



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Tabla 8. Comparación entre t calculada y t de tablas.

Valoración	S _{combinada}	t _{calculada}	t _{tablas(95%)}
Cl vs Ag	0.069622	0.23285016	2.1
Br vs Ag	0.09450162	1.04702979	2.1

Entonces si la $t_{tablas(95\%)} \geq t_{calculada}$ los resultados se consideran iguales o que la diferencia no es significativa.

Considerando que:

$$T = (X_{prom1} - X_{prom2}) / S * \sqrt{(n_1 * n_2) / (n_1 + n_2)}$$

y que:

$$S = \sqrt{[\sum (X_i - X_{prom1})^2 + \sum (X_j - X_{prom2})^2] / n_1 + n_2}$$



7. CONCLUSIONES.

Se logró fabricar un electrodo combinado de plata como electrodo indicador y Cobre/Nitrato de Cobre como referencia, que al evaluar su respuesta respecto a cuatro soluciones de nitrato de plata, reactivo analítico, de concentraciones ($10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$) M se obtuvo una $r^2 = 0.999$ y $m = 68.89$, de respuesta rápida, lineal y con una pendiente tipo nernstiana. Conociendo este tipo de respuesta se cuantifico por 10 ocasiones 3 mL de cloruros 10^{-2} M y por 10 ocasiones 3 mL bromuros 10^{-2} M con nitrato de plata 10^{-2} M, con un montaje paralelo, utilizando el electrodo elaborado y los electrodos convencionales (figura 1), encontrándose un comportamiento equivalente entre ambos sistemas (gráfica 4 y grafica 7), existe una diferencia de posición entre las graficas, debido a que la referencia para el método convencional es un electrodo de plata/cloruro de plata y para el electrodo elaborado es de cobre/ nitrato de cobre. Esta diferencia grafica se puede obviar, sumando los valores obtenidos con el electrodo elaborado por un factor de proporcionalidad de 284.74 para la valoración de bromuros y de 275.056 para cloruros (Graficas 8 y 9). De acuerdo a lo anteriormente mencionado y aplicando a los resultados experimentales, de los volúmenes de punto de equivalencia, obtenidos la prueba estadística de t de student con un nivel de confianza del 95 % comprobamos que el electrodo elaborado, funciona de manera equivalente a los electrodos utilizados en el montaje convencional. ($t_{\text{experimental}} 0.233 < t_{\text{de tablas}} 2.05$), puesto que no existe diferencia significativa. De tal manera que el electrodo elaborado puede sustituir a los electrodos comerciales, evitándose el uso del puente de agar, además que por el diseño del electrodo se pudieron realizar microvaloraciones.



ANEXO A

CÁLCULO PARA LA PREPARACION DE LAS SOLUCIONES.

Cloruro de potasio

$$\text{g de KCl} = 0.2\text{L} \times \frac{10^{-2} \text{ mol}}{1\text{L}} \times \frac{74.557 \text{ g}}{1\text{mol}} \times \frac{100\text{gRA}}{99.7\text{g}} = 0.1495\text{gRA}$$

Bromuro de potasio.

$$\text{g de KBr} = 0.2\text{L} \times \frac{10^{-2} \text{ mol}}{1\text{L}} \times \frac{149.901 \text{ g}}{1\text{mol}} \times \frac{100\text{gRA}}{99.4\text{g}} = 0.3016\text{gRA}$$

Nitrato de plata.

$$\text{g de AgNO}_3 = 0.05\text{L} \times \frac{10^{-1} \text{ mol}}{1\text{L}} \times \frac{169.87\text{g}}{1\text{mol}} \times \frac{100\text{gRA}}{99.8\text{g}} = 0.3016\text{gRA}$$

Diluciones de AgNO_3 para obtener las concentraciones ($10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$) mol/L diluyendo 5ml de la concentración de AgNO_3 con 50mL de agua destilada.

$$V_1 = C_2 V_2 = \frac{50\text{mL} \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{10^{-1} \text{ mol/L}} = 5\text{mL}$$

$$V_1 = C_2 V_2 = \frac{50\text{mL} \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{10^{-2} \text{ mol/L}} = 5\text{mL}$$

$$V_1 = C_2 V_2 = \frac{50\text{mL} \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{10^{-3} \text{ mol/L}} = 5\text{mL}$$



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA
CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

ANEXO B

ESTANDARIZACIÓN DE NITRATO DE PLATA.

Se estandarizan 3mL nitrato de plata 10^{-2} mol/L con ácido clorhídrico 10^{-2} mol/L mediante una titulación, repitiendo esto 2 veces más, en la siguiente tabla se muestran los resultados de la estandarización.

ml de HCl	E1 (mVolt)	E2 (mVolt)	E3 (mVolt)	E prom (mVolt)	ΔV	ΔE	Volcorregido	E/ ΔV (mVolt)
0	470	470	470	470	0.5	-16	0.25	-32
0.5	455	455	452	454	0.5	-14.6666667	0.75	-29.3333333
1	439	440	439	439.3333333	0.5	-14.3333333	1.25	-28.6666667
1.5	426	426	423	425	0.5	-16.6666667	1.75	-33.3333333
2	409	410	406	408.3333333	0.5	-27	2.25	-54
2.5	382	384	378	381.3333333	0.1	-5.3333333	2.55	-53.3333333
2.6	377	375	376	376	0.1	-7.3333333	2.65	-73.3333333
2.7	374	363	369	368.6666667	0.1	-16.6666667	2.75	-166.6666667
2.8	362	344	350	352	0.1	-99.3333333	2.85	-993.3333333
2.9	295	228	235	252.6666667	0.1	-38.3333333	2.95	-383.3333333
3	221	216	206	214.3333333	0.1	-14	3.05	-140
3.1	203	205	193	200.3333333	0.1	-12.1	3.15	-121
3.2	190.3	191.4	183	188.2333333	0.3	-17.2666667	3.35	-57.5555556
3.5	173.4	171	168.5	170.9666667	0.5	-13.6666667	3.75	-27.3333333
4	158.7	156.8	156.4	157.3	0.5	-8.4666667	4.25	-16.9333333
4.5	149.8	148.5	148.2	148.8333333	0.5	-6.0333333	4.75	-12.0666667
5	144.1	142.3	142	142.8	0.5	-4.4666667	5.25	-8.9333333
5.5	139.5	137.9	137.6	138.3333333	0.5	-3.2333333	5.75	-6.4666667
6	136.5	134.4	134.4	135.1				

$$\Delta V1= V2-V1, \Delta V2=V3-V2.,$$

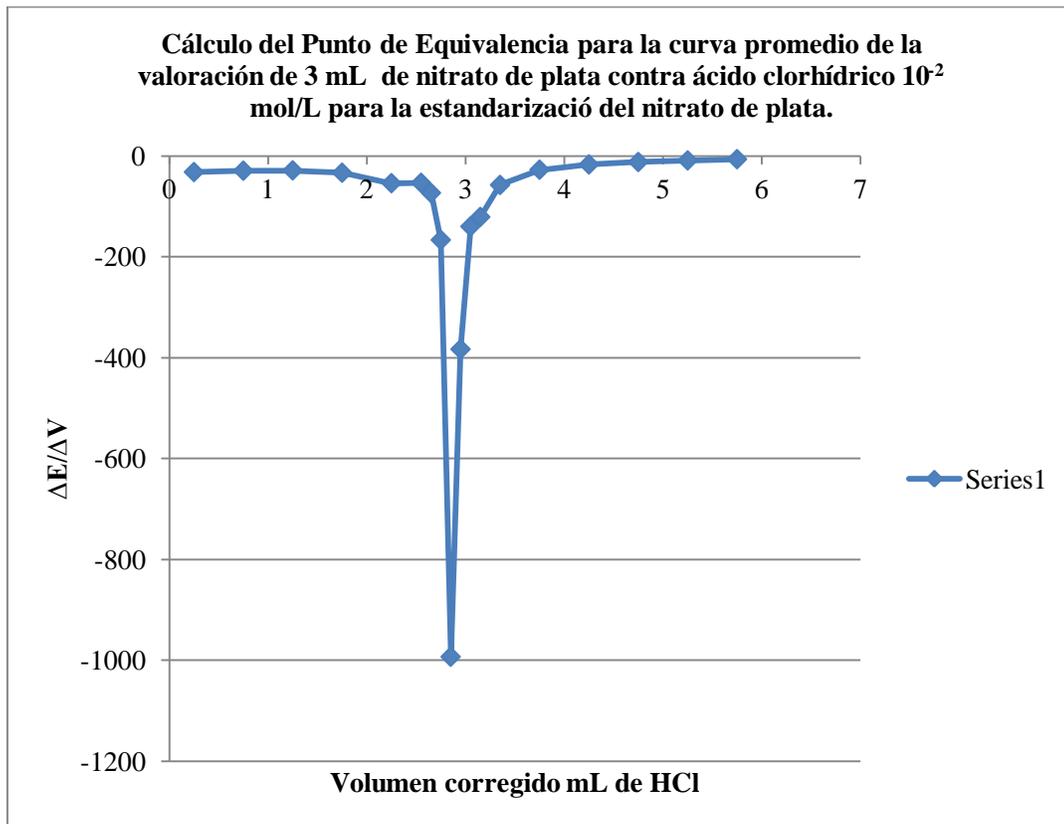
$$\Delta E1= E2- E1, \Delta E2= E3 - E2.,$$

$$\text{Volumen corregido} = \frac{V2 - V1}{2}$$



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Se gráfico el volumen corregido contra $\Delta E/\Delta V$ y el punto más alto del pico del gráfico, es el volumen de punto de equivalencia (VPE), después se calcula la concentración real del nitrato de plata.



$$\text{Concentración de plata} = C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1} = \frac{10^{-2} \text{ mol/L} \times 2.85 \text{ mL}}{3 \text{ mL}} = 0.095 \text{ mol/L}$$



ANEXO C

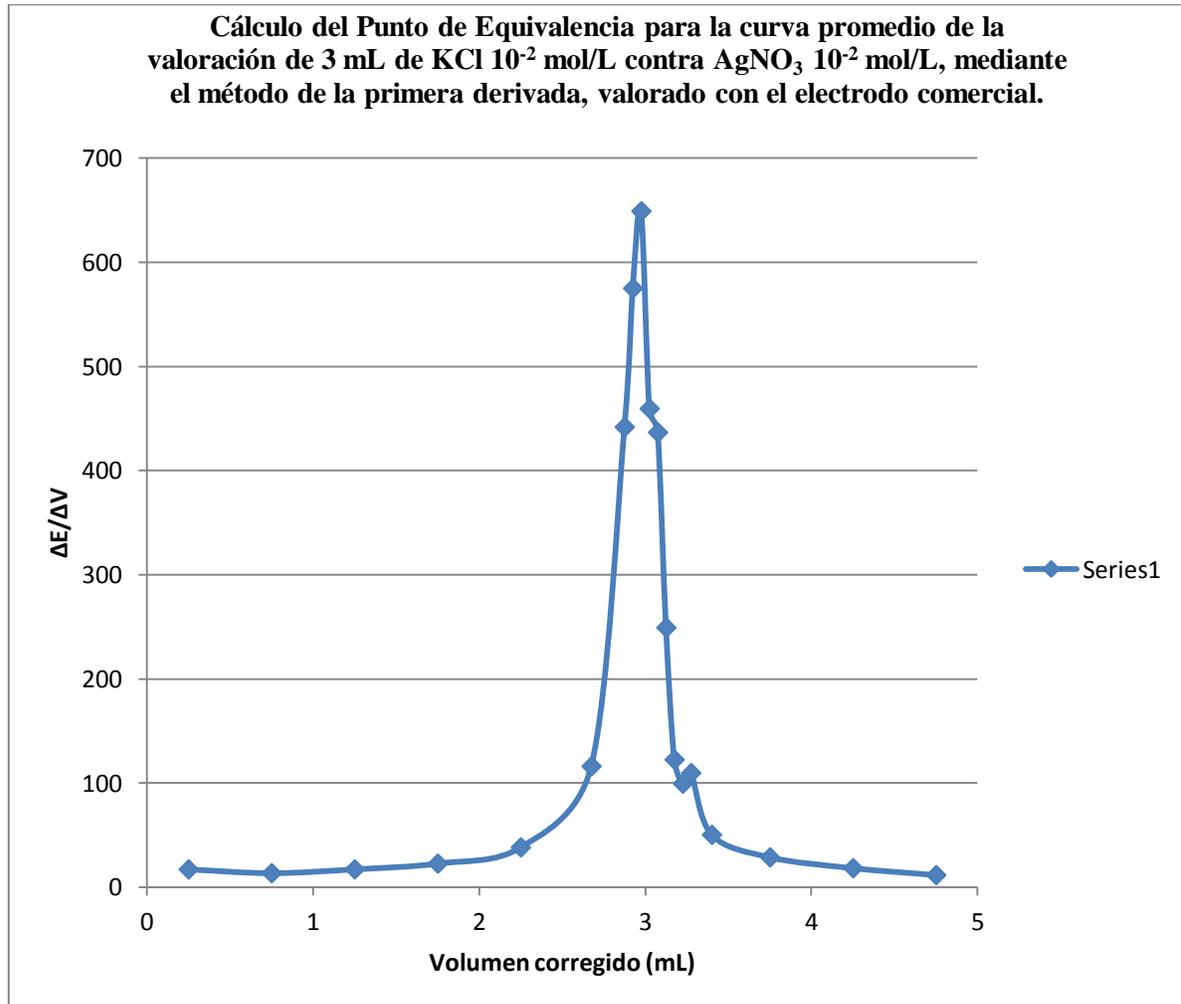
CÁLCULO DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA PARA CLORUROS, MEDIANTE EL MÉTODO DE LA PRIMERA DERIVADA.

Electrodo comercial.

mL de Ag	E _{prom} (mVolt)	ΔV (mL)	ΔE (mVolt)	VOL _{CORREJIDO}	$\Delta E/\Delta V$
0	141.94	0.5	10.96	0.25	21.92
0.5	152.9	0.5	8.79	0.75	17.58
1	161.69	0.5	9.97	1.25	19.94
1.5	171.66	0.5	12.5	1.75	25
2	184.16	0.5	20.5	2.25	41
2.5	204.66	0.35	40.81	2.675	116.6
2.85	245.47	0.05	19.73	2.875	394.6
2.9	265.2	0.05	31.12	2.925	622.4
2.95	296.32	0.05	30.98	2.975	619.6
3	327.3	0.05	22.2	3.025	444
3.05	349.5	0.05	20.9	3.075	418
3.1	370.4	0.05	12.8	3.125	256
3.15	383.2	0.05	6.1	3.175	122
3.2	389.3	0.05	5.7	3.225	114
3.25	395	0.05	5.3	3.275	106
3.3	400.3	0.2	10.6	3.4	53
3.5	410.9	0.5	13	3.75	26
4	423.9	0.5	9.6	4.25	19.2
4.5	433.5	0.5	5.2	4.75	10.4
5	438.7				



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.



$$\text{VPE} = 2.975 \text{ mL}$$

$$\text{Concentración de Cloruros} = C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1} = \frac{10^{-2} \text{ mol/L} \times 2.975 \text{ mL}}{3 \text{ mL}} = 0.0099 \text{ mol/L}$$



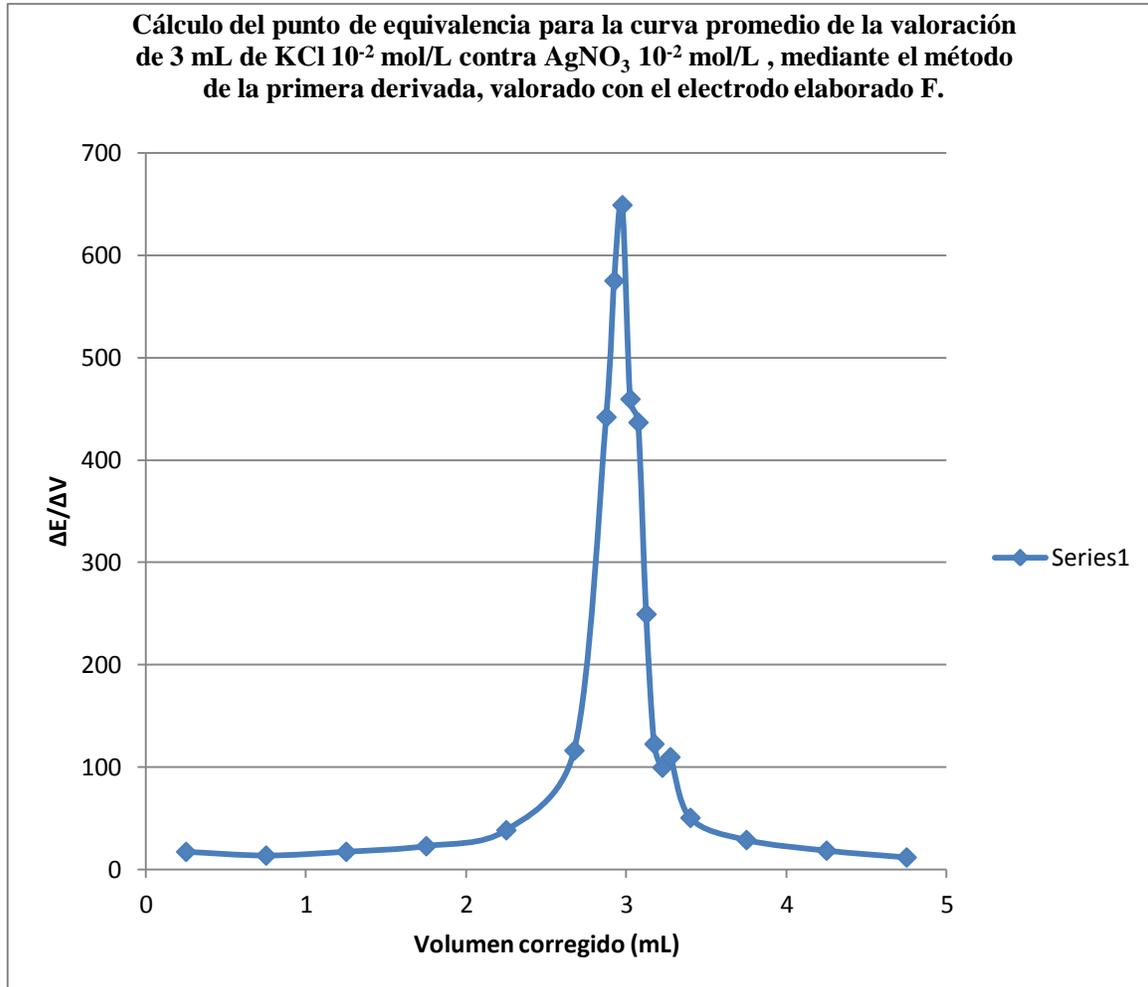
ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Electrodo elaborado F.

mL de Ag	E _{prom} (mVolt)	ΔV (mL)	ΔE (mVolt)	VOL _{CORREJIDO}	$\Delta E/\Delta V$
0	-127.69	0.5	8.64	0.25	17.28
0.5	-119.05	0.5	6.83	0.75	13.66
1	-112.22	0.5	8.66	1.25	17.32
1.5	-103.56	0.5	11.42	1.75	22.84
2	-92.14	0.5	19.2	2.25	38.4
2.5	-72.94	0.35	40.7	2.675	116.285714
2.85	-32.24	0.05	22.1	2.875	442
2.9	-10.14	0.05	28.76	2.925	575.2
2.95	18.62	0.05	32.46	2.975	649.2
3	51.08	0.05	22.98	3.025	459.6
3.05	74.06	0.05	21.84	3.075	436.8
3.1	95.9	0.05	12.47	3.125	249.4
3.15	108.37	0.05	6.13	3.175	122.6
3.2	114.5	0.05	4.98	3.225	99.6
3.25	119.48	0.05	5.49	3.275	109.8
3.3	124.97	0.2	10.1	3.4	50.5
3.5	135.07	0.5	14.42	3.75	28.84
4	149.49	0.5	9.22	4.25	18.44
4.5	158.71	0.5	5.9	4.75	11.8
5	164.61				



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.



$$\text{VPE} = 2.975 \text{ mL}$$

$$\text{Concentración de Cloruros} = C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1} = \frac{10^{-2} \text{ mol/L} \times 2.975 \text{ mL}}{3 \text{ mL}} = 0.0099 \text{ mol/L}$$



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

ANEXO D

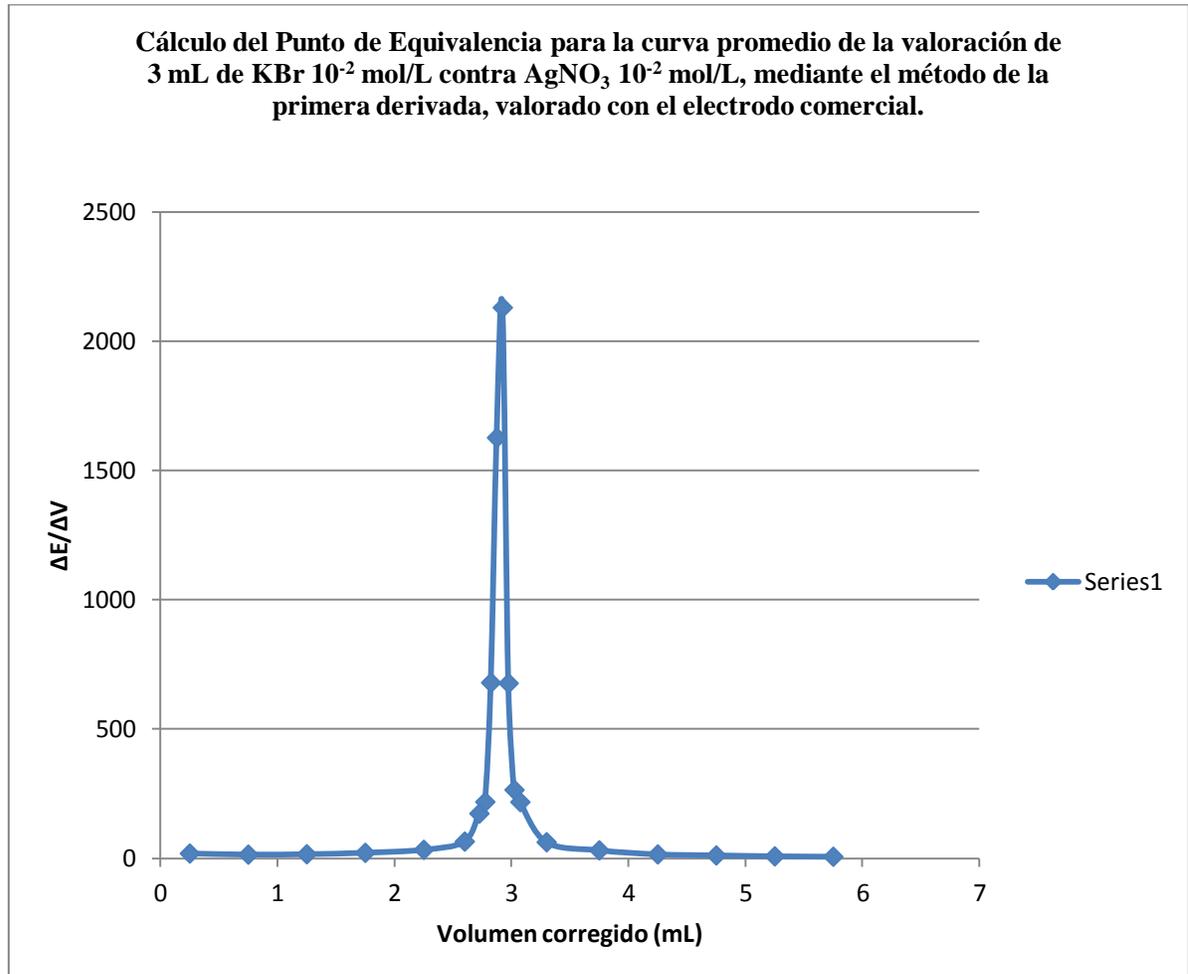
CÁLCULO DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA PARA BROMUROS, MEDIANTE EL MÉTODO DE LA PRIMERA DERIVADA.

Electrodo comercial.

mL de Ag	E _{prom} (mVolt)	ΔV (mL)	ΔE (mVolt)	VOL _{CORREJIDO}	$\Delta E/\Delta V$
0	11.35	0.5	8.21	0.25	16.42
0.5	19.56	0.5	8.55	0.75	17.1
1	28.11	0.5	9.78	1.25	19.56
1.5	37.89	0.5	13.39	1.75	26.78
2	51.28	0.5	19.56	2.25	39.12
2.5	70.84	0.2	14.97	2.6	74.85
2.7	85.81	0.05	7.84	2.725	156.8
2.75	93.65	0.05	16.21	2.775	324.2
2.8	109.86	0.05	62.8	2.825	1256
2.85	172.66	0.05	78.15	2.875	1563
2.9	250.81	0.05	89.38	2.925	1787.6
2.95	340.19	0.05	27.21	2.975	544.2
3	367.4	0.05	9.8	3.025	196
3.05	377.2	0.05	10.5	3.075	210
3.1	387.7	0.4	23	3.3	57.5
3.5	410.7	0.5	14.7	3.75	29.4
4	425.4	0.5	7.5	4.25	15
4.5	432.9	0.5	5.3	4.75	10.6
5	438.2	0.5	4	5.25	8
5.5	442.2	0.5	3.1	5.75	6.2
6	445.3				



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.



$$\text{VPE} = 2.925 \text{ mL}$$

$$\text{Concentración de Cloruros} = C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1} = \frac{10^{-2} \text{ mol/L} \times 2.925 \text{ mL}}{3 \text{ mL}} = 0.00975 \text{ mol/L}$$



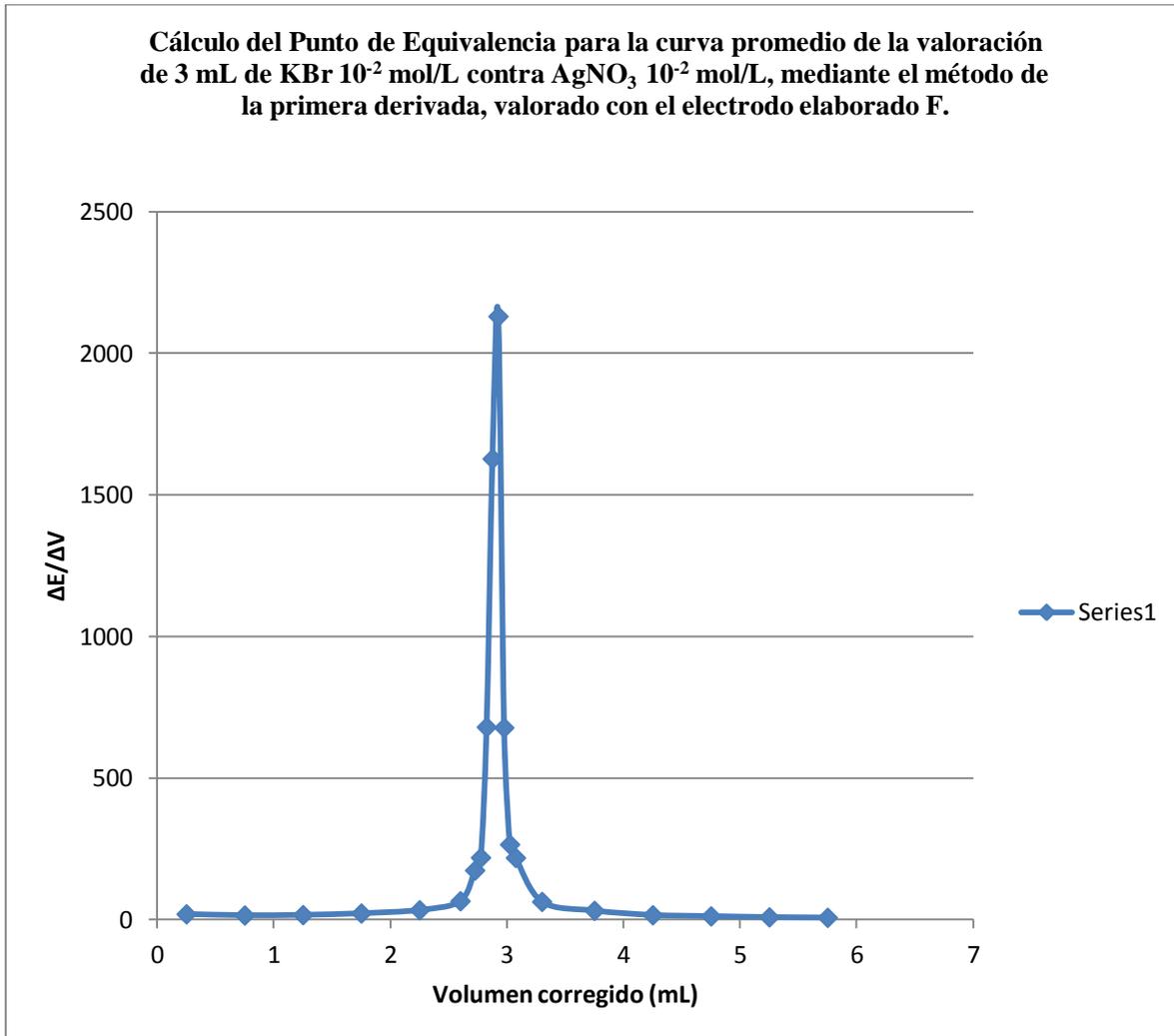
ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA
CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

Electrodo elaborado F.

mL de Ag	E _{prom} (mVolt)	ΔV (mL)	ΔE (mVolt)	VOL _{CORREJIDO}	$\Delta E/\Delta V$
0	-263.6	0.5	9.7	0.25	19.4
0.5	-253.9	0.5	7.6	0.75	15.2
1	-246.3	0.5	8.3	1.25	16.6
1.5	-238	0.5	11.1	1.75	22.2
2	-226.9	0.5	16.87	2.25	33.74
2.5	-210.03	0.2	13.1	2.6	65.5
2.7	-196.93	0.05	8.69	2.725	173.8
2.75	-188.24	0.05	10.94	2.775	218.8
2.8	-177.3	0.05	34	2.825	680
2.85	-143.3	0.05	81.36	2.875	1627.2
2.9	-61.94	0.05	106.51	2.925	2130.2
2.95	44.57	0.05	33.88	2.975	677.6
3	78.45	0.05	13.26	3.025	265.2
3.05	91.71	0.05	10.91	3.075	218.2
3.1	102.62	0.4	25.24	3.3	63.1
3.5	127.86	0.5	15.81	3.75	31.62
4	143.67	0.5	8.03	4.25	16.06
4.5	151.7	0.5	6.01	4.75	12.02
5	157.71	0.5	4.29	5.25	8.58
5.5	162	0.5	3.5	5.75	7
6	165.5				



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.



$$\text{VPE} = 2.975 \text{ mL}$$

$$\text{Concentración de Cloruros} = C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1} = \frac{10^{-2} \text{ mol/L} \times 2.975 \text{ mL}}{3 \text{ mL}} = 0.0099 \text{ mol/L}$$



ANEXO E

GLOSARIO.

AMPERE. (1A) Es la intensidad de la corriente eléctrica que produce una fuerza exactamente igual a $2 \times 10^{-7} \text{N/m}$, cuando dicha corriente circula en uno de dos conductores paralelos infinitamente largos, de sección transversal despreciable y separados a una distancia de 1m en el vacío.

AMPEROMETRÍA. Medición de la corriente eléctrica con fines analíticos. La mayoría de la Amperometría es ahora una subclase de la voltamperometría en la que el electrodo se mantiene a potenciales constantes durante varios periodos de tiempo. La distinción entre amperometría y voltamperometría es principalmente histórica. Hubo un tiempo en que era difícil cambiar entre "mantener" y "escanear" un potencial. Esta función es trivial para los modernos potenciostatos, y hoy en día hay poca diferencia entre las técnicas que, o bien "mantienen", "escanean", o realizan ambas cosas en un solo experimento. Sin embargo, la terminología todavía resulta confusa, por ejemplo, la voltamperometría de pulso diferencial es también conocida como amperometría de pulso diferencial. Este experimento puede ser visto como la combinación de la voltamperometría de barrido lineal y la cronoamperometría de ahí la confusión acerca de en que categoría debería ser nombrado.

ANÁLISIS TITULOMÉTRICO. Técnica la cual se mide el volumen de solución titulante requerido para reaccionar con el analito.

ÁNODO. Electrodo en el que se realiza una oxidación.

BURETA. Tubo de vidrio calibrado provisto de una llave de paso en el extremo inferior, se utiliza para verter volúmenes conocidos de líquido.

CARGA ELÉCTRICA. Es una propiedad intrínseca de algunas partículas subatómicas que se manifiesta mediante atracciones y repulsiones que determinan las interacciones electromagnéticas entre ellas.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

CÁTODO. Electrodo donde ocurre una reducción.

CELDA GALVÁNICA. Aquella que produce electricidad mediante una reacción química.

CORRIENTE. Intensidad de flujo de carga eléctrica que circula en un circuito (carga por unidad de tiempo).

CURVA DE CALIBRACIÓN. Grafica que muestra el valor de una propiedad en función de la concentración del analito.

DESVIACIÓN ESTANDAR S. Expresa qué tanto se agrupan los datos alrededor de la media.

ELECTRODO. Dispositivo a través del cual circula electrones hacia o desde especies químicas implicadas en una reacción redox.

FUERZA ELECTROMOTRIZ (FEM). Energía proveniente de cualquier fuente, medio o dispositivo que suministre corriente eléctrica. Para ello se necesita la existencia de una diferencia de potencial entre dos puntos o polos (uno negativo y el otro positivo) de dicha fuente, que sea capaz de bombear o impulsar las cargas eléctricas a través de un circuito cerrado.

LEY DE OHM. Establece que la corriente en un circuito es proporcional a la diferencia de potencial e inversamente a la resistencia, $I = E/R$.

MOLARIDAD (M). Numero de moles de soluto por litro de solución.

n. Número total de valores.

OXIDACIÓN. Proceso químico que involucra la pérdida de electrones o aumento en el número de oxidación.

PROMEDIO \bar{X} . Suma de todos los valores numéricos dividida entre el número de valores para obtener un número que pueda representar de la mejor manera a todos los valores del conjunto.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

POTENCIAL ELÉCTRICO. El potencial (volts) en un punto de energía (joules) que se requiere para traer un coulomb de carga eléctrica positiva desde el infinito hasta el punto considerado.

POTENCIAL ESTANDAR DE REDUCCIÓN E^0 . Diferencia de potencial que generaría una celda hipotética que contuviera una semirreacción conectada a un electrodo normal de hidrogeno como ánodo.

POTENCIÓMETRO. Dispositivo que mide el potencial eléctrico equilibrándolo con un potencial conocido de signo opuesto.

REDUCCIÓN. Proceso químico que involucra la ganancia de electrones o decremento del estado de oxidación.

t DE STUDENT. Se aplica cuando la población estudiada sigue una distribución normal pero el tamaño muestral es demasiado pequeño como para que el estadístico en el que está basada la inferencia esté normalmente distribuido, utilizándose una estimación de la desviación típica en lugar del valor real.

VOLT. Unidad de potencial eléctrico o de diferencia de potencial entre dos puntos.



BIBLIOGRAFÍA.

1. Ayres, Gilbert H. 1970. Análisis químico cuantitativo. México. Harla.
2. Arnaiz Francisco J. 2005. Química en microescala en los laboratorios de química inorgánica y organometálica. Revista educación química. ISSN 0187-893-X. segunda época, 16 (4), 504-508,.
3. Baeza Alejandro. De Santiago Adrián. Galicia Eduardo. 2008. Revista cubana de química, Titulación de halogenuros a microescala total con microsensores de Ag y de microreferencia de bajo costo sin puente salino pp 32-39.
4. Charlot, G., Badoz-Lambling, J. y Trémillon, B. 1969. Las reacciones electroquímicas. [trad.] J. Alonso López. España : Toray-Masson, . págs. 347-352.
5. Douglas C. Montgomery. 1996. Probabilidad y Estadística aplicadas a la Ingeniería. México. McGraw-Hill. pp 372-382, 385-391..
6. Harris C. Daniel. 1991. Análisis químico cuantitativo. México D.F. grupo editorial Iberoamérica, pp.301, 342.



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA
CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

7. Ibáñez Jorge G. 2000. La química en microescala en México: hacia una panorámica general, Revista educación química., ISSN 0187-893-X segunda época, 11 (1), 168-171.
8. Infante Gil Said. 1986. Métodos Estadísticos. México. Trillas. PP 54-66.
9. Olga Valdez Paredes. 2008. Ultramicrovaloración. Tesis UNAM-FESC. Ácido-Base Con un Electrodo Alternativo al Electrodo de Vidrio (POSAI).
10. Orozco D. Fernando. Análisis Químico Cuantitativo. 20a edición. Editorial Porrúa, México D.F. pp.299-316,382-387.
11. Pérez R. Celedonio. 2008. Ultramicrovaloración Potenciométricas Ácido-Base. México.
12. Pohlenz Pérez Ada Gabriela. 2010. Tesis UNAM-FESC, Microvaloraciones ácido-base, redox y complejométricas Utilizando potenciómetros y multímetros como sistema de medición..
13. R. Chang. 1982. Química. México. McGraw-Hill. 4ª Edición. pp.777-809



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA
CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

14. Rincón Arce Sonia y Pérez Saavedra José de Jesús. 2003. Potenciometría con volúmenes a nivel microescala en educación. Revista Educación Química. ISSN 0187-893-X. Segunda Época, 14 (3), 148-151.

15. Rubison, J. Rubison, K. 2000. Química Analítica Contemporánea, México. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. Cap. 8.

16. Skoog, D. A., West, D. M. y Holler, F. J. 1995. Química Analítica. 6ª edición. México. McGraw-Hill/Interamericana de México, S. A. DE C.V. México. Cap. 9 y 10.

17. Torres Espinosa Esperanza y Castrellón Santa Anna Juan Pedro. 2000. Minimización del impacto ecológico empleando microescala en los laboratorios de enseñanza Química. Revista Educación Química, ISSN 0187-893-X. Segunda Época, 11 (2), 262-266.

18. Trejo Albarrán Miriam. 2006. Microvaloración Potenciométrica de Diazepam en medio no acuoso, con un electrodo indicador Posai- Posai. Tesis UNAM-FESC, Cuautitlán Izcalli, Estado de México.

19. www.ciens.ucv.ve/eqsol/Electroquimica/Clases/clases/P4.pdf

20. www.uia.mx/campus/publicaciones/.../pdf/7reaccionesredox.pdf



ELABORACIÓN Y PRUEBA DE UN ELECTRODO COMBINADO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS Y BROMUROS.

21. www.fq.uh.cu/dpto/qf/uclv/infoLab/practics/.../celdas/electroq2.pdf

22. www.depa.fquim.unam.mx/.../Documento_de_apoyo_Metodos_Electrome...

23. www.iim.unam.mx/revista/pdf/numero15.pdf