



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

**“PROPUESTA DE METODOLOGÍA DE ELABORACIÓN DE MICROELECTRODO COMBINADO
PARA VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS REDOX”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

ARIADNA HERNÁNDEZ VILLANUEVA

ASESOR

DR. JULIO CÉSAR BOTELLO POZOS

CO-ASESOR

DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ SAAVEDRA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2016



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



DEPARTAMENTO DE

**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

**ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.**

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Tesis y Examen Profesional**

Propuesta de metodología de elaboración de microelectrodo combinado para valoraciones potenciométricas redox.

Que presenta la pasante: **Ariadna Hernández Villanueva**
Con número de cuenta: **306261075** para obtener el Título de la carrera: **Licenciatura de Química**

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 12 de Mayo de 2016.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Q. Sonia Rincón Arce	
VOCAL	Dra. Adriana Morales Pérez	
SECRETARIO	Dr. Julio César Botello Pozos	
1er. SUPLENTE	Q.F.B. Dalia Bonilla Martínez	
2do. SUPLENTE	Q. María del Carmen Campo Garrido Moreno	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

A Dios, por permitirme alcanzar este propósito tan deseado.

A mis padres, porque con su ejemplo me enseñaron a conseguir mis metas a base de trabajo, empeño y disciplina. Gracias por confiar en mí, por apoyarme incondicionalmente, por motivarme, y porque hicieron todo lo posible para apoyarme siempre en mis objetivos.

A Jesús, porque con tu amor y apoyo fuiste una gran motivación para seguir adelante y nunca darme por vencida. Gracias por cada palabra de aliento en los momentos más difíciles, por creer en mí, por todo el apoyo que me brindaste, por tu paciencia pero sobre todo por compartir tu vida conmigo. Te amo.

A Tere, porque en los momentos más difíciles siempre estuviste escuchándome y tratando de sacarme una sonrisa. Gracias porque siempre hiciste todo lo que estuvo en tus manos para apoyarme y con tus palabras me ayudaste a que nunca dejara de confiar en mí.

A Diana, porque fuiste una de mis motivaciones más grandes. Gracias por tus abrazos llenos de cariño en los momentos que me sentía desmotivada y porque en la medida que pudiste, siempre me apoyaste. Te quiero muchísimo

A Tania, Kenia, Donaldo, y Lydia por formar parte de una de las mejores etapas de mi vida. Gracias por cada momento compartido, por el apoyo, por el compañerismo, por ser un gran equipo de trabajo pero sobre todo, por brindarme su amistad.

A mis Asesores de Tesis, el Dr. Julio César Botello Pozos y el Dr. José de Jesús Pérez Saavedra por todo el aprendizaje que me brindaron. Gracias por todo su apoyo, dedicación, paciencia y tiempo empleado para uno de mis más grandes logros.

A mis sinodales, Q. Sonia Rincón Arce, Dra. Adriana Morales Pérez, Q.F.B. Dalia Bonilla Martínez y Q. María del Carmen Campo Garrido Moreno les agradezco la dedicación y el tiempo empleado en la revisión de esta tesis. Gracias por sus sugerencias y comentarios que contribuyeron a la mejora de este trabajo.

A mis profesores de la carrera. Gracias porque con sus ejemplos, enseñanzas y relatos de experiencias hicieron que me apasionara por el mundo de la Química además de formarme como profesional.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México por darme el privilegio de tener un lugar en sus aulas y laboratorios pero principalmente por concederme el orgullo y privilegio de formar parte de esta gran institución.

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME clave PE 201214.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
OBJETIVOS.....	3
MARCO TEÓRICO.....	4
1. CELDAS ELECTROQUÍMICAS.....	4
1.1 Conducción en una celda.....	7
1.2 Tipos de celdas electroquímicas.....	8
1.3 Ánodos y cátodos.....	10
1.4 Potenciales en celdas electroanalíticas.....	10
1.5 Potenciales de electrodo.....	11
1.6 Electrodo estándar de hidrógeno.....	13
1.7 Efecto de la concentración sobre los potenciales de electrodo: la ecuación de Nernst.....	15
1.8 El potencial de electrodo estándar, E^0	16
2 POTENCIOMETRÍA.....	18
2.1 Electrodo de referencia.....	19
2.1.1 Electrodo de referencia de calomelanos.....	19
2.1.2 Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata.....	22
2.1.3 Potenciales de unión líquida.....	23
2.2 Electrodo indicadores.....	25
2.2.1 Electrodo indicadores metálicos.....	25
2.2.1.1 Electrodo de primera especie.....	26
2.2.1.2 Electrodo de segunda especie.....	27
2.2.1.3 Electrodo de tercera especie.....	28
2.2.1.4 Electrodo metálicos inertes.....	28
2.2.2 Electrodo selectivos de iones.....	28
2.2.3 Transistores de efecto de campo sensibles a iones(TECSI).....	29
2.2.3.1. Sondas sensibles a gases.....	30
2.2.3.2. Composición de la membrana.....	30
3 VALORACIONES REDOX.....	31

EXPERIMENTACIÓN.....	33
A) Elaboración de electrodo $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$	33
B) Electrodo indicador.....	33
C) Ensamble de microelectrodo combinado.....	33
D) Funcionamiento de microelectrodo combinado.....	35
RESULTADOS.....	38
ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	43
1. Primera derivada.....	43
2. Volúmenes de punto de equivalencia a partir de 1 ^a	48
3. Cálculo de concentración de solución valorada.....	49
4. Curva de valoración	51
5. Reacción de valoración.....	54
6. Cálculo de potenciales estándar bicondicionales.....	55
7. Cálculo de Constante de reacción Teórica.....	58
8. Cálculo de potenciales Estándar Experimentales.....	60
9. Cálculo de la constante de equilibrio experimental.....	67
10. Parámetro de cuantitatividad.....	68
11. Análisis Estadístico.....	69
11.1 t de Student.....	69
11.2 Comparación de Medias.....	69
11.3 Comparación de Mediciones Repetidas.....	70
11.4 Cálculo de Desviación Estándar Combinada.....	70
11.5 Cálculo de la t de Student.....	72
11.6 t de Student (Tabla).....	72
CONCLUSIONES.....	74
BIBLIOGRAFÍA BÁSICA.....	76
Anexos.....	77
ANEXO 1.....	77
ANEXO 2.....	78

RESUMEN

En el presente trabajo, se plantea la propuesta de la metodología de la elaboración de un microelectrodo combinado (Platino- $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$) a partir de los restos de electrodos rotos o inservibles que se han ido acumulando con el paso tiempo.

Para comparar la respuesta del microelectrodo elaborado con la del electrodo comercial, se efectuó la valoración de Sulfato Ferroso 0.01M con Sulfato Cérico 0.01M, en medio ácido sulfúrico que fue seguida potenciométricamente de manera simultánea con ambos electrodos. Los resultados son estudiados estadísticamente para evaluar que tan confiable es la repuesta del microelectrodo con respecto al convencional.

El microelectrodo conectado a un potenciómetro constituye un instrumento económicamente alternativo para las reacciones óxido reducción que son seguidas potenciométricamente dado que el costo de elaboración de éste en comparación al costo de un electrodo comercial es significativamente menor, además de que su utilización conlleva a la reducción del volumen de alícuota y de residuos generados en la experimentación. Por ello se considera como una opción viable para su posible implementación en los laboratorios de docencia de la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FES-C).

INTRODUCCIÓN

En Química Analítica, uno de los métodos instrumentales más sencillos de trabajar, amigable y de relativo bajo costo, es la potenciometría a intensidad nula, para su instrumentación no se requiere instalaciones especiales e inclusive, con esta, se puede desarrollar trabajo de campo. Para su implementación se requiere de un potenciómetro y el electrodo correspondiente para la técnica de trabajo (de vidrio combinado para medir pH, de platino combinado para medir potenciales redox, o plata/cloruro de plata para cuantificar halogenuros). En el trabajo rutinario, uno de los componentes más sensibles del sistema, es el par de electrodos que pueden alcanzar el final de vida útil o romperse (caso muy frecuente es el de los electrodos de vidrio para medir pH, cuya membrana es muy frágil), cuando esto sucede es común que el electrodo sea desechado, sin considerar que tiene componentes que pueden ser reutilizados para elaborar electrodos de bajo costo y que dan resultados comparables a los de un electrodo comercial. En el presente trabajo, se recuperó de un electrodo de vidrio roto el conector BNC con el cable coaxial unido de la parte anódica del cable al alambre de Plata/cloruro de plata, correspondiente al electrodo de referencia de dicho electrodo y la parte catódica del cable coaxial, se unió a los restos de una placa de platino de un electrodo de platino roto, cada una de las partes del electrodo se separan con tubos de vidrio con un diseño que permita llevar a cabo microvaloraciones de oxidorreducción (volúmenes por valorar de 7 mL). De manera simultánea (para la valoración de Sulfato ferroso amoniacal, con Sulfato Cérico amoniacal) por un lado se mide el potencial obtenido experimentalmente con un electrodo de platino combinado comercial y por el otro lado se mide el potencial obtenido mediante el electrodo elaborado, ambos potenciales obtenidos de la misma solución. Los resultados se comparan, mediante la prueba estadística de *t de Student*, encontrándose que no hay diferencia significativa entre los dos grupos de resultados, concluyéndose que el electrodo elaborado funciona de manera equivalente al electrodo comercial.

OBJETIVOS

Objetivo general

Elaborar un microelectrodo combinado de platino, usando componentes de electrodos de desecho, para efectuar valoraciones redox.

Objetivos particulares

- Comprobar experimentalmente que un microelectrodo combinado, elaborado con componentes residuales de electrodos rotos, permite medir potenciales al efectuar microvaloraciones redox.
- Comparar estadísticamente, con la prueba de *t de Student* que el microelectrodo elaborado, no presenta diferencia significativa con el electrodo combinado de platino comercial y así proporcionarle confiabilidad a los resultados obtenidos

MARCO TEÓRICO

La química electroanalítica abarca un grupo de métodos analíticos cuantitativos basados en las propiedades eléctricas de un analito en solución cuando forma parte de una celda electroquímica. Las técnicas electroanalíticas proporcionan límites de detección bajos e información sobre las características que describen a los sistemas electroquímicos

Estas técnicas tienen ciertas ventajas de carácter general sobre otros tipos de procedimientos, en primer lugar las mediciones electroquímicas por lo general son específicas para un estado de oxidación particular de un elemento; una segunda ventaja importante de los métodos electroquímicos es que algunos de los instrumentos son relativamente baratos, como es el caso del instrumental potenciométrico. Una tercera característica es que proporcionan información acerca de las actividades de las especies químicas.

1. Celdas Electroquímicas

En las reacciones de oxidación/reducción, la transferencia de electrones se produce en una celda electroquímica en la cual el agente oxidante y el agente reductor están físicamente separados uno de otro. Una celda electroquímica de corriente continua consta de dos conductores eléctricos llamados electrodos, cada uno sumergido en una solución adecuada de electrolito. Para que circule la corriente en una celda es necesario que:

- 1) los electrodos se conecten externamente mediante un conductor metálico
- 2) las dos soluciones de electrolito estén en contacto para permitir el movimiento de los iones de una a otra
- 3) pueda tener lugar una reacción de transferencia de electrones en cada uno de los electrodos.

La figura 1a muestra un arreglo de este tipo que consiste en un electrodo de plata sumergido en una solución de nitrato de plata y un electrodo de cobre en una solución de sulfato de cobre. Las dos soluciones están conectadas por un puente salino, que consiste en un tubo en forma de U que contiene una solución saturada de cloruro de potasio. Los dos extremos del tubo están ocluidos con tapones o discos porosos que permiten el movimiento de iones a través de ellos, pero que evitan el paso de líquido desde una disolución de electrolito a la otra. La función del puente es aislar los contenidos de las dos mitades de la celda mientras se mantiene el contacto eléctrico entre ellas. El aislamiento es necesario para evitar la reacción directa entre los iones de plata y el electrodo de cobre. Las celdas de la figura 1 contienen dos uniones líquidas; una es la interfase entre la solución de nitrato de plata y el puente salino; la segunda está en el otro extremo del puente salino donde la solución de electrolito del puente está en contacto con la solución de sulfato de cobre.

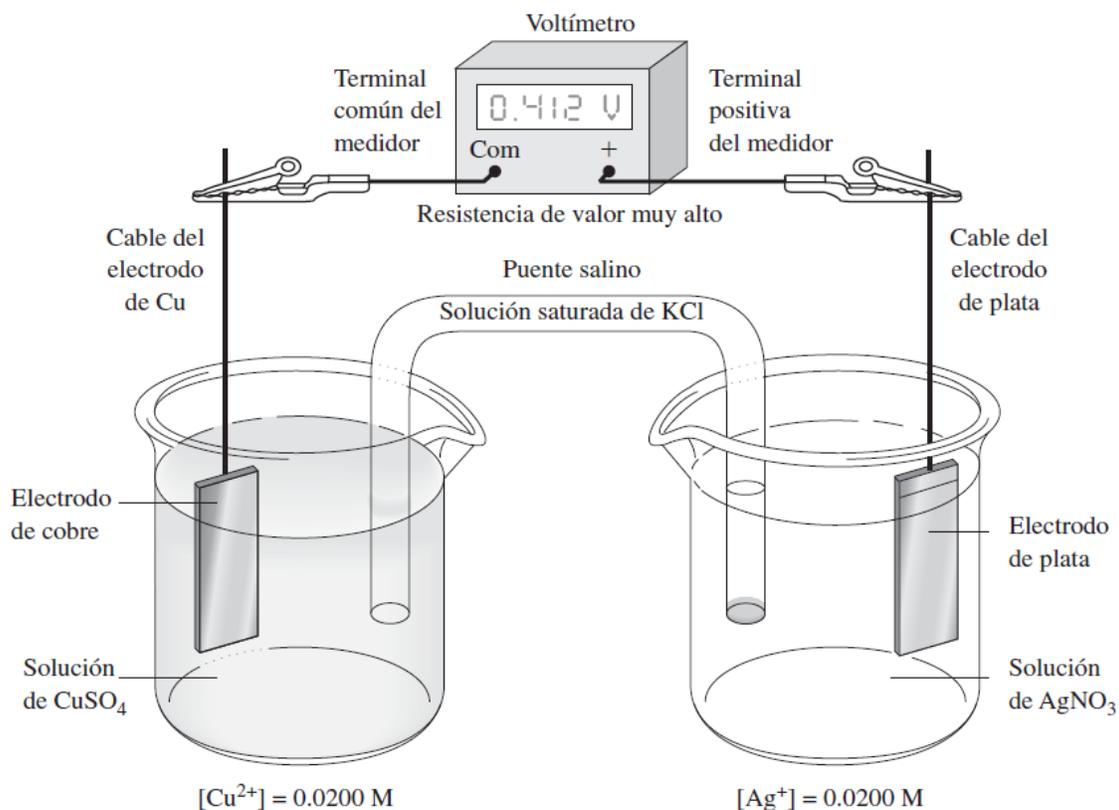


Imagen 1a) Celda electroquímica galvánica con un circuito abierto

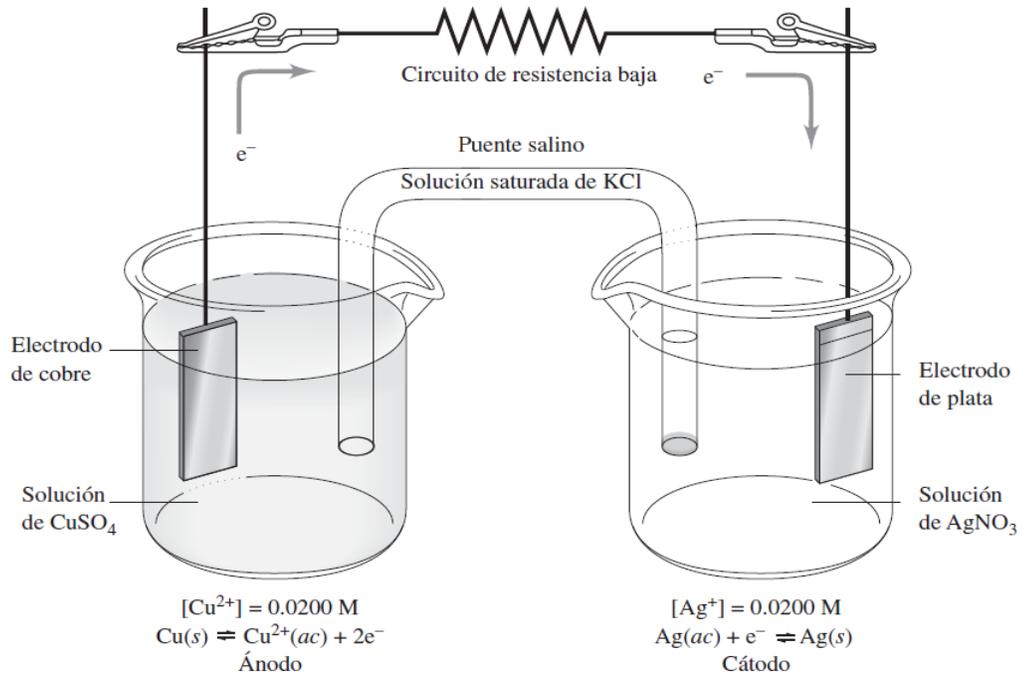


Imagen 1b) celda galvánica que hace trabajo

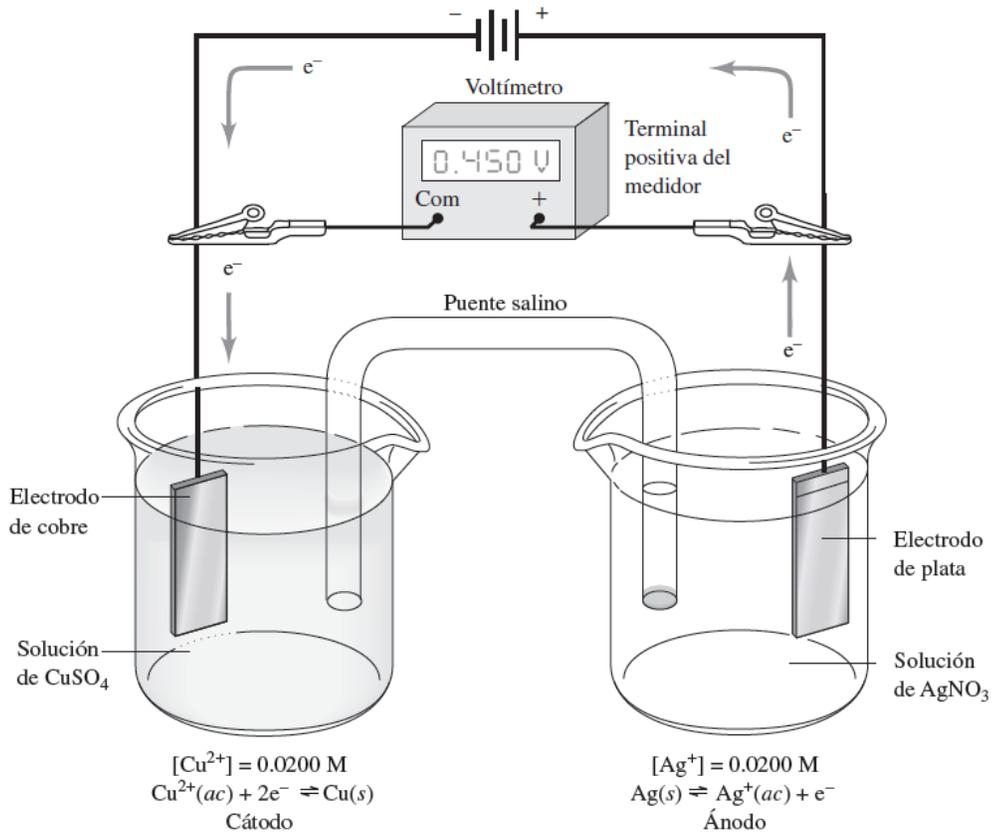


Imagen 1c) celda electrolítica

1.1 Conducción en una celda

Si reemplazamos el voltímetro de alta resistencia interna de la figura 1a con un alambre de baja resistencia, como se muestra en la figura 1b, el circuito ya está completo y fluye la carga. La carga es conducida por tres procesos diferentes en las distintas partes de la celda. Estos procesos se describen a continuación.

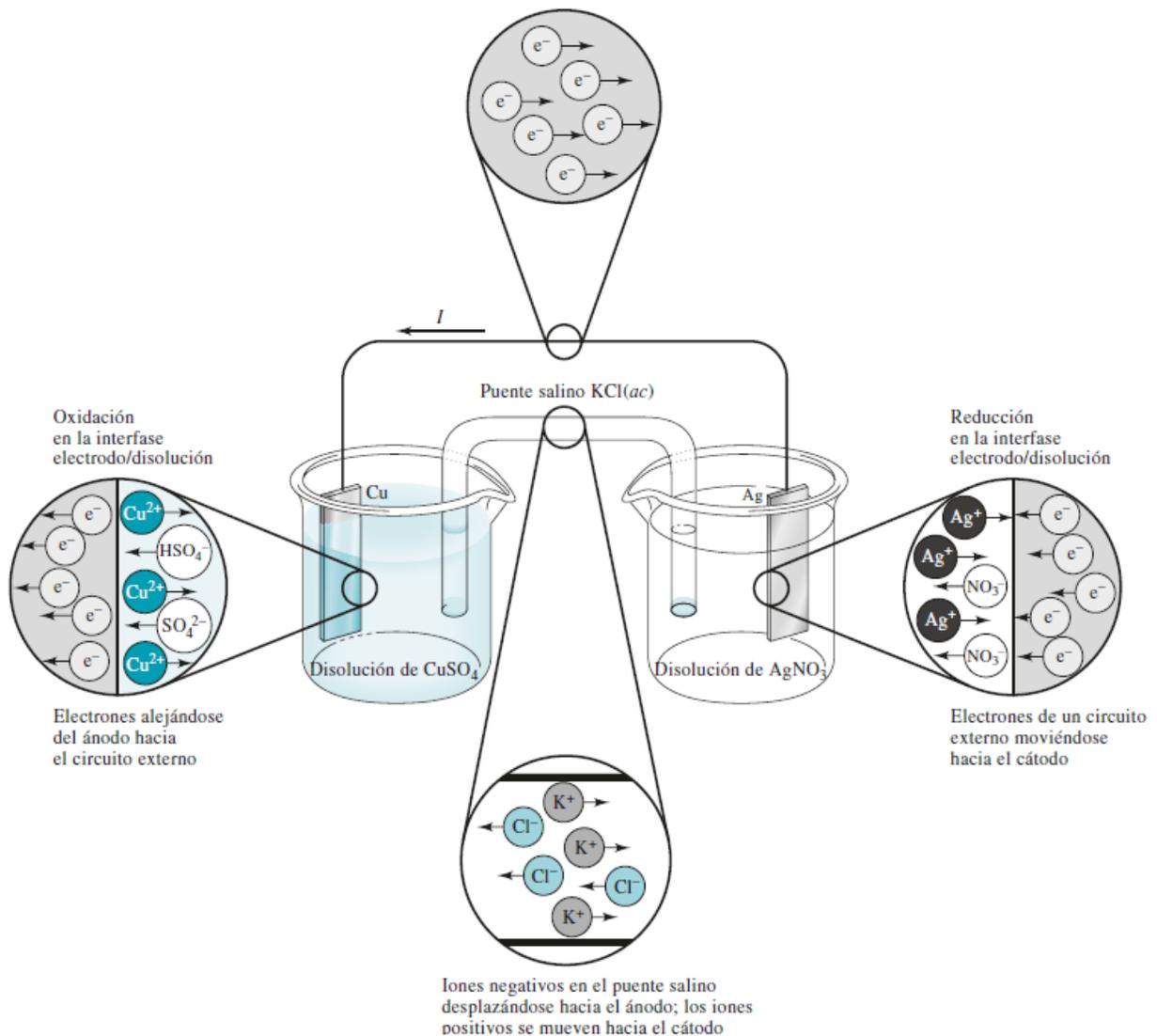
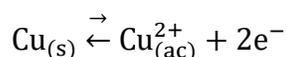


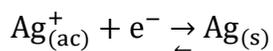
Imagen 2. Movimiento de carga en una celda

- 1) En los electrodos de plata y cobre, así como en el conductor externo, los electrones sirven de portadores de carga, moviéndose desde el electrodo de cobre, a través del conductor, hasta el electrodo de plata.
- 2) En las soluciones, el flujo de carga es el resultado de la migración de cationes y de aniones. En la semicelda de la izquierda, los iones cobre migran alejándose del electrodo sumergido en la solución, y los iones sulfato y bisulfato se mueven hacia él; en la semicelda de la derecha, los iones de plata se mueven hacia el electrodo y los aniones nitrato se alejan de él. Dentro del puente salino, la carga es transportada por la migración de los iones potasio hacia la derecha y la de los iones cloruro hacia la izquierda. Por tanto, todos los iones, en las tres soluciones, participan en el flujo de cargas.
- 3) En las superficies de los dos electrodos tiene lugar un tercer proceso. El cobre metálico es oxidado en el electrodo izquierdo, los iones plata son reducidos en el electrodo derecho y los electrones fluyen a través de un circuito externo o alambre hacia el electrodo de plata. En estas interfases, las reacciones redox acoplan la conducción iónica de la solución con la conducción de electrones.

Los procesos de los dos electrodos se describen mediante las reacciones:



Ecuación 1

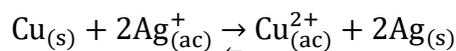


Ecuación 2

1.2 Tipos de celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas son galvánicas o electrolíticas aunque también pueden clasificarse como reversibles o irreversibles. Las **celdas galvánicas**, o **voltaicas**, almacenan energía eléctrica.

Las reacciones en los dos electrodos suceden simultáneamente y producen un flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo mediante un conductor externo. La celda mostrada en la imagen 1a muestra una celda galvánica que presenta un potencial de alrededor de 0.412 V cuando no se extrae corriente de ella. El electrodo de plata es positivo con respecto al electrodo de cobre. El electrodo de cobre, el cual es negativo con respecto del electrodo de plata, es la fuente potencial de electrones para el circuito externo cuando la corriente en la celda fluye. La celda en la imagen 1b es la misma celda galvánica, pero ahora está bajo descarga y por lo tanto los electrones se mueven por el circuito desde el electrodo de cobre hacia el electrodo de plata. Mientras es descargado, el electrodo de plata es el cátodo debido a la reducción de Ag^+ . El electrodo de cobre es el ánodo, dada la oxidación de Cu(s) . Las celdas galvánicas operan de manera espontánea y la reacción neta durante la descarga es llamada reacción espontánea de celda. Para la celda de la imagen 1b, la reacción espontánea de celda es:



Ecuación 3

Una **celda electrolítica**, en contraste con una celda voltaica, requiere una fuente externa de energía eléctrica para su operación. La celda en la imagen 1 puede ser operada como una celda electrolítica al conectar la terminal positiva de una fuente externa de voltaje con un potencial mayor que 0.412 V al electrodo de plata y a la terminal negativa de la fuente al electrodo de cobre, como se muestra en la imagen 1c.

Dado que la terminal negativa de una fuente externa es rica en electrones, los electrones fluyen desde esta terminal hacia el electrodo de cobre, donde se reduce el Cu^{2+} a Cu(s) . La corriente es acoplada por la oxidación de Ag(s) a Ag^+ en el electrodo derecho, produciendo electrones que fluyen hacia la terminal positiva de la fuente de voltaje. En la imagen 1b se puede observar que la dirección de la corriente en la celda electrolítica y las reacciones en los electrodos son también inversas a las que ocurren en la celda galvánica.

El electrodo de plata es forzado a convertirse en el ánodo, mientras que el electrodo de cobre es forzado a convertirse en el cátodo. La reacción que sucede cuando se aplica un voltaje mayor que el voltaje de una celda galvánica es la reacción opuesta a la reacción espontánea de celda.

La celda en la imagen 1 es ejemplo de una celda reversible, en la cual la dirección de la reacción electroquímica es invertida cuando se cambia la dirección del flujo de electrones. En una celda irreversible, el cambiar la dirección de la corriente provoca que se lleven a cabo semirreacciones completamente distintas en uno o en ambos electrodos.

1.3 Ánodos y cátodos

Se conoce como cátodo de una celda electroquímica al electrodo en el que tiene lugar la reducción, y a su vez el ánodo al electrodo en el que tiene lugar la oxidación. Para la celda galvánica de la figura 1b, el electrodo de plata es el cátodo y el electrodo de cobre es el ánodo. En cambio, en la celda electrolítica de la figura 1c, el electrodo de plata es el ánodo y el electrodo de cobre es el cátodo porque se invierten las reacciones de la semicelda.

1.4 Potenciales en celdas electroanalíticas

Generalmente en los métodos electroanalíticos se mide

- 1) La corriente en una celda electroquímica a un potencial fijo
- 2) El potencial de una celda mientras la intensidad de corriente esta fija en algún valor constante o es cero.

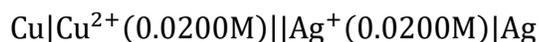
Es decir, en un sistema electroquímico, solo es posible controlar el potencial de la celda en un valor deseado y medir la intensidad de corriente resultante, o viceversa.

Si se elige controlar una variable, es imposible controlar la otra en forma independiente.

1.5 Potenciales de electrodo

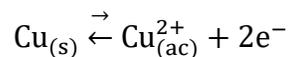
La reacción de una celda electroquímica está formada por dos reacciones de semicelda, y a su vez, cada semireacción tiene un potencial de electrodo que mide la fuerza impulsora de la semirreacción.

Si tomamos en cuenta la celda:

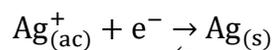


Ecuación 4

Las dos reacciones de semicelda de electrodo son:

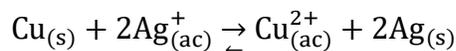


Ecuación 5



Ecuación 6

Para obtener la reacción de la celda, la segunda semirreacción se suma a la primera, de manera tal que se eliminen los electrones intercambiados, obteniendo:



Ecuación 7

La diferencia de potencial entre los electrodos de la celda de la ecuación 4 es una medida de la tendencia para que la reacción anterior alcance el estado de equilibrio.

Si se conocen los potenciales de electrodo para las dos semirreacciones, entonces se podría encontrar el potencial de celda E_{cel} de la siguiente manera:

$$E_{\text{Cel}} = E_{\text{derecha}} - E_{\text{izquierda}}$$

Ecuación 8

Donde E_{derecha} es el potencial de la semicelda que se escribe a la derecha del diagrama de la celda o en la notación abreviada ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}$), y $E_{\text{izquierda}}$ es el potencial de electrodo para la semirreacción que se escribe a la izquierda ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}$).

Cabe señalar que no existe ningún método para determinar el valor absoluto del potencial de un electrodo, porque los dispositivos para medir voltajes miden diferencia entre el potencial de interés y el potencial de semicelda por el contacto entre el dispositivo de medición del voltaje y la solución.

Los potenciales de semicelda son medidos respecto a un electrodo de referencia. Estos potenciales relativos pueden combinarse para dar potenciales de celda reales. Además, se pueden utilizar para calcular constantes de equilibrio de procesos de oxidación y reducción.

Con la finalidad de contar con una lista de potenciales de semicelda o de electrodo, se ha establecido al electrodo estándar de hidrogeno o el electrodo normal de hidrogeno como la referencia universal y por ello se le ha asignado un potencial con valor de (0.0 V)

El potencial de celda puede ser positivo o negativo dependiendo de la energía de los electrones del electrodo según sea el caso. Por consiguiente, cuando esta energía es mayor que la del electrodo estándar, el potencial del electrodo es negativo; cuando la energía de los electrones del electrodo en cuestión es menor que la del electrodo estándar, el potencial es positivo.

1.6 Electrodo estándar de hidrógeno

Este tipo de electrodo es fácil de construir, reversible y su comportamiento es altamente reproducible. El electrodo estándar de hidrógeno (EEH) es un típico electrodo de gas.

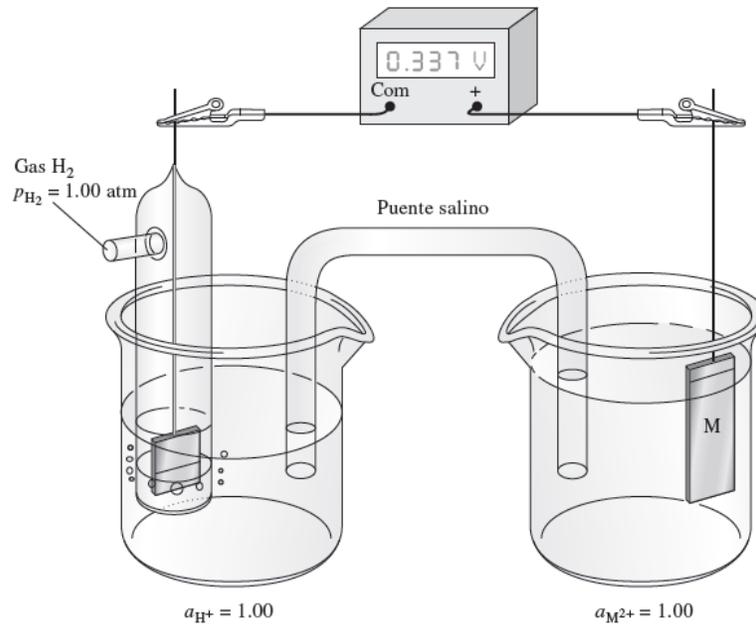
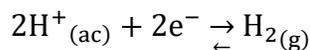


Imagen 3. Medición del potencial de electrodo para un electrodo M.

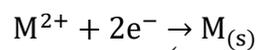
La semicelda izquierda de la imagen 3 muestra los componentes de un electrodo de hidrógeno característico. El conductor consta de una lámina de platino que ha sido platinizada. Los electrodos de platino se platinizan cubriendo sus superficies con una capa de platino finamente dividido mediante una rápida reducción química o electroquímica del H_2PtCl_6 . El platino de la superficie del electrodo no refleja la luz como lo hace el platino pulido, por lo que el electrodo se ve de color negro. A causa de este aspecto, el platino depositado se conoce como negro de platino y proporciona un área superficial grande para asegurar que la reacción proceda con rapidez en la superficie del electrodo. La corriente de hidrógeno mantiene la solución anexa al electrodo saturada de este gas. El electrodo de hidrógeno puede actuar

como positivo o como negativo dependiendo de la semicelda con la que se acople por medio del puente salino. La semirreacción correspondiente al EEH es:



Ecuación 9

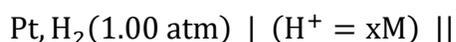
A la semicelda de la derecha de la imagen 3 se le asocia la reacción:



Ecuación 10

Considerando que la semicelda de la derecha consiste en una tira del metal M sumergida en una disolución de M^{2+} y la semicelda de la izquierda es un electrodo estándar de hidrógeno, el potencial E que se observa en voltímetro es el potencial de electrodo de la pareja M^{2+}/M . Además, si se supone que los potenciales de unión (la diferencia de potencial a lo largo del puente salino como resultado de la distribución de los cationes y aniones debida a las diferencias en la velocidad de difusión de estos iones en el medio salino) son cero y que la actividad del M^{2+} en la solución es exactamente 1.00, el potencial se llama potencial estándar de electrodo del sistema y se le representa con el símbolo E^0 . Es decir, el potencial estándar de electrodo para una semirreacción es el potencial de electrodo cuando todos los reactivos y productos tienen actividad igual a uno.

El electrodo de hidrógeno puede ser representado esquemáticamente como:



Ecuación 11

El potencial en la superficie del platino depende de la actividad del ion hidrogeno en la solución y de la presión parcial del hidrogeno que se utiliza para saturar la solución. Por ello las especificaciones para el electrodo estándar de hidrogeno son: actividad del ion hidrogeno igual a uno y una presión parcial de hidrogeno de una atmósfera. Si el electrodo cumple con estas condiciones, al potencial de este electrodo se le asigna el valor de exactamente cero volt a todas las temperaturas.

1.7 Efecto de la concentración sobre los potenciales de electrodo: la ecuación de Nernst

El potencial de electrodo es la medida de la diferencia de las concentraciones de las especies en la semicelda y sus valores de equilibrio. Por ello, existe una mayor posibilidad para que un proceso ocurra en una disolución concentrada que en una disolución diluida del mismo ion. En consecuencia, la magnitud del potencial de electrodo para este proceso debe ser mayor (más positivo) conforme aumenta la concentración del ion en una disolución.

Tomando en cuenta la semirreacción reversible



Ecuación 12

Donde las mayúsculas representan las formulas de las especies que participan en la reacción, la minúsculas el número de moles de cada especie y e^- el número de electrones intercambiados.

El potencial de electrodo para este proceso está dado por la ecuación:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Ecuación 13

Donde:

E^0 = potencial de electrodo estándar, (característico para cada semirreacción)

R = Constante de los gases ideales, 8.314510 V * C / K * mol

T = temperatura en Kelvin (K)

n = Número de moles de electrones que aparecen en la semirreacción para el proceso del electrodo como está descrito

F = Faraday = 9.6485309×10^4 C / mol (colulombs) por mol de electrones

ln = logaritmo natural = 2.303 log

Si sustituimos los valores numéricos de las constantes¹, convertimos a base 10 los logaritmos y especificamos 25 °C como la temperatura, obtenemos

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Ecuación 14

$$E = E^0 - \frac{\left(8.314510 \frac{\text{V} \cdot \text{C}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right) (298.15 \text{ K})}{(n) \left(9.6485309 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)} 2.303 \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Ecuación 15

Reduciendo términos:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Ecuación 16

La ecuación 16 es conocida como ecuación de Nernst en honor a Walther Nernst, el químico alemán responsable de su desarrollo.

1.8 El potencial de electrodo estándar, E^0

El potencial de celda E_{celda} está relacionado con la energía libre (ΔG) de reacción, mediante

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$$

Ecuación 17

De acuerdo con la ecuación de Nernst, cuando el cociente de concentraciones de especies (en realidad cociente de actividades) es igual a 1, el potencial de celda resultante es llamado potencial estándar de celda. Esta constante está relacionada

1. Harris. Daniel. "Análisis Químico Cuantitativo" 2ª Edición. Editorial Reverté S.A. España 2001.

con el cambio en la energía libre estándar para la reacción y, por tanto, con la constante de equilibrio mediante

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}} = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Ecuación 18

Donde R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta

El potencial de electrodo estándar proporciona información cuantitativa con respecto a la fuerza conductora para una semirreacción. Las características importantes de estas constantes son:

1. El potencial de electrodo estándar es una cantidad relativa dado que es el potencial de una celda electroquímica en la cual el electrodo de referencia es el electrodo estándar de hidrógeno, cuyo potencial recibe el valor de 0.000 V.
2. El potencial de electrodo estándar para una semirreacción se refiere a la reacción de reducción.
3. El potencial de electrodo estándar mide la fuerza relativa que tiende a conducir la semirreacción desde un estado con los reactivos y productos se encuentran en actividad igual a uno hacia un estado en el cual sus actividades de equilibrio en relación con el electrodo estándar de hidrógeno.
4. El potencial estándar de electrodo es independiente del número de moles de reactivos y productos.
5. Un potencial de electrodo positivo indica que la semirreacción en cuestión es espontánea con respecto a la del electrodo estándar de hidrógeno. Es decir, el oxidante en la semirreacción es un oxidante más fuerte que el ion hidrógeno. Un potencial con signo negativo indica exactamente lo contrario.
6. El potencial estándar de electrodo para una semirreacción depende de la temperatura.

Actualmente se dispone de los datos del potencial estándar de electrodo para un enorme número de semirreacciones.

Los potenciales de electrodo estándar se utilizan para calcular potenciales de celda y constantes de equilibrio para reacciones redox, así como para calcular datos para curvas de valoración redox. Cabe señalar que dichos cálculos en ocasiones conducen a resultados que son significativamente diferentes de aquellos que se obtendrían experimentalmente. Existen dos razones principales para explicar estas diferencias:

- 1) La necesidad de utilizar concentraciones, en lugar de actividades, en la ecuación de Nernst.
- 2) La consideración de otros equilibrios como disociación, asociación, formación de complejos.

2. Potenciometría

Dado que los potenciales de las celdas galvánicas dependen de las actividades de las especies iónicas presentes en la solución, las mediciones de los potenciales de la celda son de mucha importancia. En muchos casos se puede construir una celda en la que el potencial dependa de la actividad de una sola especie iónica de la solución. El potencial de uno de los electrodos de la celda dependerá de la actividad del ión a determinar; a este electrodo se le llama electrodo indicador. El otro electrodo es de referencia con potencial conocido y constante durante la medición.

Existen dos métodos para hacer mediciones experimentales. El primero consiste en hacer una sola medición del potencial de celda a partir del cual se puede determinar la actividad (o concentración) de un ión en particular. En el segundo método, el ión se puede titular y el potencial se mide en función del volumen de titulante. Al primer método se le llama potenciometría directa y se ha utilizado principalmente para medir el pH de soluciones acuosas aunque también se emplea para determinar otros iones, haciendo uso de electrodos selectivos de iones. Al segundo método se le llama titulación potenciométrica y utiliza la medición de un potencial para detectar el

punto de equivalencia de una titulación. Se puede aplicar a todos los tipos de reacciones que son adecuadas para el análisis volumétrico.

El equipo necesario para realizar mediciones potenciométricas es sencillo, económico y consta de un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un aparato para medir el potencial.

2.1 Electrodo de referencia

El electrodo de referencia tiene un potencial que se conocido y que es constante e insensible a la composición de la disolución del analito. Además, este electrodo es resistente, fácil de construir.

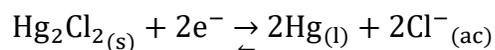
2.1.1. Electrodo de referencia de calomelanos

Los electrodos de referencia de calomelanos están elaborados de mercurio en contacto con una disolución que está saturada con cloruro de mercurio (I) (calomelano) y que también contiene una solución saturada de cloruro de potasio. Las semiceldas de calomelanos se representan como se muestra a continuación:



Ecuación 19

El termino saturado se refiere a la concentración molar x de KCl (alrededor de 4.6 M) y no a la concentración de Hg_2Cl_2 ; todos los electrodos de calomel están saturados con Hg_2Cl_2 . El potencial de electrodo para esta semicelda está determinado por la reacción:



Ecuación 20

Depende de la concentración de cloruros. Por lo cual, la concentración de KCl debe especificarse.

*El calomelano Hg_2Cl_2 tiene una solubilidad limitada en agua ($K_{ps}=1.8 \times 10^{-18}$ a 25 °C). En la imagen 4 se muestra el enlace Hg-Hg en la estructura molecular.

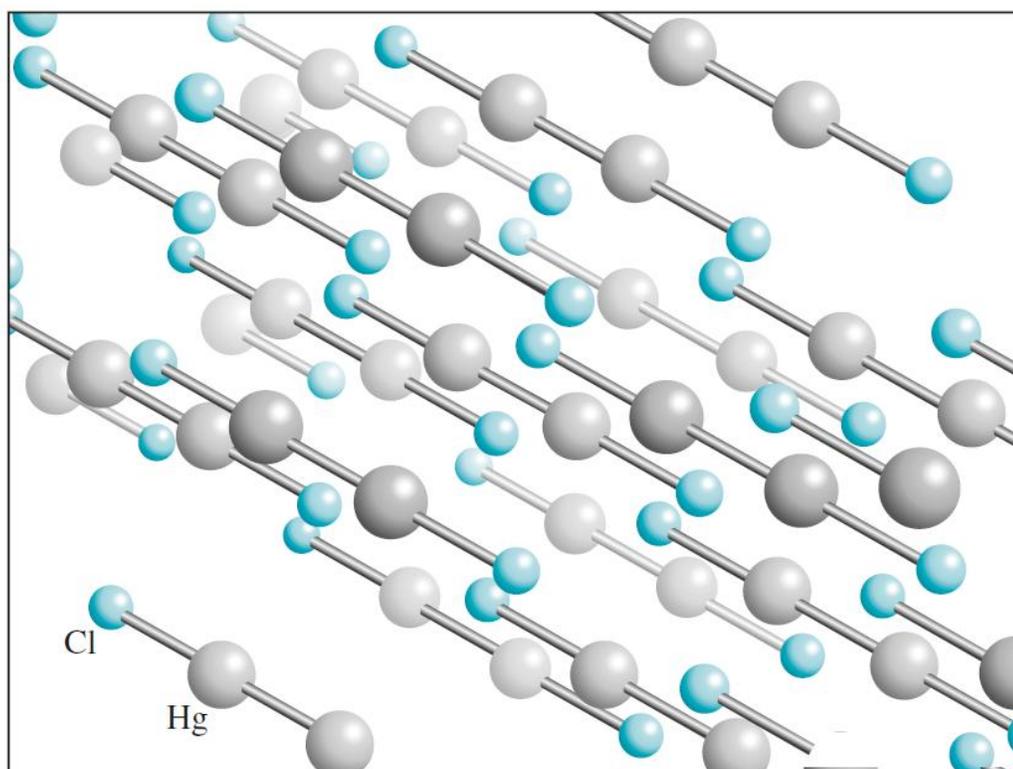


Imagen 4. Estructura cristalina del calomelano Hg_2Cl_2 .

Actualmente se cuenta comercialmente con una amplia variedad de electrodos de calomelanos, como el electrodo ilustrado en la imagen 5. La estructura en forma de H del electrodo está hecha de vidrio, el brazo derecho del electrodo contiene un contacto eléctrico de platino, una pequeña cantidad de pasta de mercurio/cloruro de mercurio (I) en cloruro de potasio saturado, y unos cuantos cristales de KCl. El tubo está lleno de KCl saturado, el cual actúa como puente salino a través de una pieza de Vycor (“vidrio sediento”) que sella el extremo del brazo izquierdo. Este tipo de unión tiene una resistencia alta (de 2000 a 3000 Ω) y capacidad de transportar corriente limitada, pero presenta contaminación baja de la disolución del analito

debido a las fugas de la disolución de cloruro de potasio. También hay disponibles otras opciones de ECS que tienen resistencia menor y mejor contacto eléctrico con la disolución del analito, pero presentan una contaminación mayor al caso anterior. Debido a los cuidados que se deben tener con la contaminación por mercurio, los ECS han sido menos comunes con el paso del tiempo, pero para algunos casos en particular superan a los electrodos de referencia de $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}$.

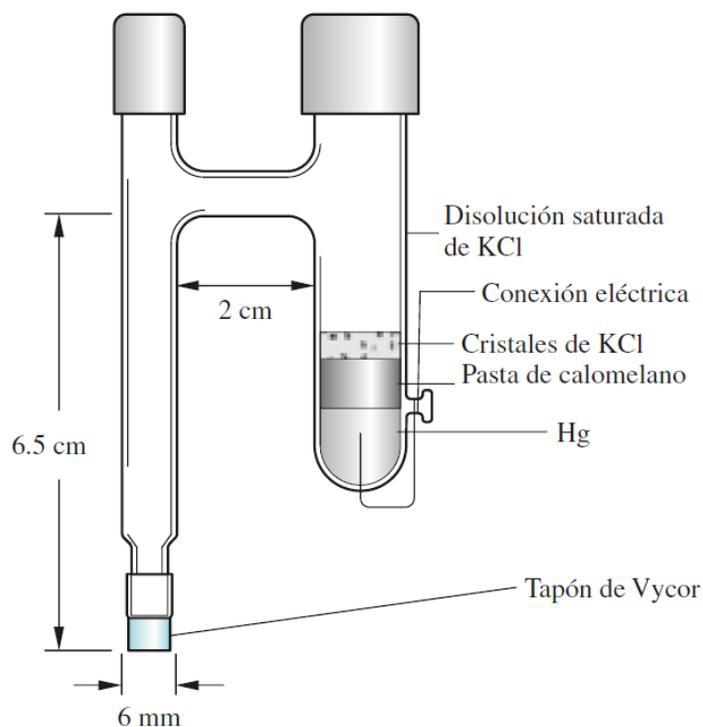


Imagen 5. Diagrama de un electrodo comercial de calomelanos saturado típico.

A 25 °C, el potencial del electrodo saturado de calomelanos frente al electrodo estándar de hidrógeno es de 0.244 V.²

² Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler y Stanley R. Crouch. Fundamentos de química analítica. 9ª Ed, .Cengage learning. México 2015.

2.1.2. Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata

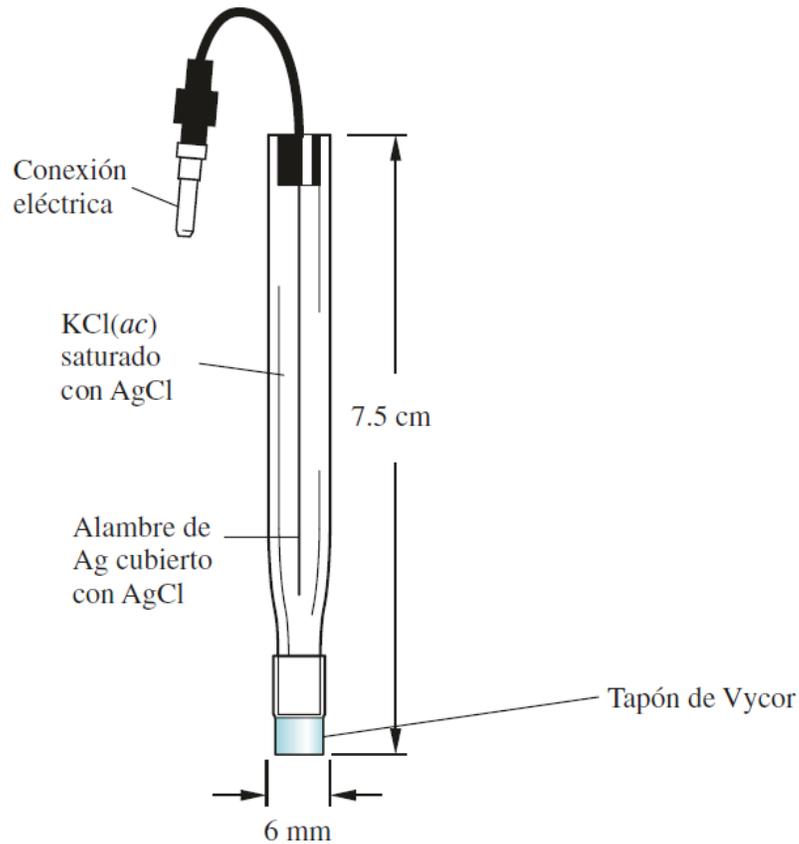


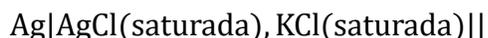
Imagen 6. Diagrama de un electrodo de plata/cloruro de plata que muestra las partes del electrodo que producen el potencial de electrodo de referencia, E_{ref} , y el potencial de unión, E_j .

La imagen 6 muestra un ejemplo comercial del electrodo de plata/cloruro de plata. La estructura consta de una pieza de tubo de vidrio que tiene una abertura estrecha en el fondo que está conectada a un tapón de Vycor para hacer contacto con la disolución del analito. El tubo contiene un alambre de plata cubierto con una capa de cloruro de plata que está inmersa en una disolución de cloruro de potasio saturada con cloruro de plata.

El depósito de cloruro de plata en el alambre se realiza mediante la aplicación de un voltaje de oxidación a un alambre de plata sumergido en una solución diluida de ácido clorhídrico. A continuación este se introduce en una solución saturada de

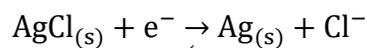
cloruro de potasio. Un puente salino conecta la solución de cloruro de potasio con el sistema del electrodo.

Este electrodo de referencia se representa como sigue:



Ecuación 21

Y el potencial de electrodo está dado por la semirreacción:



Ecuación 22

Los electrodos de plata/cloruro de plata tienen la ventaja de que pueden ser utilizados a temperaturas superiores a los 60 °C, a diferencia de los electrodos de calomelanos, aunque, los iones mercurio (II) reaccionan con menos componentes que los iones plata. Dichas reacciones pueden llegar a provocar obstrucción en la unión entre el electrodo y la disolución del analito.

A 25 °C, el potencial para el electrodo saturado de plata/cloruro de plata frente al electrodo estándar de hidrógeno es de 0.199 V.³

2.1.3. Potenciales de unión líquida

Al entrar en contacto dos disoluciones electrolíticas distintas, en la interfase se origina una diferencia de voltaje llamada potencial de unión. Este potencial se localiza en los extremos del puente salino que conecta una celda y es el resultado de la distribución de los cationes y aniones a lo largo de la interfaz debida a las diferencias en la velocidad de difusión de estas especies. La imagen 7 muestra una unión líquida muy simple que consta de una disolución de ácido clorhídrico 1 M que

³ Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler y Stanley R. Crouch. Fundamentos de química analítica. 9ª Ed. .Cengage learning. México 2015.

está en contacto con otra que tiene 0.01 M de dicho ácido. Una barrera porosa inerte, como una placa de vidrio sinterizado, previene que las dos disoluciones se mezclen.

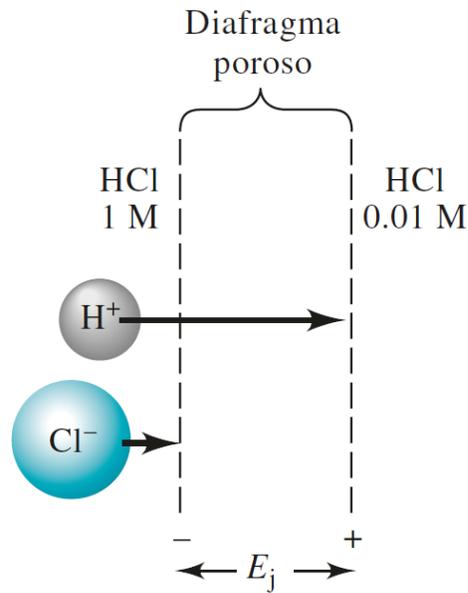


Imagen 7. Representación esquemática de una unión líquida. Se muestra la fuente de potencial de unión, E_j . El largo de las flechas corresponde a las movilidades relativas de los iones.

La unión líquida puede ser representada como:



Ecuación 23

Los iones hidrógeno y cloruro se difunden a través de la interfase desde la disolución más concentrada hacia la más diluida, esto es, de izquierda a derecha. La fuerza motriz para cada ion es proporcional a la diferencia de actividades entre las dos disoluciones. Así, los iones hidrógeno difunden más con mayor rapidez que los iones cloruro, lo que ocasiona una separación de cargas. El lado más diluido se carga positivamente debido a la difusión más rápida de los iones hidrógeno. El lado concentrado, adquiere una carga negativa debido al exceso de los iones cloruro que se mueven con mayor lentitud. La carga que se desarrolla tiende a contrarrestar las

diferencias en las tasas de difusión de los dos iones de tal manera que se alcanza una condición de equilibrio rápidamente. La diferencia de potencial resultante de esta separación de cargas puede ser de varias centésimas de un volt.

La magnitud del potencial de unión líquida se puede minimizar colocando un puente salino entre las dos disoluciones. La efectividad del puente salino es mayor si las movilidades de los iones positivos y negativos en el puente son casi iguales y sus concentraciones son grandes, por ello, generalmente como puente salino se usa KCl saturado porque los iones potasio y cloruro tienen movilidades similares.

2.2 Electrodo indicadores

Un electrodo indicador ideal responde de manera rápida y reproducible a los cambios en la concentración de un ión analito. Los electrodos indicadores son de tres tipos:

1. Metálicos
2. Electrodo selectivos de iones
3. Transistores de efecto de campo sensible a iones.

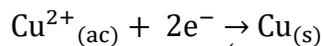
2.2.1. Electrodo indicadores metálicos

Los electrodos indicadores metálicos generan un potencial eléctrico en respuesta a una reacción redox que tiene lugar en una superficie metálica. Es conveniente clasificar los electrodos indicadores metálicos en:

1. Electrodo de primera especie
2. Electrodo de segunda especie
3. Electrodo de tercera especie
4. Electrodo redox inerte.

2.2.1.1. Electrodo de primera especie

Un electrodo de primera especie es un electrodo de metal puro que está en equilibrio directo con su catión en la disolución. Solo hay una reacción involucrada. Por ejemplo, el equilibrio entre el cobre y su catión Cu^{2+} es:



Ecuación 24

Para el cual

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Ecuación 25

Donde E_{ind} es el potencial de electrodo para el electrodo metálico y $a_{\text{Cu}^{2+}}$ es la actividad del ion (o en una disolución diluida, aproximadamente su concentración molar, $[\text{Cu}^{2+}]$).

Una expresión general para cualquier metal y su catión es:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{X}^{n+}/\text{X}}^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log a_{\text{X}^{n+}} = E_{\text{X}^{n+}/\text{X}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \text{pX}$$

Ecuación 26

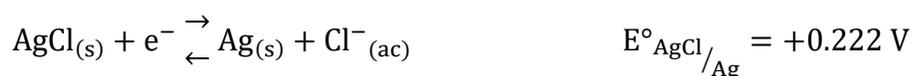
Los sistemas de electrodos de primera especie no son ampliamente utilizados en determinaciones potenciométricas, dado que los electrodos metálicos indicadores no son muy selectivos y responden no solo a sus propios cationes sino también a otros cationes que se reducen más fácilmente. Además, muchos electrodos metálicos, como los de zinc y cadmio, solo pueden ser utilizados en disoluciones neutras o básicas debido a que se disuelven en la presencia de ácidos. Otra razón es que algunos metales se oxidan tan fácilmente que solo pueden ser utilizados cuando las disoluciones del analito son desaireadas para eliminar el oxígeno. Finalmente, ciertos metales más duros, como el hierro, el cromo, el cobalto y el níquel, no producen potenciales reproducibles. Por estas razones, los únicos sistemas de electrodos de primera especie que se ha utilizado en potenciometría son el de Ag/Ag^+ y el de

Hg/Hg²⁺ en disoluciones neutrales y los de Cu/Cu²⁺, Zn/Zn²⁺, Cd/Cd²⁺, Bi/Bi³⁺, Tl/Tl⁺ y Pb/Pb²⁺ en disoluciones desaireadas.

2.2.1.2. Electrodo de segunda especie

Los metales también responden a las actividades de aniones que forman precipitados poco solubles o complejos estables con dichos cationes. El potencial de un electrodo de plata, por ejemplo, correlaciona su reproducibilidad con la actividad del ion cloruro en una disolución saturada con cloruro de plata. En esta situación, la reacción del electrodo se puede escribir como:

Los electrodos metálicos responden a las actividades de aniones con los que forman precipitados o complejos estables. Por ejemplo, la plata puede servir como un electrodo de segunda clase para haluros y aniones pseudohaluro. Para determinar iones cloruro, se satura con cloruro de plata la capa de solución de analito adyacente al electrodo de plata. La reacción que ocurre en el electrodo es:



Ecuación 27

La expresión de Nernst para este proceso a 25°C es:

$$E_{\text{ind}} = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + 0.0592 \text{ pCl}$$

Ecuación 28

La presencia del depósito de cloruro de plata en el alambre de plata del electrodo y la capa de cloruro de plata en la disolución del analito adyacente al electrodo ocasiona que rápidamente haya un equilibrio entre los sólidos.

2.2.1.3. Electrodo de tercera especie

Los electrodos de tercera especie son electrodos metálicos que responden a un catión diferente. Por ejemplo, los electrodos de mercurio pueden ser utilizados para determinar iones calcio.

2.2.1.4. Electrodo metálico inerte

Varios conductores relativamente inertes como el platino, el oro, el paladio y el carbono, pueden ser utilizados para monitorear sistemas redox. Por ejemplo, el potencial de un electrodo sumergido en una disolución de cerio (III) y cerio (IV) es:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$

Ecuación 29

En este caso, el electrodo inerte actúa como una fuente de electrones transferidos desde un sistema redox en la solución. Cabe señalar que los procesos de transferencia de electrones en este tipo de electrodos no suelen ser reversibles, es decir, cuando la transferencia de electrones es demasiado lenta, no se logra el equilibrio y por ello se dice que la reacción es irreversible. Como consecuencia, los electrodos inertes no responden de manera predecible a muchas semirreacciones.

2.2.2. Electrodo selectivo de iones

Los electrodos selectivos de iones responden selectivamente a un ion y básicamente se diferencian de los electrodos mencionados anteriormente en que los electrodos selectivos de iones no implican procesos redox. El potencial se desarrolla a través de una membrana que separa una solución interna de la

solución analizada. Este tipo de electrodos también son distintos en la composición física o química de la membrana.

Los electrodos de membrana selectivos de iones se clasifican en:

1. Electrodos de membrana cristalina
 - a) Cristal simple (Ejemplo: LaF_3 para determinar de F^-)
 - b) Cristal policristalino o mezcla (Ejemplo: Ag_2S para determinar S^{2-} o Ag^+)
2. Electrodos de membrana no cristalina
 - a. Vidrio (Ejemplo: vidrios al silicato para determinar H^+ y cationes monovalentes como Na^+)
 - b. Líquida (Ejemplo: intercambiadores de iones líquidos para determinar Ca^{2+} y transportadores neutros para K^+)
 - c. Líquido inmovilizado en polímero rígido (Ejemplo: matriz de PVC para determinar Ca^{2+} , NO_3^-)

Todas las membranas selectivas de iones tienen propiedades que le dan sensibilidad y selectividad a los electrodos hacia ciertos iones. Estas membranas deben tener:

- 1) mínima solubilidad en la solución a analizar
- 2) presentar conductividad eléctrica debida a la migración interna de iones
- 3) reactividad selectiva con el analito, es decir, debe haber unión de la membrana con el ión de interés ya sea por intercambio iónico, cristalización o complejación.

2.2.3. Transistores de efecto de campo sensibles a iones(TECSI)

El transistor de efecto de campo, o transistor de efecto de campo de óxido metálico (TECOM), es un dispositivo semiconductor muy pequeño y de estado sólido que es ampliamente utilizado en las computadoras y en otros circuitos eléctricos como interruptor para controlar el flujo de corriente en los circuitos. Una de las dificultades

de este tipo de dispositivos en circuitos electrónicos es su elevada sensibilidad a las impurezas iónicas en superficies.

Los **transistores de efecto de campo sensibles a iones** (TECSI) surgen como resultado de numerosos estudios sobre la sensibilidad de los TECOM hacia las impurezas iónicas en las superficies para la determinación potenciométrica selectiva de varios iones.

Los TECSI tienen ventajas sobre otros electrodos de membrana, como su dureza, pequeño tamaño, respuesta rápida, baja impedancia eléctrica, son inertes en ambientes extremos, no requieren hidratación previa a su uso y se pueden almacenar indefinidamente en estado seco. A pesar de esto, tardó mucho tiempo en comercializarse este tipo de electrodos debido a la dificultad para desarrollar la tecnología necesaria para encapsular los dispositivos con el fin de obtener un producto estable. En la actualidad, se producen TECSI para la determinación de pH.

2.2.3.1. Sondas sensibles a gases

Una sonda potenciométrica sensible a gases consiste en un tubo que contiene un electrodo de referencia, un electrodo con selectividad iónica y una disolución electrolítica. Una membrana delgada, reemplazable y permeable a gases está fija en uno de los extremos del tubo y sirve como barrera entre la disolución interna y la disolución del analito. Como se puede ver en la imagen 8, este dispositivo consiste en una celda electroquímica completa. Las sondas sensibles a gases son ampliamente utilizadas para determinar los gases disueltos en el agua y en otros disolventes.

2.2.3.2. Composición de la membrana

Una membrana microporosa se fabrica a partir de un polímero hidrofóbico. Como su nombre lo indica, la membrana es altamente porosa (el tamaño promedio del poro es menor a 1 μm) y permite el paso libre de gases; al mismo tiempo, el polímero

repelente al agua previene que el agua y los iones del soluto entren a los poros. El grosor de la membrana es de 0.1 mm aproximadamente.

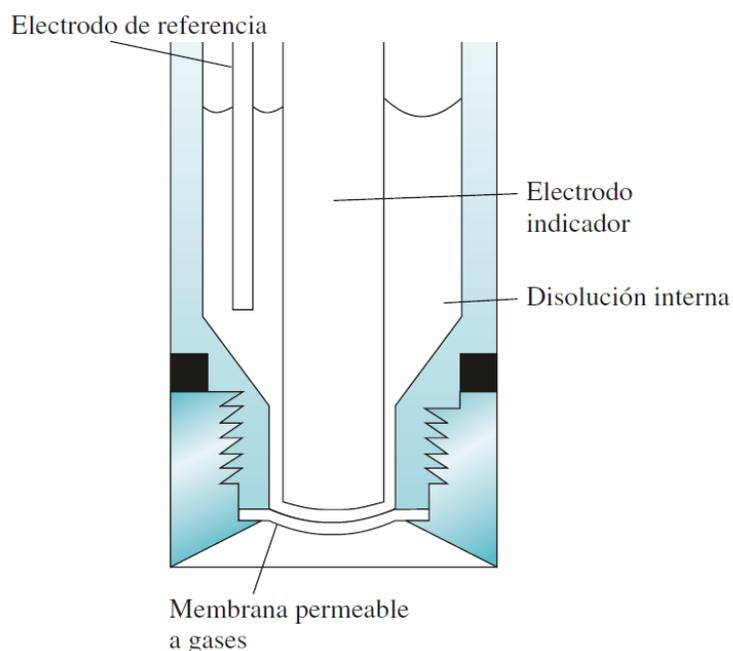


Imagen 8. Diagrama de una sonda sensible a gases.

3. VALORACIONES REDOX

Una valoración redox está basada en una reacción de oxidación- reducción entre el analito y el valorante. Para que una reacción redox sea empleada en una titulación, la reacción debe de ser completa, llegar al equilibrio rápidamente, tiene que existir un punto de equivalencia definido entre el oxidante y el reductor, y se debe disponer de una técnica para detección del punto final. Puesto que hay muchos elementos que existen en más de un estado de oxidación, las aplicaciones de las valoraciones redox son bastante numerosas.

Entre las opciones más comunes que se emplean para la detección de un punto final de una valoración se encuentra la aplicación de la potenciometría y la adición indicadores químicos. Los indicadores químicos son sustancias coloreadas que se oxidan o se reducen a potenciales particulares cambiando de color y deben elegirse

de manera que estos potenciales sean muy cercanos al valor del potencial de punto de equivalencia.

Algunos reactivos que se emplean como valorantes son sustancias coloreadas que en ocasiones pueden emplearse como autoindicadores cuando los productos de la reacción son incoloros o poco coloreados. Cuando se observa un ligero exceso de reactivo coloreado, la valoración ha llegado a su fin.

En una valoración redox seguida potenciométricamente se mide el potencial de un electrodo indicador en función del volumen de titulante. El equipo que se emplea para la obtención de una curva de valoración consiste en un electrodo de referencia, un electrodo indicador, un potenciómetro, bureta con titulante y contenedor con la solución valorada.

Las valoraciones potenciométricas proveen datos que son más confiables que las valoraciones realizadas con indicadores coloridos ya que se obtienen valores más precisos en el punto de equivalencia, además de que permite seguir el curso de la titulación.

En la curva de valoración se representa la diferencia de potencial en función del volumen de valorante añadido. El punto de equivalencia se caracteriza por un brusco cambio de voltaje. El valor del potencial en cualquier punto de esta valoración depende solo de la relación de reactivos. Si la estequiometría de reacción es 1:1, la curva será simétrica; en cambio, una curva no es simétrica en torno al punto de equivalencia cuando la estequiometría de reacción no es equimolar.

La variación del voltaje cerca del punto de equivalencia aumenta a medida que la diferencia de los E° de los dos pares redox que intervienen en la valoración aumenta. Cuanto mayor es la diferencia de los E° , mayor es la constante de equilibrio en la reacción de valoración.

EXPERIMENTACIÓN

A) Electrodo de referencia $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$

Con un electrodo de vidrio combinado roto, utilizando unas pinzas de punta, se fragmentó la estructura del electrodo hasta rescatar el alambre de Plata con el depósito de cloruro de plata, correspondiente al electrodo de referencia del electrodo mencionado.

*NOTA: En caso de no encontrar el depósito de cloruro de plata, se procedería con la electrodeposición de esta sal en el alambre rescatado. Dicho procedimiento se describe en el Anexo 1.

B) Electrodo indicador de Platino

Con un electrodo de platino roto, utilizando unas pinzas, se fragmentó la estructura del electrodo hasta rescatar la placa de platino. No se le realizó tratamiento posterior.

C) Ensamble de Microelectrodo combinado

El ensamble de este microelectrodo se realizó mediante dos tubos pequeños de vidrio unidos lateralmente (previamente elaborados). La incorporación de los elementos del microelectrodo combinado a los tubos de vidrio se dio de la siguiente manera:

- 1) En un tubo de vidrio, se introdujo la placa de Pt (electrodo indicador) y se aplicó temperatura con un soplete hasta que el vidrio se fundió con la placa.
- 2) En el otro tubo de vidrio, el extremo en el que se sumergirá el microelectrodo, se colocó una capa de silicón que cerró herméticamente el tubo.

- 3) A continuación se insertó un hilo de algodón en el silicón de manera que atravesase por completo esta capa.
- 4) Se depositó una solución saturada de cloruro de potasio en el tubo con silicón.
- 5) Se introdujo el alambre de plata/cloruro de plata en la solución.
- 6) Ambos alambres se conectaron por separado al potenciómetro mediante dos caimanes con el cable BNC.

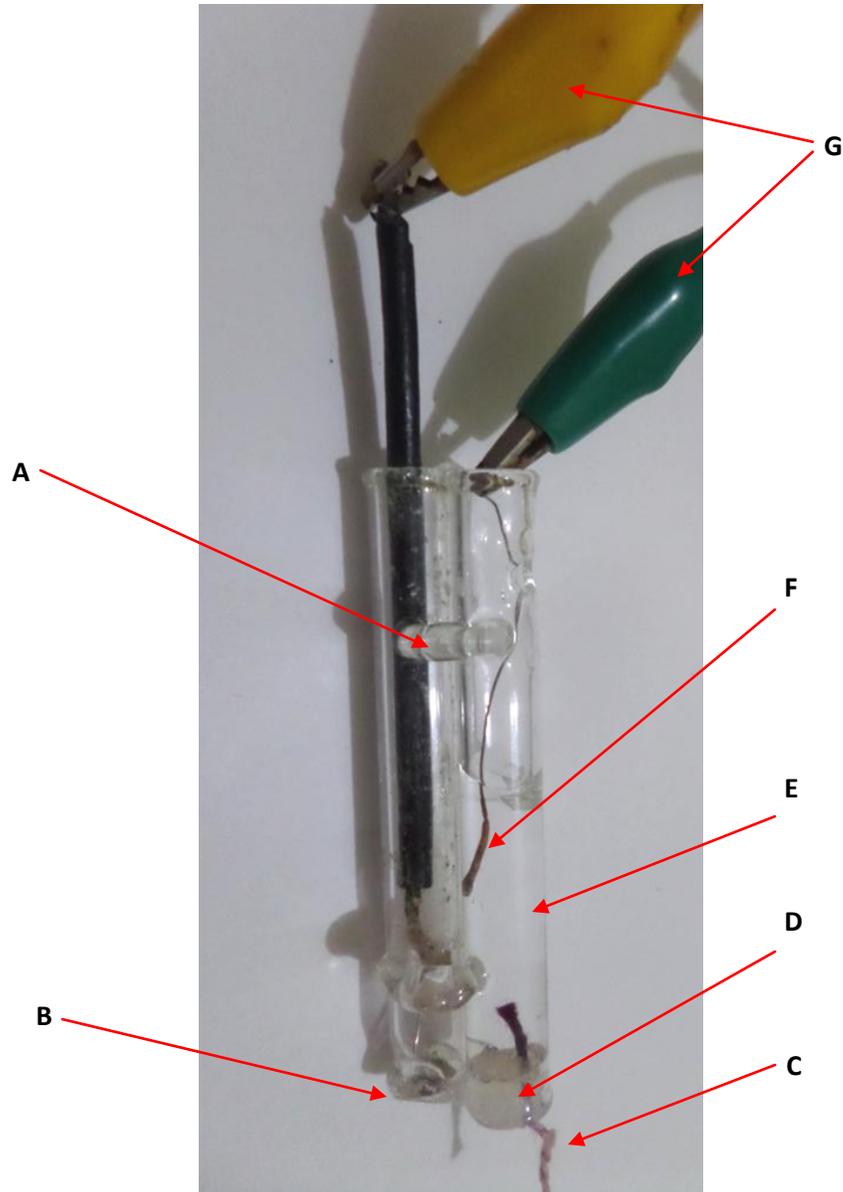


Imagen 9. Microelectrodo ensamblado

SIMBOLOGÍA

- A Tubos de Vidrio unidos lateralmente
- B Alambre de Platino
- C Hilo de Algodón
- D Tapón de silicón
- E Solución Saturada de Cloruro de Potasio
- F Alambre de Plata con depósito de Cloruro de Plata
- G Caimanes

D) Funcionamiento de microelectrodo combinado

Con la finalidad de comprobar el funcionamiento del microelectrodo combinado y compararlo con un electrodo comercial, se realizó una valoración redox de Sulfato Ferroso Amoniacal con Sulfato Cérico siguiendo la reacción potenciométricamente.

Para la titulación, se emplearon 3 soluciones, una de Sulfato Ferroso Amoniacal $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elaborada a partir de Reactivo Analítico J.T. Baker con concentración aproximada de 0.1M. Esta solución se aforó con H_2SO_4 0.1M (solución comercial) y como titulante se empleó una solución comercial de Sulfato Cérico $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ de la misma marca, de concentración 0.1M. Durante el seguimiento de la valoración se utilizó un electrodo de combinado (Pt-Ag⁰/AgCl) marca Hanna, el microelectrodo previamente elaborado y dos potenciómetros de marca Oakton modelo 110 Series. Cada electrodo fue conectado a un potenciómetro independiente. Con una pipeta volumétrica se tomó una alícuota de 7 mL de solución de sulfato ferroso amoniacal y se valoró con la solución de sulfato cérico utilizando una bureta con capacidad de 10 mL clase A con una graduación mínima de 0.05 mL y una precisión de ± 0.1 mL. La valoración se realizó de manera convencional y se siguió simultáneamente con los dos electrodos y su correspondiente potenciómetro hasta alcanzar un volumen de 12 mL de titulante.

El esquema del equipo experimental utilizado se presenta en la imagen 10

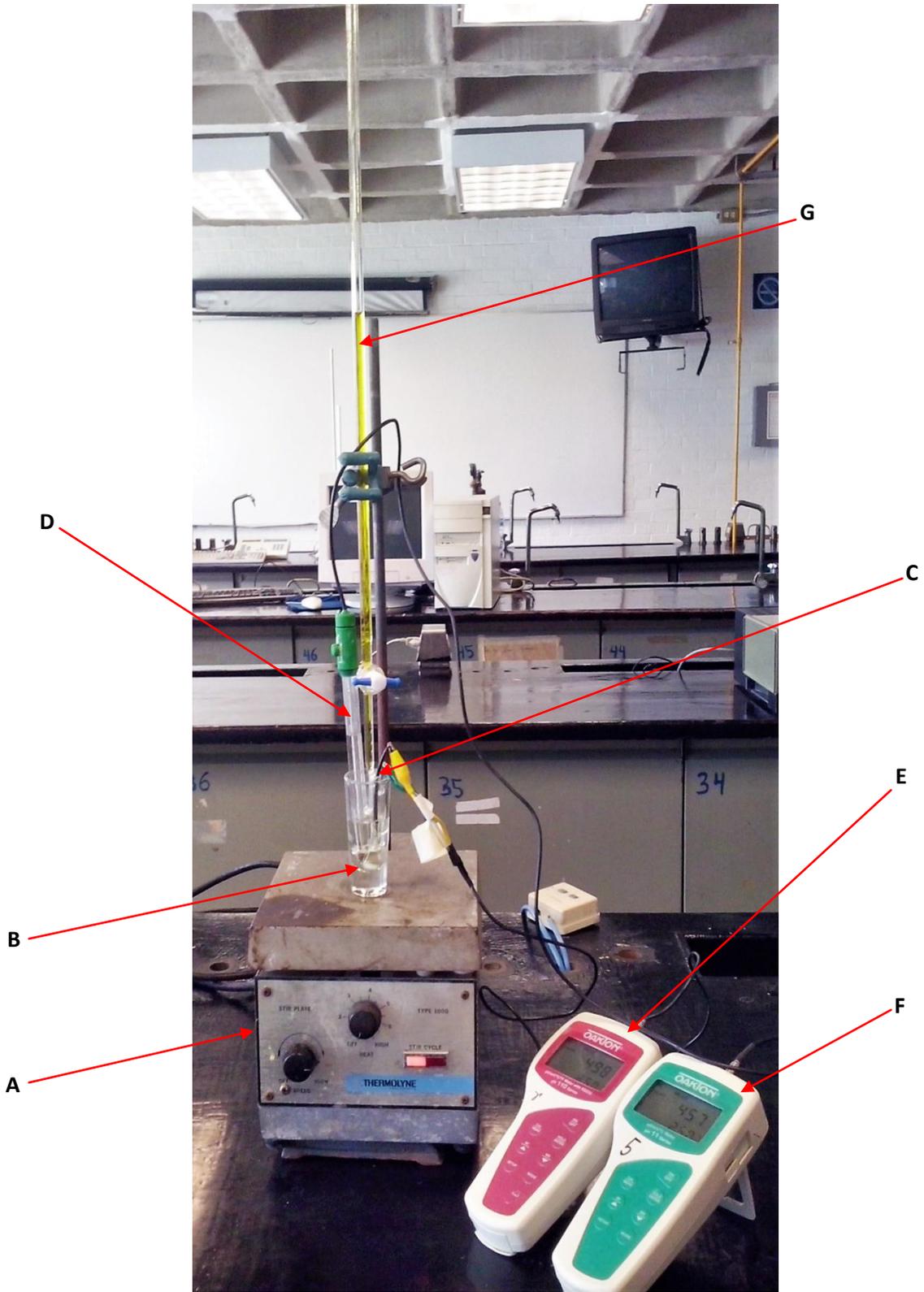


Imagen 10. Montaje del equipo para valoración potenciométrica redox

SIMBOLOGÍA

A	Parrilla de Agitación
B	Copa Tequilera con Alícuota de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1M
C	Microelectrodo
D	Electrodo convencional
E	Potenciómetro con microelectrodo combinado
F	Potenciómetro con electrodo convencional
G	Bureta con $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M

Se realizaron 10 réplicas de la valoración y los datos obtenidos se procesaron matemáticamente.

RESULTADOS

Experimentalmente se observó que la alícuota inicial de Sulfato Ferroso Amoniacal 0.1M (concentración aproximada), en Ácido Sulfúrico 0.1M (solución comercial) era de coloración azul claro, casi incolora. Durante las primeras adiciones de titulante, la solución permaneció sin cambio de coloración aparente aunado al ligero aumento gradual de potencial pero al acercarse al punto de equivalencia, el potencial aumentó cada vez más, lo que se manifestó con la persistencia del color amarillo del Sulfato Cérico 0.1M (solución comercial) hasta finalmente al llegar al punto de equivalencia donde, el potencial aumentó bruscamente y el tiempo de estabilización en la lectura fue mayor debido al tiempo necesario para que la reacción llegara al equilibrio; este hecho se asocia al predominio de tonalidad amarilla en la solución. Durante la titulación se observó que el tiempo de estabilización de la lectura de potencial tras cada adición de titulante, era relativamente corto para ambos electrodos.

Cabe señalar que el volumen de alícuota corresponde al volumen necesario para cubrir el orificio poroso puente salino) del electrodo convencional.

A continuación, en la tabla 1 y 2 se presentan los resultados de las 10 valoraciones de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal 0.1M (aproximadamente), en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M seguidas potenciométricamente con el microelectrodo elaborado y el electrodo convencional simultáneamente.

Tabla 1. Diez valoraciones seguidas potenciométricamente con microelectrodo elaborado

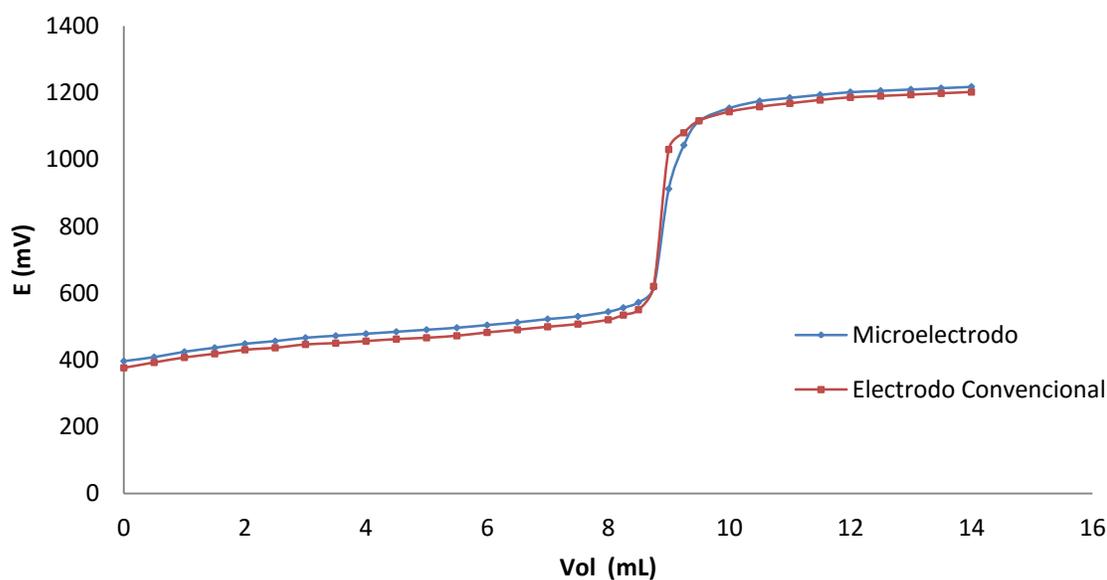
Vol. Titulante (mL)	E (mV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	352	429	447	448	451	394	396	446	484	446
0,5	361	442	452	450	453	404	408	454	486	455
1	370	454	459	454	464	416	424	462	487	461
1,5	379	464	465	462	471	430	436	468	491	467
2	387	471	472	468	474	440	448	474	495	479
2,5	393	477	479	474	480	446	456	482	499	485
3	401	483	483	481	486	453	466	486	505	493
3,5	407	488	490	491	490	459	472	492	513	499
4	413	494	494	495	498	464	478	496	523	507
4,5	419	499	500	501	504	472	484	500	529	511
5	423	504	505	507	508	479	490	504	535	517
5,5	427	509	511	513	514	489	496	508	541	521
6	431	517	517	519	518	493	504	512	545	529
6,5	433	521	525	525	524	499	512	516	553	533
7	435	529	532	534	530	505	522	520	558	539
7,5	439	536	543	542	540	515	530	524	566	547
8	444	547	554	554	549	527	544	527	572	549
8,25	446	558	564	566	568	538	556	531	576	551
8,5	449	587	575	581	577	562	572	536	580	553
8,75	977	1052	1001	887	864	780	616	699	808	572
9	1101	1112	1104	1071	1021	1100	912	1109	1090	1092
9,25	1123	1133	1144	1102	1068	1140	1043	1137	1131	1119
9,5	1142	1158	1168	1137	1104	1157	1115	1148	1140	1135
10	1180	1173	1177	1160	1137	1174	1154	1163	1161	1148
10,5	1190	1181	1187	1169	1163	1181	1175	1171	1173	1162
11	1194	1190	1192	1179	1175	1192	1185	1177	1177	1168
11,5	1200	1196	1196	1190	1185	1200	1194	1183	1185	1175
12	1204	1200	1200	1194	1192	1206	1202	1192	1190	1179
12,5	1208	1204	1204	1198	1196	1212	1206	1196	1196	1181
13	1212	1208	1208	1202	1200	1216	1210	1200	1200	1187
13,5	1214	1210	1212	1206	1204	1220	1214	1204	1204	1190
14	1218	1214	1214	1208	1206	1224	1218	1206	1206	1192

Tabla 2. Diez valoraciones seguidas potenciométricamente con electrodo convencional.

Vol. Titulante (mL)	E (mV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	323	342	362	366	374	377	376	344	363	364
0,5	360	380	392	389	393	398	392	373	387	403
1	374	401	405	403	412	410	407	387	400	414
1,5	390	413	419	414	422	422	418	397	413	424
2	402	421	427	422	429	432	430	405	421	436
2,5	410	429	435	430	437	438	436	419	427	440
3	420	437	441	438	444	442	446	425	435	448
3,5	430	445	449	448	450	448	450	435	443	452
4	438	451	451	452	457	450	456	439	453	460
4,5	444	459	457	458	463	456	462	443	459	464
5	448	465	463	464	467	462	466	449	465	470
5,5	454	471	468	470	475	470	472	455	473	476
6	460	479	475	475	479	476	482	461	477	484
6,5	466	485	487	481	485	482	490	467	489	492
7	468	495	493	489	494	486	499	475	495	506
7,5	474	504	508	498	504	496	507	483	507	518
8	488	518	527	511	516	504	520	492	522	530
8,25	496	545	549	530	550	514	534	514	545	538
8,5	504	757	599	569	590	553	550	532	563	552
8,75	1007	1104	1098	1062	1094	1011	620	1063	1057	944
9	1051	1130	1130	1112	1141	1057	1030	1109	1098	1034
9,25	1072	1139	1149	1129	1151	1094	1080	1121	1121	1149
9,5	1089	1153	1163	1141	1163	1110	1116	1127	1138	1157
10	1123	1165	1169	1156	1173	1134	1143	1141	1164	1168
10,5	1135	1173	1177	1162	1182	1149	1158	1147	1173	1179
11	1143	1182	1181	1171	1188	1164	1168	1153	1180	1185
11,5	1153	1186	1185	1177	1194	1173	1178	1159	1186	1191
12	1157	1190	1191	1183	1198	1179	1186	1175	1188	1193
12,5	1163	1196	1195	1187	1200	1185	1190	1179	1190	1196
13	1171	1200	1197	1191	1203	1191	1194	1185	1199	1203
13,5	1177	1204	1201	1197	1207	1197	1198	1187	1202	1205
14	1183	1208	1205	1199	1209	1199	1202	1189	1204	1207

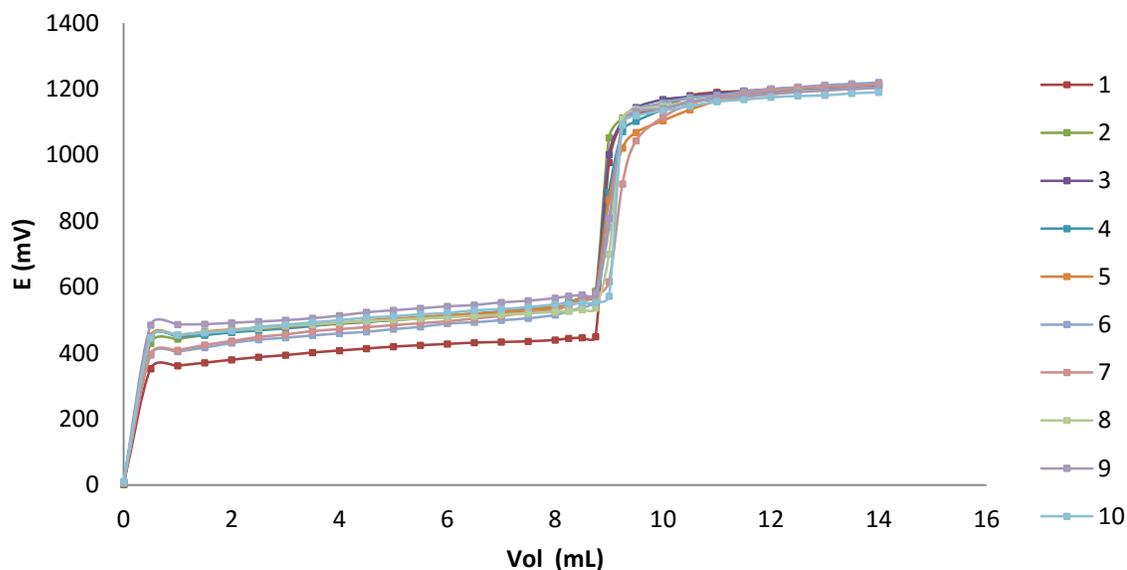
En el gráfico 1 se muestra el ejemplo de una de las Curvas de Valoración de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniaca 0.1M (concentración aproximada), en Ácido Sulfúrico 0.1M (solución comercial) con Sulfato Cérico 0.1M (solución comercial). La diferencia de potencial fue obtenida simultáneamente a partir de la misma solución con el microelectrodo elaborado y el electrodo convencional.

Gráfico 1. Valoración No. 7 de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniaca aproximadamente 0.1M en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M



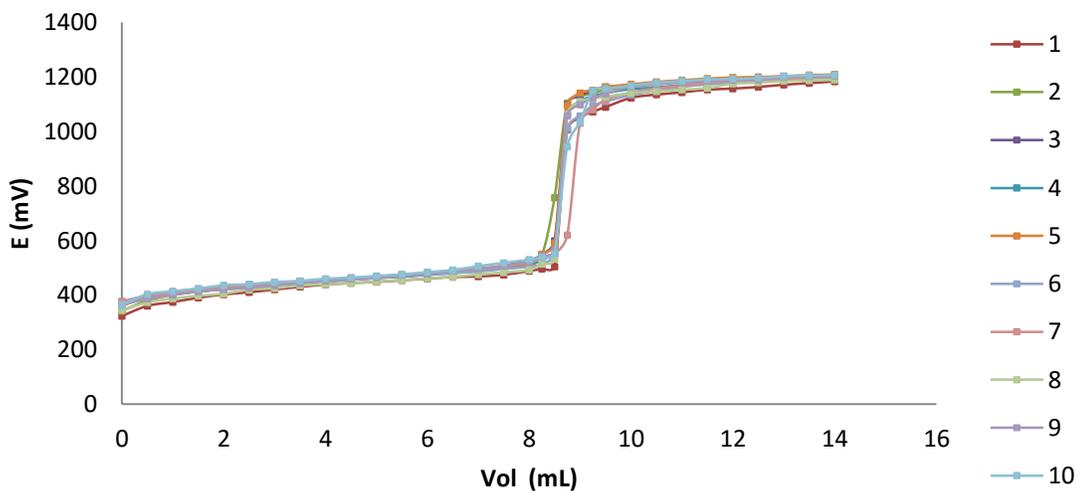
En el gráfico 2 se muestran las 10 Curvas de Valoración de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniaca 0.1M (aproximadamente), en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M obtenida con el microelectrodo elaborado.

Gráfico 2. Diez curvas de Valoración de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal aproximadamente 0.1M, en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M seguidas con el microelectrodo elaborado



En el gráfico 3 se muestran las 10 Curvas de Valoración de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal aproximadamente 0.1M, en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M obtenidas con el electrodo convencional.

Gráfico 3. Diez curvas de Valoración de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal aproximadamente 0.1M, en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M seguidas con el electrodo convencional



ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se observa en los gráficos 1, 2 y 3, las curvas de valoración obtenidas con los dos electrodos tienen comportamientos semejantes entre sí, las cuales toman forma de una curva sigmoideal con un solo punto de inflexión en el cual se localiza el punto de equivalencia debido a la estequiometría de reacción 1 a 1.

Con el fin de obtener el punto de equivalencia de la valoración, se aplica el método de primera derivada:

1. Primera derivada

El método de la primera derivada consiste en calcular el cambio de potencial por unidad de volumen de titulante. Para ello se emplea la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1}$$

Ecuación 30

Por ejemplo, para obtener el primer punto de la derivada de la valoración número 1 seguida potenciométricamente con el microelectrodo elaborado se tiene:

$$E_1 = 352 \text{ mV}$$

$$E_2 = 361 \text{ mV}$$

$$V_1 = 0 \text{ mL}$$

$$V_2 = 0.5 \text{ mL}$$

Sustituyendo:

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} = \frac{361 \text{ mV} - 352 \text{ mV}}{0.5 \text{ mL} - 0 \text{ mL}} = 18$$

Ecuación 31

Se continúa de la misma manera hasta obtener la primera derivada para cada valoración obtenida con cada electrodo. Posteriormente se calcula el volumen promedio correspondiente a cada punto. Este valor se obtiene de la siguiente manera:

$$Volumen_{Promedio} = \frac{V_1 + V_2}{2} = \frac{0 \text{ mL} + 0.5 \text{ mL}}{2} = 0.25 \text{ mL}$$

Ecuación 32

Entonces, las coordenadas del primer punto para la valoración número 1 seguida potenciométricamente con el microelectrodo son: $V_{prom} = 0.25 \text{ mL}$, $\Delta E/\Delta V = 18$. Se continúa con el resto de los datos del mismo modo.

En la tabla 3 y 4 se muestran los resultados obtenidos de los cálculos del método de la primera derivada para las 10 valoraciones de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal aproximadamente 0.1M, en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M seguidas potenciométricamente con el microelectrodo elaborado y el electrodo convencional.

Tabla 3. Primera derivada de diez valoraciones de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal aproximadamente 0.1M, en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M seguidas potenciométricamente con el microelectrodo elaborado

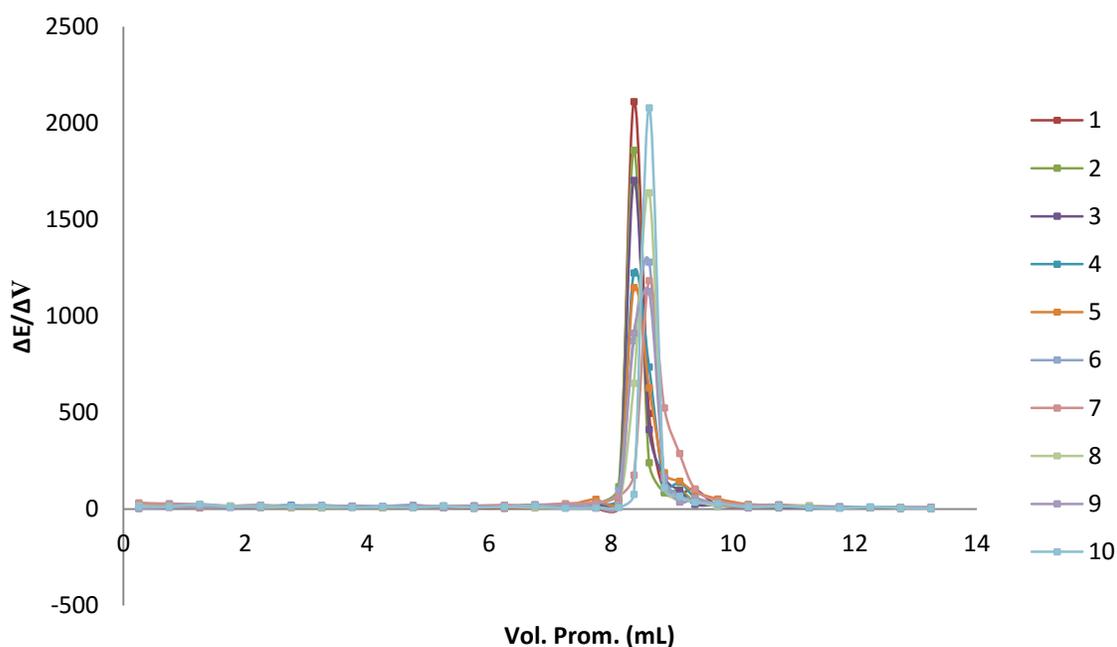
Vol. Prom. (mL)	$\Delta E/\Delta V$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,25	18	26	10	4	4	20	24	16	4	18
0,75	18	24	14	8	22	24	32	16	2	12
1,25	18	20	12	16	14	28	24	12	8	12
1,75	16	14	14	12	6	20	24	12	8	24
2,25	12	12	14	12	12	12	16	16	8	12
2,75	16	12	8	14	12	14	20	8	12	16
3,25	12	10	14	20	8	12	12	12	16	12
3,75	12	12	8	8	16	10	12	8	20	16
4,25	12	10	12	12	12	16	12	8	12	8
4,75	8	10	10	12	8	14	12	8	12	12
5,25	8	10	12	12	12	20	12	8	12	8
5,75	8	16	12	12	8	8	16	8	8	16
6,25	4	8	16	12	12	12	16	8	16	8
6,75	4	16	14	18	12	12	20	8	10	12
7,25	8	14	22	16	20	20	16	8	16	16
7,75	10	22	22	24	18	24	28	6	12	4
8,125	5,33	29,33	26,67	32	50,67	29,33	32	10,67	10,67	5,33
8,375	12	116	44	60	36	96	64	20	16	8
8,625	2112	1860	1704	1224	1148	872	176	652	912	76
8,875	496	240	412	736	628	1280	1184	1640	1128	2080
9,125	88	84	160	124	188	160	524	112	164	108
9,375	76	100	96	140	144	68	288	44	36	64
9,75	101,33	40	24	61,33	88	45,33	104	40	56	34,67
10,25	20	16	20	18	52	14	42	16	24	28
10,75	8	18	10	20	24	22	20	12	8	12
11,25	12	12	8	22	20	16	18	12	16	14
11,75	8	8	8	8	14	12	16	18	10	8
12,25	8	8	8	8	8	12	8	8	12	4
12,75	8	8	8	8	8	8	8	8	8	12
13,25	4	4	8	8	8	8	8	8	8	6
13,75	8	8	4	4	4	8	8	4	4	4

Tabla 4. Primera derivada de diez valoraciones de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal aproximadamente 0.1M, en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M seguidas potenciométricamente con el electrodo convencional.

Vol. Prom. (mL)	$\Delta E/\Delta V$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.25	74	76	60	46	38	42	32	58	48	78
0,75	28	42	26	28	38	24	30	28	26	22
1,25	32	24	28	22	20	24	22	20	26	20
1,75	24	16	16	16	14	20	24	16	16	24
2,25	16	16	16	16	16	12	12	28	12	8
2,75	20	16	12	16	14	8	20	12	16	16
3,25	20	16	16	20	12	12	8	20	16	8
3,75	16	12	4	8	14	4	12	8	20	16
4,25	12	16	12	12	12	12	12	8	12	8
4,75	8	12	12	12	8	12	8	12	12	12
5,25	12	12	10	12	16	16	12	12	16	12
5,75	12	16	14	10	8	12	20	12	8	16
6,25	12	12	24	12	12	12	16	12	24	16
6,75	4	20	12	16	18	8	18	16	12	28
7,25	12	18	30	18	20	20	16	16	24	24
7,75	28	28	38	26	24	16	26	18	30	24
8,125	21,33	72	58,67	50,67	90,67	26,67	37,33	58,67	61,33	21,33
8,375	32	848	200	156	160	156	64	72	72	56
8,625	2012	1388	1996	1972	2016	1832	280	2124	1976	1568
8,875	176	104	128	200	188	184	1640	184	164	360
9,125	84	36	76	68	40	148	200	48	92	460
9,375	68	56	56	48	48	64	144	24	68	32
9,75	90,67	32	16	40	26,67	64	72	37,33	69,33	29,33
10,25	24	16	16	12	18	30	30	12	18	22
10,75	16	18	8	18	12	30	20	12	14	12
11,25	20	8	8	12	12	18	20	12	12	12
11,75	8	8	12	12	8	12	16	32	4	4
12,25	12	12	8	8	4	12	8	8	4	6
12,75	16	8	4	8	6	12	8	12	18	14
13,25	12	8	8	12	8	12	8	4	6	4
13,75	12	8	8	4	4	4	8	4	4	4

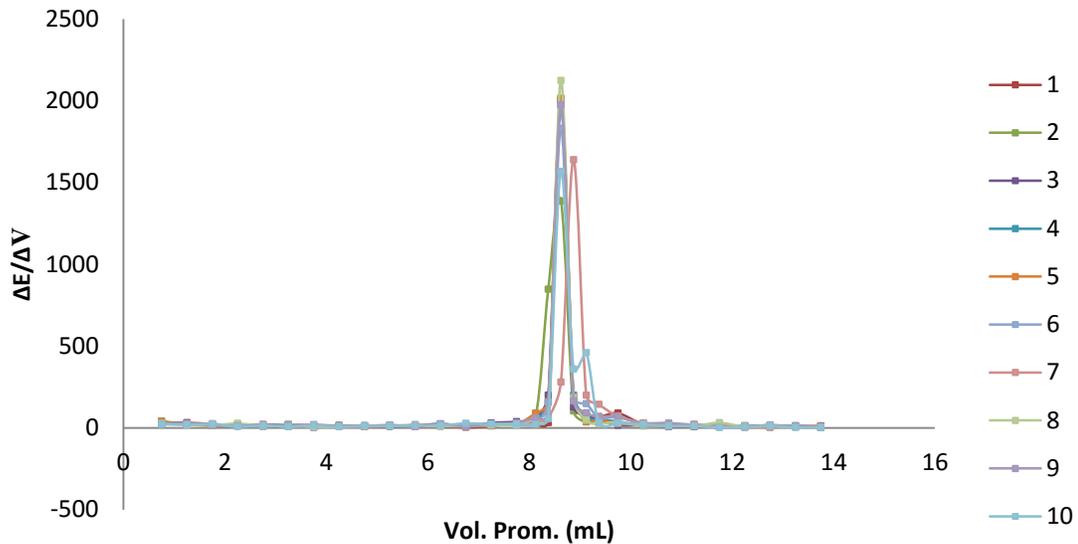
En el gráfico 4 se representa $\Delta E/\Delta V$ en función del volumen promedio para 10 curvas de valoración de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal aproximadamente 0.1M, en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M obtenidas con el microelectrodo.

Gráfico 4. 1a Derivada de 10 valoraciones de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal aproximadamente 0.1M, en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M obtenidas con el microelectrodo.



En el gráfico 5 se muestra $\Delta E/\Delta V$ en función del volumen promedio para 10 curvas de valoración de de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal aproximadamente 0.1M, en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M obtenidas con el electrodo convencional.

Gráfico 5. 1a Derivada de 10 valoraciones de de 7 mL de Sulfato Ferroso Amoniacal aproximadamente 0.1M, en Ácido Sulfúrico 0.1M con Sulfato Cérico 0.1M obtenidas con el electrodo convencional



2. Volúmenes de punto de equivalencia a partir de 1ª derivada

A partir de los puntos máximos observados gráficos 4 y 5 se obtienen los volúmenes de punto de equivalencia con la primera derivada para cada valoración y con cada electrodo dando como resultado la siguiente tabla:

Tabla 5. Volúmenes de punto de equivalencia obtenidos

# Valoración	Volumen de Punto de Equivalencia (mL)	
	Microelectrodo	Electrodo Convencional
	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta E/\Delta V$
1	8.625	8.625
2	8.625	8.625
3	8.625	8.625
4	8.625	8.625
5	8.625	8.625
6	8.875	8.625
7	8.875	8.875
8	8.875	8.625
9	8.875	8.625
10	8.875	8.625
Promedio	8.75	8.65

3. Cálculo de concentración de solución valorada

De acuerdo con la tabla 5, el volumen de punto de equivalencia promedio para el microelectrodo es de 8.75 mL y si además tomamos en cuenta que la alícuota valorada fue de 7 mL, la concentración de titulante es 0.1 M, la concentración de la solución de sulfato ferroso se calcula la concentración de la siguiente manera:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

Ecuación 33

Donde:

N_1 = Normalidad de alícuota (solución de sulfato ferroso)

V_1 =Volumen de alícuota

N_2 = Normalidad del titulante

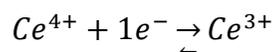
V_2 =Volumen de Punto de equivalencia

Despejando N_1

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1}$$

Ecuación 34

Para convertir la molaridad del titulante a normalidad consideramos la siguiente reacción:



Ecuación 35

Como se observa, por cada mol de cerio que se reduce, hay una partícula intercambiada

$$[Ce^{4+}] = \left(\frac{0.1mol}{L}\right) \left(\frac{1eq}{1mol}\right) = \frac{0.1eq}{L} = 0.1N$$

Ecuación 36

Sustituyendo, volumen de punto de equivalencia obtenido con el microelectrodo:

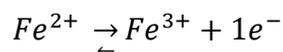
$$N_1 = \frac{(0.1N)(8.75mL)}{(7mL)}$$

Ecuación 37

$$N_1 = 0.125N$$

Ecuación 38

Transformando la normalidad de sulfato ferroso a molaridad tenemos:



Ecuación 39

Por cada mol de Hierro que se oxida, hay una partícula intercambiada

$$[Fe^{2+}] = \left(\frac{0.125eq}{L}\right) \left(\frac{1mol}{1eq}\right) = \frac{0.125mol}{L} = 0.125M$$

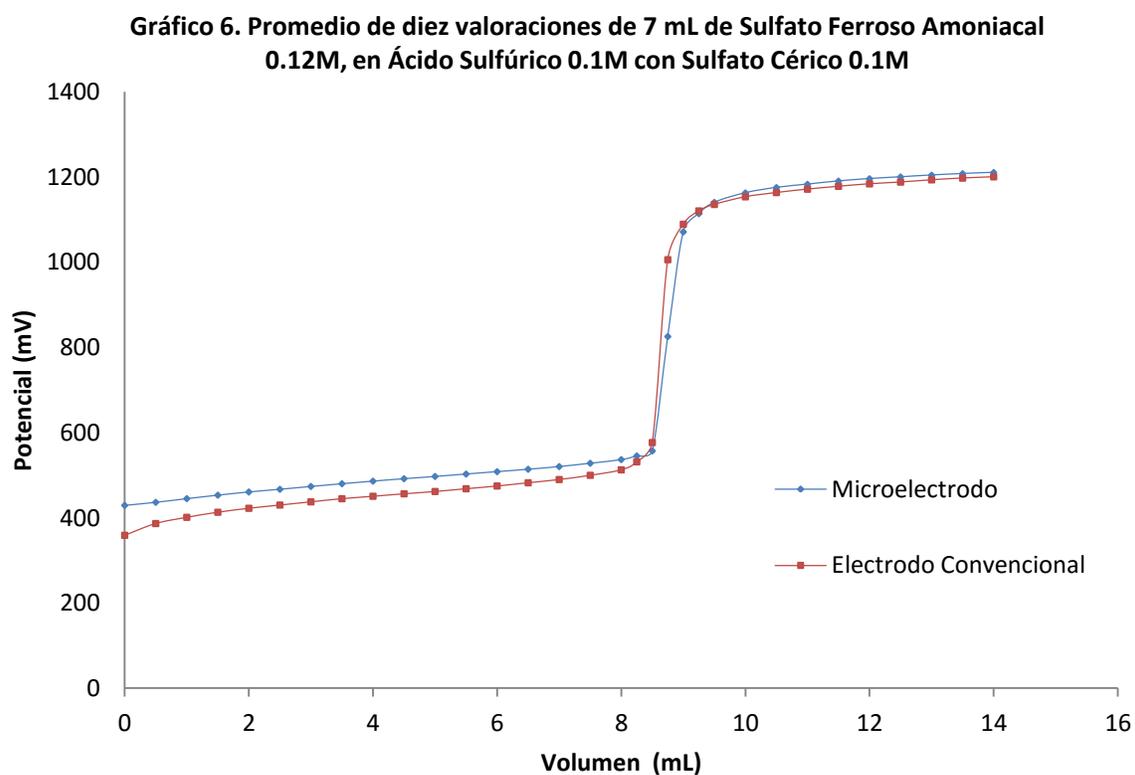
Ecuación 40

De manera similar, se calculó la concentración de la solución de sulfato ferroso con el volumen de punto de equivalencia promedio obtenido con el electrodo convencional que es de 8.65 mL (tabla 5) obteniendo el valor de **0.124M**.

La cifra anterior corresponde a la concentración de la solución de sulfato ferroso elaborada.

4. Curva de valoración

Para analizar la curva de valoración, se obtiene un promedio de las diez valoraciones realizadas con el microelectrodo y el electrodo convencional dando como resultado el siguiente gráfico.



Para conocer las especies reaccionantes es conveniente calcular las condiciones de amortiguamiento experimentales.

Para el cálculo de pH se toma en cuenta que la primera disociación del ácido sulfúrico es completa y la segunda disociación dependerá de la concentración de dicho ácido en el sistema (pKa de 1.99⁴)

Tabla 6. Tabla de Variación de Cantidades molares para H₂SO₄

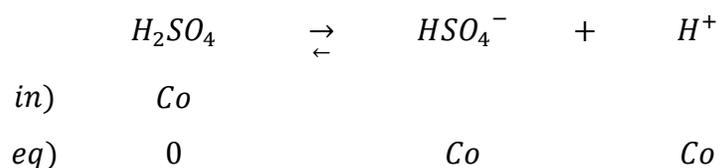
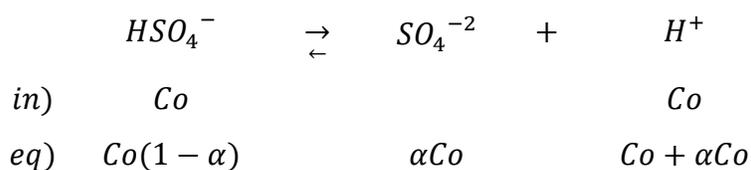


Tabla 7. Tabla de Variación de Cantidades molares para HSO₄⁻



Al equilibrio se tiene:

$$Ka = \frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[HSO_4^-]}$$

Ecuación 41

Sustituyendo y simplificando:

$$Ka = \frac{(\alpha Co)(Co + \alpha Co)}{(Co(1 - \alpha))} = \frac{\alpha Co^2 + \alpha^2 Co^2}{Co(1 - \alpha)} = \frac{\alpha Co + \alpha^2 Co}{1 - \alpha}$$

Ecuación 42

$$\frac{Ka}{Co} = \frac{\alpha + \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Ecuación 43

⁴ Harris. Daniel. "Análisis Químico Cuantitativo" 2ª Edición. Editorial Reverté S.A. España 2001.

Obteniendo la ecuación de segundo grado:

$$\alpha^2 + \alpha \left(1 + \frac{Ka}{Co}\right) - \frac{Ka}{Co} = 0$$

Ecuación 44

Resolviendo mediante la fórmula general se obtiene:

$$\alpha = 0.086$$

Ecuación 45

Así entonces se calcula el pH de la siguiente manera:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(Co + \alpha Co)$$

Ecuación 46

$$pH = -\log(Co + \alpha Co)$$

Ecuación 47

Sustituyendo la concentración del ácido sulfúrico (0.1M) y el valor de α

$$pH = -\log [0.1M + (0.086)(0.1M)]$$

Ecuación 48

$$pH = 0.96$$

Ecuación 49

Para calcular el amortiguamiento de sulfatos se tiene:

$$pSO_4 = -\log [SO_4^{-2}]$$

Ecuación 50

Considerando que la concentración de sulfatos es la suma de concentraciones de las especies que involucran al ion sulfato:

$$[SO_4^{-2}] = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{-2}]$$

Ecuación 51

Sustituyendo las concentraciones de acuerdo a los equilibrios de las tablas 6 y 7:

$$[SO_4^{-2}] = 0 + Co(1 - \alpha) + \alpha Co$$

Ecuación 52

$$[SO_4^{-2}] = 0M + 0.1M(1 - 0.086) + (0.086)(0.1M)$$

Ecuación 53

$$[SO_4^{-2}] = 0.1M$$

Ecuación 54

Calculando el pSO_4 :

$$pSO_4 = -\log[0.1M]$$

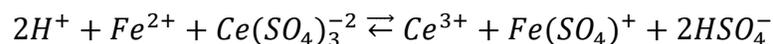
Ecuación 55

$$pSO_4 = 1.0$$

Ecuación 56

5. Reacción de valoración

De acuerdo a los Diagramas de Zonas de Predominio (DZP) de $pSO_4=f(pH)$ para los sistemas Fe(III)'' y Ce(IV)'' y a las escalas lineales de zonas de predominio en función de pH para Fe(II)'' y Ce(III)'' (debido a que estos cationes no dependen del pSO_4 , al no formar complejos con dicho ligante), los cuales se muestran en el anexo 2, la reacción de valoración que ocurre a $pH = 0.96$ y $pSO_4 = 1.0$ es:

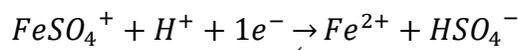


Ecuación 57

Para calcular la constante de reacción es necesario conocer los potenciales estándar de los pares redox involucrados en la reacción pero, ya que no se encuentran reportados en la literatura (a las condiciones experimentales), se procede con el cálculo de éstos.

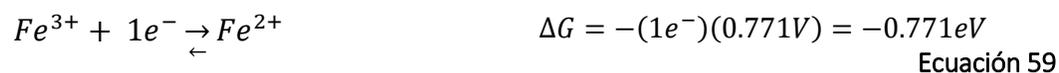
6. Cálculo de potenciales estándar bicondicionales

De acuerdo al DZP para el sistema Fe(III)'' y a la Escala lineal de zonas de predominio para el sistema Fe(II)'' localizados en el anexo 2, a $pH = 0.96$ y $pSO_4 = 1.0$, la reacción electroquímica que se tiene es:

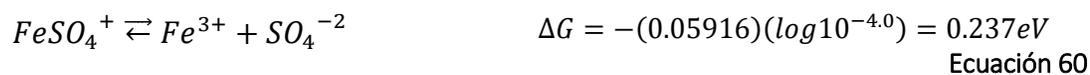


Ecuación 58

El potencial estándar de esta reacción no se encuentra reportado en la literatura. Por ello, se procede con el cálculo considerando la constante de formación del complejo $FeSO_4^+$ es $\log \beta = 4.0$ ⁵, $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771V$ ⁶, y la constante de acidez del ácido sulfúrico $pka = 1.99$ ⁷



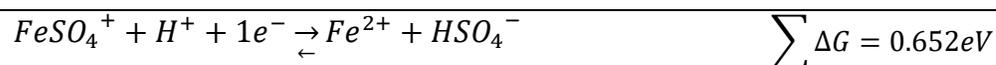
Ecuación 59



Ecuación 60



Ecuación 61



Ecuación 62

A partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -ne^-E^o$$

Ecuación 63

Se obtiene el potencial de la reacción:

⁵ A. Ringbom Formación de Complejos en Química Analítica. Alhambra. 1979.

^{6,7} Harris. Daniel. "Análisis Químico Cuantitativo" 2ª Edición. Editorial Reverté S.A. España 2001.

$$E^{\circ}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} = \frac{\Delta G}{-ne^-} = \frac{0.652eV}{-1e^-} = 0.652V$$

Ecuación 64

Para obtener el potencial estándar bicondicional se emplea la siguiente expresión:

$$E^{\circ''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} = E^{\circ}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} + \frac{0.05916}{1e^-} \log \frac{[FeSO_4^+][H^+]}{[Fe^{2+}][HSO_4^-]}$$

Ecuación 65

Sustituyendo el potencial estándar y considerando que las concentraciones del oxidante y reductor son 1M, para obtener el potencial normal bicondicional, se tiene:

$$E^{\circ''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} = 0.652V + 0.05916 \log \frac{[H^+]}{[HSO_4^-]}$$

Ecuación 66

Simplificando:

$$E^{\circ''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} = 0.652V - 0.05916 pH + 0.05916 pSO_4$$

Ecuación 67

Sustituyendo pH y pSO_4

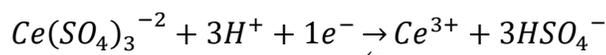
$$E^{\circ''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} = 0.652V - 0.05916 (0.96) + 0.05916(1.0)$$

Ecuación 68

$$E^{\circ''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} = 0.654V$$

Ecuación 69

Para el caso del par Ce(IV)/Ce(III), se considera el DZP para el sistema Ce(IV) y la Escala lineal de zonas de predominio para el sistemas Ce(III) del anexo 2, a $pH = 0.96$ y $pSO_4 = 1.0$, la reacción que ocurre es:



Ecuación 70

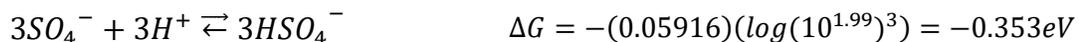
A continuación, se procede con el cálculo considerando la constante de formación del complejo $Ce(SO_4)_3^{-2}$ es $\log \beta = 10.4$ ⁸, $E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.72V$ ⁹ y la constante de acidez del ácido sulfúrico $pka = 1.99$ ¹⁰



Ecuación 71



Ecuación 72



Ecuación 73



Ecuación 74

A partir de la siguiente fórmula:

$$\Delta G = -ne^-E^o$$

Ecuación 75

Se obtiene el potencial de la reacción:

$$E^o_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} = \frac{\Delta G}{-ne^-} = \frac{-1.458eV}{-1e^-} = 1.458V$$

Ecuación 76

⁸ A. Ringbom Formación de Complejos en Química Analítica. Alhambra. 1979.

⁹ Harris. Daniel. "Análisis Químico Cuantitativo" 2ª Edición. Editorial Reverté S.A. España 2001.

Para obtener el potencial estándar bicondicional se usa la siguiente expresión:

$$E^{\circ\prime\prime}{}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} = E^{\circ}{}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} + \frac{0.05916}{1e^{-}} \log \frac{[Ce(SO_4)_3^{-2}][H^+]^3}{[Ce^{3+}][HSO_4^-]^3}$$

Ecuación 77

$$E^{\circ\prime\prime} = 1.458V + 0.05916 \log \frac{[H^+]^3}{[HSO_4^-]^3}$$

Ecuación 78

Simplificando:

$$E^{\circ\prime\prime}{}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} = 1.458V - (0.05916)(3)pH + (0.05916)(3) pSO_4$$

Ecuación 79

Sustituyendo pH y pSO_4

$$E^{\circ\prime\prime}{}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} = 1.458V - (0.05916)(3)(0.96) + (0.05916)(3)(1.0)$$

Ecuación 80

$$E^{\circ\prime\prime}{}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} = 1.465V$$

Ecuación 81

7. Calculo de Constante de reacción Teórica

En solución, hay un punto en el que los potenciales de los pares $E^{\circ}{}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}}$ y

$E^{\circ}{}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}}$ son iguales. Este punto de la reacción, corresponde a la condición de

equilibrio.

$$E^{\circ}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} = E^{\circ}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}}$$

Ecuación 82

Al sustituir la ecuación de Nernst para cada par en la ecuación 82, se encuentra que en el equilibrio:

$$E^{\circ}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} + \frac{0.05916}{1} \log \frac{Ce(SO_4)_3^{-2}}{Ce^{3+}} = E^{\circ}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} + \frac{0.05916}{1} \log \frac{FeSO_4^+}{Fe^{2+}}$$

Ecuación 83

Agrupando términos semejantes se obtiene:

$$E^{\circ}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} - E^{\circ}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} = \frac{0.05916}{1} \log \frac{FeSO_4^+ Ce^{3+}}{Fe^{2+} Ce(SO_4)_3^{-2}} = \frac{0.05916}{1} \log Keq$$

Ecuación 84

Considerando que al equilibrio las concentraciones de Fe^{2+} y $FeSO_4^+$ y de $Ce(SO_4)_3^{-2}$ y Ce^{3+} son equivalentes, se obtiene:

$$Keq = 10^{\frac{n(E^{\circ}_{OxExp} - E^{\circ}_{RedExp})}{0.05916}}$$

Ecuación 85

$$Keq = 10^{\frac{E^{\circ}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} - E^{\circ}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}}}{0.05916}}$$

Ecuación 86

y dado que se cuenta con los valores de los potenciales estándar bicondicionales para el Hierro y Cerio, se calcula la constante equilibrio bicondicional

$$Keq'' = 10^{\frac{E^{\circ\prime\prime}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} - E^{\circ\prime\prime}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}}}{0.05916}}$$

Ecuación 87

$$Keq'' = 10^{\frac{1.465V - 0.654V}{0.05916}}$$

Ecuación 88

$$Keq'' = 10^{13.709}$$

Ecuación 89

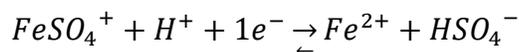
Esta constante Keq'' , indica que la reacción de valoración es espontánea.

8. Cálculo de potenciales Estándar Experimentales

La valoración tiene 3 regiones:

➤ *Antes del punto de equivalencia:*

En el gráfico 1, se observa antes del gran salto correspondiente al Punto de Equivalencia que hay una tendencia lineal debido a que, a medida que se adiciona titulante (Ce(IV)) a la reacción de valoración, se consume el $Ce(SO_4)^{2+}$ y produce igual número de moles de Ce^{3+} y Fe^{2+} . Sin embargo, sigue existiendo en disolución un exceso de Fe^{2+} que no ha reaccionado, por lo cual, el potencial de medida depende principalmente de la oxidación del Fe^{2+} .



Ecuación 90

El potencial para este proceso está dado por:

$$E = E^{o''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[FeSO_4^+]}{[Fe^{2+}]}$$

Ecuación 91

Observando la ecuación anterior (ecuación 91), podemos notar que se asemeja a la ecuación de una línea recta

$$E = E^{\circ'}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[FeSO_4^+]}{[Fe^{2+}]}$$

↓
↓
↓
↓

Y = **b** + **m** **x**

Ecuación 92

De acuerdo a esto, si se conocen las concentraciones de Fe^{2+} y $FeSO_4^+$ y el correspondiente potencial medido, es posible obtener el potencial estándar experimental de $FeSO_4^+/Fe^{2+}$.

Para conocer las concentraciones, se analiza cada fase de la valoración en una tabla de variación de cantidades molares.

Tabla 8. Tabla de Variación de Cantidades Molares (TVCM) para la reacción de valoración

	$2H^+$	$+ Fe^{2+}$	$+ Ce(SO_4)^{-2}$	\rightleftharpoons	$FeSO_4^+$	$+ Ce^{3+}$	$+ HSO_4^-$
inicio)		$VoCo$					
se agrega)			VC				
APE)		$VoCo - VC$	$\epsilon VoCo$		VC	VC	
PE)		$\epsilon VoCo$	$\epsilon VoCo$		$VoCo (1 - \epsilon)$	$VoCo (1 - \epsilon)$	
DPE)		$\epsilon VoCo$	$VC - VoCo$		$VoCo (1 - \epsilon)$	$VoCo (1 - \epsilon)$	

Donde:

Co = Concentración de sulfato ferroso.

Vo = Volumen de alícuota

C = Concentración de titulante

V = mL de titulante gastados

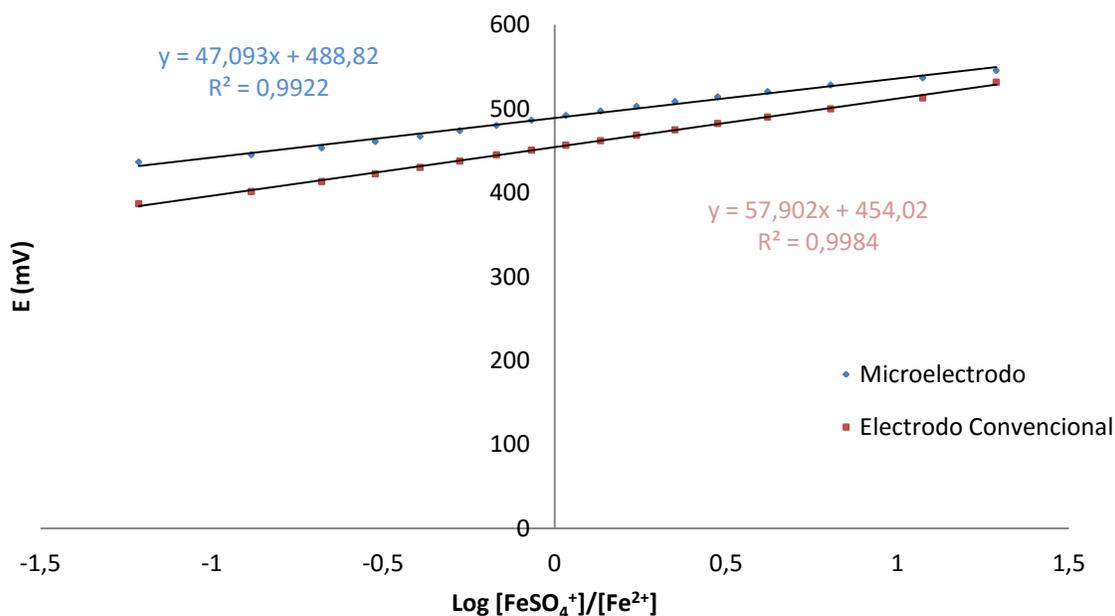
Sustituyendo las concentraciones de hierro antes del punto de equivalencia de la TVCM (tabla 8) en la ecuación 91 se obtiene:

$$E = E^{\circ'}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[VC]}{[VoCo - VC]}$$

Ecuación 93

Graficando $\log \frac{[FeSO_4^+]}{[Fe^{2+}]}$ en función del potencial de los puntos localizados antes de punto de equivalencia para el promedio de las diez valoraciones realizadas con el microelectrodo y el electrodo convencional, se obtiene:

Gráfico 7. Calculo de E° Experimental de FeSO₄⁺/Fe²⁺



Las ecuaciones obtenidas mediante el ajuste por mínimos cuadrados son:

Tabla 9. Ecuaciones obtenidas mediante el ajuste por mínimos cuadrados

Electrodo	Ecuación
Microelectrodo	y = 47,093x + 488,82
Electrodo convencional	y = 57,902x + 454,02

De acuerdo a la Ecuación 92, la ordenada al origen corresponde al valor del $E^{\circ\prime\prime}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}}$ experimental (en referencia al electrodo Ag/AgCl).

Considerando que el potencial del electrodo de referencia es 0.199 V con respecto al EEH, puede hacerse el ajuste para comparar el valor experimental de $E^{\circ\prime\prime}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}}$

con el valor reportado en la literatura:

Tabla 10. Comparación de $E^{\circ\prime\prime}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}}$ Experimentales con el Reportado en la literatura

Electrodo	Experimental		Teórico (calculado)
	$E^{\circ\prime\prime}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}}$ con referencia al electrodo Ag ⁰ /AgCl /V	$E^{\circ\prime\prime}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}}$ con referencia al EEH /V	$E^{\circ\prime\prime}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}}$ con referencia al EEH /V
Microelectrodo	0.48882	0.68782	0.68
Electrodo convencional	0.45402	0.65302	0.68

➤ *En el punto de equivalencia:*

De acuerdo a la Tabla 8 el volumen promedio del punto de equivalencia es 8.75 mL. En este punto se ha añadido exactamente la cantidad de Ce (IV) suficiente para reaccionar con todo el Fe²⁺. Prácticamente todo el cerio se encuentra como Ce³⁺ y todo el hierro en forma de FeSO₄⁺, sólo hay pequeñas cantidades de Ce(SO₄)⁻² y Fe²⁺; por ello, el potencial de reacción depende ambas especies en solución.

$$E = E^{\circ''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} + \frac{0.05916}{1} \log \frac{[FeSO_4^+]}{[Fe^{2+}]}$$

Ecuación 94

$$E = E^{\circ''}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} + \frac{0.05916}{1} \log \frac{[Ce(SO_4)_3^{-2}]}{[Ce^{3+}]}$$

Ecuación 95

Sumando las ecuaciones anteriores se tiene:

$$2E = E^{\circ''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} + E^{\circ''}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} + 0.05916 \log \frac{[FeSO_4^+]}{[Fe^{2+}]} + 0.05916 \log \frac{[Ce(SO_4)_3^{-2}]}{[Ce^{3+}]}$$

Ecuación 96

$$2E = E^{\circ''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} + E^{\circ''}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} + 0.05916 \log \frac{[FeSO_4^+][Ce(SO_4)_3^{-2}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}$$

Ecuación 97

Debido a que $[FeSO_4^+] = [Ce^{3+}]$ y $[Fe^{2+}] = [Ce(SO_4)_3^{-2}]$, el cociente equivale a 1 y como consecuencia, el logaritmo 0, por lo tanto, la ecuación queda:

$$2E = E^{\circ''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} + E^{\circ''}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}}$$

Ecuación 98

Despejando el potencial:

$$E_{PE} = \frac{E^{\circ''}_{FeSO_4^+/Fe^{2+}} + E^{\circ''}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}}}{2}$$

Ecuación 99

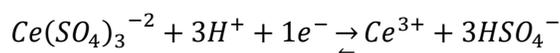
Sustituyendo los valores de los potenciales estándar bicondicionales (previamente calculados) se obtiene el valor del potencial en el punto de equivalencia:

$$E_{PE} = \frac{0.654V + 1.465V}{2} = 1.0595V$$

Ecuación 100

➤ *Después del punto de equivalencia:*

De manera similar, después del punto de equivalencia, prácticamente todo el hierro se encuentra como $FeSO_4^+$. El número de moles de Ce^{3+} es igual al de moles de $FeSO_4^+$, y hay un exceso conocido de $Ce(SO_4)_3^{-2}$, que no ha reaccionado. Por lo tanto, el potencial depende principalmente de la presencia de cerio.



Ecuación 101

El potencial para este proceso está dado por:

$$E = E^{o''}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[Ce(SO_4)_3^{-2}]}{[Ce^{3+}]}$$

Ecuación 102

Haciendo semejanza con la ecuación de una línea recta

$$\begin{array}{ccccccc}
 \boxed{E} & = & \boxed{E^{o''}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}}} & + & \boxed{\frac{0.05916}{n}} & \boxed{\log \frac{[Ce(SO_4)_3^{-2}]}{[Ce^{3+}]}} \\
 \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & \downarrow \\
 \mathbf{Y} & = & \mathbf{b} & + & \mathbf{m} & \mathbf{x}
 \end{array}$$

Ecuación 103

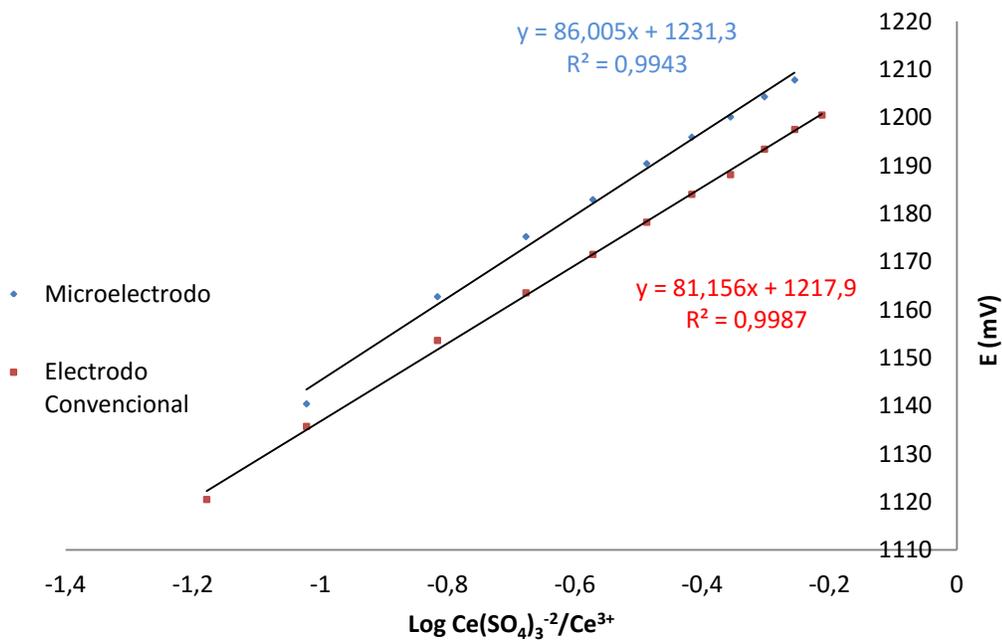
Sustituyendo las concentraciones de cerio después del punto de equivalencia de la TVCM (Tabla 6) en la Ecuación 102, se obtiene:

$$E = E^{o''} \frac{Ce(SO_4)_3^{-2}}{Ce^{3+}} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[VC - VoCo]}{[VoCo]}$$

Ecuación 104

Graficando $\log \frac{[Ce(SO_4)_3^{-2}]}{[Ce^{3+}]}$ en función del potencial de los puntos localizados después de punto de equivalencia para el promedio de las diez valoraciones realizadas con el microelectrodo y el electrodo convencional, se obtiene:

Gráfico 8. Cálculo de E° Experimental de $Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}$



Las ecuaciones obtenidas mediante el ajuste por mínimos cuadrados son:

Tabla 11. Ecuaciones obtenidas mediante el ajuste por mínimos cuadrados

Electrodo	Ecuación
Microelectrodo	$y = 86.005x + 1231.3$
Electrodo convencional	$y = 81.156x + 1217.9$

De acuerdo a la Ecuación 103, la ordenada al origen corresponde al valor del $E^{\circ\prime\prime}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}}$ experimental (en referencia al electrodo Ag/AgCl).

Considerando que el potencial del electrodo de referencia es 0.199 V con respecto al EEH, puede hacerse el ajuste para comparar el valor experimental de $E^{\circ\prime\prime}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}}$ con el valor reportado en la literatura

Tabla 12. Comparación de $E^{\circ\prime\prime}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}}$ Experimentales con el Reportado en la literatura

Electrodo	Experimental		Teórico (calculado)
	$E^{\circ\prime\prime}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}}$ en referencia al electrodo Ag ⁰ /AgCl / V	$E^{\circ\prime\prime}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}}$ en referencia al EEH / V	$E^{\circ\prime\prime}_{Ce(SO_4)_3^{-2}/Ce^{3+}}$ en referencia al EEH / V
Microelectrodo	1.2313	1.4303	1.44v en H ₂ SO ₄ 1M
Electrodo convencional	1.2179	1.4169	1.44v en H ₂ SO ₄ 1M

9. Cálculo de la constante de reacción experimental

Con los potenciales estándar de los pares redox involucrados en la reacción de valoración, se calcula la constante de reacción experimental para el microelectrodo y electrodo convencional de la siguiente forma:

$$K''_{Exp} = 10^{\frac{n(E^{\circ}_{OxExp} - E^{\circ}_{RedExp})}{0.05916}}$$

Ecuación 105

$$K''_{Exp} = 10^{\frac{E''_{Ce(SO_4)_3^{-2}} / Ce^{3+} - E''_{FeSO_4^+} / Fe^{2+}}{0.05916}}$$

Ecuación 106

Para el microelectrodo:

$$K''_{Exp} = 10^{\frac{1(1.4303-0.68782)}{0.05916}}$$

Ecuación 107

$$K''_{Exp} = 10^{12.5504}$$

Ecuación 108

De manera similar se obtiene la constante de reacción experimental para el electrodo convencional:

$$K''_{Exp} = 10^{12.9121}$$

Ecuación 109

10. Parámetro de cuantitatividad

Para verificar la cuantitatividad de la reacción de valoración se procede con el siguiente análisis. De acuerdo a la tabla de variación de cantidades molares para la reacción de valoración (tabla), en el punto de equivalencia:

$$Keq'' = \frac{(VoCo (1 - \varepsilon))^2}{(\varepsilon VoCo)^2} = \frac{(VoCo (1 - \varepsilon))(VoCo (1 - \varepsilon))}{(\varepsilon VoCo)(\varepsilon VoCo)}$$

Ecuación 110

$$Keq'' = \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2}$$

Ecuación 111

Sustituyendo $\varepsilon = 0.03$ para obtener el parámetro de cuantitatividad

$$PQ_{PE} = \frac{(1 - (0.03)^2)}{(0.03)^2} = 10^{3.02}$$

Ecuación 112

Comparando el valor de la constante de equilibrio experimental bicondicional con el parámetro de cuantitatividad:

$$10^{12.5504} > 10^{3.02}$$

Ecuación 113

Como el valor de la constante es más grande que el valor del parámetro de cuantitatividad, la reacción es cuantitativa.

11. Análisis estadístico

11.1 t de Student

La t de Student es un parámetro estadístico que se utiliza para medir la probabilidad y se aplica para comparar los resultados de diferentes experimentos.

11.2 Comparación de Medias

Para comparar si hay una diferencia significativa entre la respuesta del microelectrodo con la del electrodo convencional, se aplica la prueba t de Student.

11.3 Comparación de Mediciones Repetidas

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

$$T = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{s} \sqrt{\frac{(n_1)(n_2)}{n_1 + n_2}}$$

Ecuación 114

Donde:

T = t de student

\bar{X}_1 = Promedio de datos de la serie 1

\bar{X}_2 = Promedio de datos de la serie 2

s = Desviación estándar combinada obtenida de las dos series de datos

n_1 = Número de datos de la serie 1

n_2 = Número de datos de la serie 2

11.4 Cálculo de Desviación Estándar Combinada

La desviación estándar combinada se obtiene mediante la siguiente formula

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{Conj 1} (X_i - \bar{X}_1)^2 + \sum_{Conj 2} (X_j - \bar{X}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Ecuación 115

Donde:

\bar{X}_1 = Promedio de datos de la serie 1

\bar{X}_2 = Promedio de datos de la serie 2

X_i = valores de punto de equivalencia del conjunto 1

X_j = valores de punto de equivalencia del conjunto 2

s = Desviación estándar combinada obtenida de las dos series de datos

n_1 = Número de datos de la serie 1

n_2 = Número de datos de la serie

$$S = \sqrt{\frac{(0.078 + 0.625) + (0.00558 + 0.0156)}{18}}$$

Ecuación 118

$$S = \sqrt{\frac{0.703 + 0.02118}{18}} = 0.2$$

Ecuación 119

11.5 Cálculo de la t de Student:

Calculando el valor de t de Student de acuerdo a la Ecuación 114:

$$t = \frac{8.75 - 8.625}{0.2} \sqrt{\frac{(10)(10)}{10 + 10}}$$

Ecuación 120

$$t = (0.625)(2.23)$$

Ecuación 121

$$t = 2.86$$

Ecuación 122

11.6 t de Student (Tabla):

Considerando un nivel de confianza del 99 % y 9 grados de libertad

$$T \text{ de tablas}^{11} = 3.25$$

Ecuación 123

¹¹ Harris. Daniel. "Análisis Químico Cuantitativo"

El valor de t de Student obtenido debe compararse con el valor de t de Tablas

$$2.86 < 3.25$$

Ecuación 124

De acuerdo a esto, el valor de t calculado es menor que el valor de t de tablas y por lo tanto, **no hay diferencia significativa entre la respuesta del microelectrodo y la del electrodo convencional.**

CONCLUSIONES

Partiendo de un electrodo de platino roto (del cual se toma la placa de platino residual) y de un electrodo de vidrio roto (del cual se toma el alambre de plata que tiene incrustado cloruro de plata) fue posible obtener un microelectrodo combinado de Platino//plata/cloruro de plata.

Con base en el análisis de resultados obtenidos de las 10 repeticiones de valoración de Sulfato Ferroso Amoniacal con Sulfato Cérico Amoniacal, utilizando simultáneamente el microelectrodo elaborado y un electrodo comercial de platino combinado podemos concluir que el microelectrodo elaborado tiene una buena respuesta analítica, además de que las velocidades de respuestas son equivalentes para ambos electrodos y que los volúmenes empleados en la valoración, por el diseño del microelectrodo elaborado se pueden reducir hasta en un 70 % lo que conlleva a la disminución en el uso de reactivos y generado de residuos. También, cabe resaltar el bajo costo de elaboración.

El seguimiento potenciométrico de la valoración permitió hacer un amplio análisis químico de la reacción en curso. Fue posible analizar cada punto de la valoración así como obtener los potenciales estándar experimentales de los pares redox involucrados en la titulación para poder compararlos con los valores teóricos resultando que los potenciales obtenidos con los dos electrodos son semejantes a los potenciales estándar teóricos (calculados), sin embargo, cabe resaltar que los potenciales estándar experimentales obtenidos con el microelectrodo son más cercanos a los potenciales calculados.

A los resultados obtenidos de volumen de punto de equivalencia se les aplica la prueba estadística de t de Student, con un nivel de confianza del 99 %, dando por resultado que la t de Tablas tiene un valor de 3.25 y la t calculada de 2.86, datos que llevan a concluir que no hay diferencia significativa entre la serie de datos obtenidos con el microelectrodo elaborado y el electrodo comercial de platino.

De acuerdo a lo anterior, el microelectrodo elaborado conectado a un potenciómetro constituye un instrumento alternativo viable para valoraciones óxido- reducción que se siguen potenciométricamente.

REFERENCIAS

1. Ayres. Gilbert. "Análisis Químico Cuantitativo" Oxford University Press. México. 2001.
2. Harris. Daniel. "Análisis Químico Cuantitativo" 2ª Edición. Editorial Reverté S.A. España 2001.
3. Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler y Stanley R. Crouch. Fundamentos de química analítica. 9ª Ed, .Cengage learning. México 2015.
1. Skoog. Douglas y Douglas West. Principios de Análisis Instrumental. 5ª. McGraw Hill. México. 2001.
2. Orozco. Fernando D. Análisis Químico Cuantitativo. 10ª. Porrúa. México. 1978.
3. Pérez. S. J. J.; Rincón. A. S.; Hernández. C. C.; Romero. C. G. Potenciometría de oxidorreducción a microescala en docencia. Tecnología en Marcha. Vol. 24. N. °2. Abril-Junio 2011. P. 44-52.
4. Pérez. S. J. J.; Rincón. A. S.; & Valencia A.Y.I. Ultramicrovaloración Potenciométrica de Sulfato Ferroso Amoniacal con Tres Diferentes Oxidantes. Educación Química. 21(1). 70-77. 2010.
5. Rincón. A Rincón. A. S.; Pérez. S. J. J.; Potenciometría con volúmenes a nivel de microescala en educación. Educación Química. 14(3). 148-151. 2003.
6. Herbert A. Laitinen. Walter e. Harris. Análisis Químico: Texto avanzado y de referencia; Barcelona 1982; Reverté.
7. James S. Fritz. George H. Schenk; Química Analítica Cuantitativa; México 1979.Limusa.
8. Hobart h. Willard. Lynne L. Merritt.John A. Dean. Métodos instrumentales de Análisis; México 1978.Compañía Editorial Continental.
9. Agama Mosquera Alejandro David, Construcción de electrodos de plata/ Cloruro de Plata para Medición de Potenciales en Estructuras Sumergidas
- 10.A. Ringbom, Formación de Complejos en Química Analítica. Alhambra. 1979.

ANEXOS

ANEXO 1.

Electrodeposición de Cloruro de Plata

Según la literatura, la preparación del electrodo $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}$ que se lleva a cabo por oxidación de un alambre de plata en HCl con ayuda de un generador de corriente continua (Generador DC). Este procedimiento se llevaría a cabo de la siguiente manera:

- 1) Dentro de un vaso de precipitados de 250 mL se añade HCl 0.1M. se sumerge parcialmente el alambre de plata previamente ensamblado en el portaelectrodo.
- 2) A continuación se colocan 2 varillas de acero inoxidable dentro del vaso.
- 3) Luego, se conecta el polo positivo del generador DC al electrodo y los polos negativos del generador DC a las varillas de acero inoxidable.
- 4) Se selecciona el voltaje de 9 voltios y se enciende el generador DC por 10 minutos o hasta observar la formación de una capa fina oscura de cloruro de plata $\text{AgCl}_{(s)}$ sobre el alambre de plata.¹²

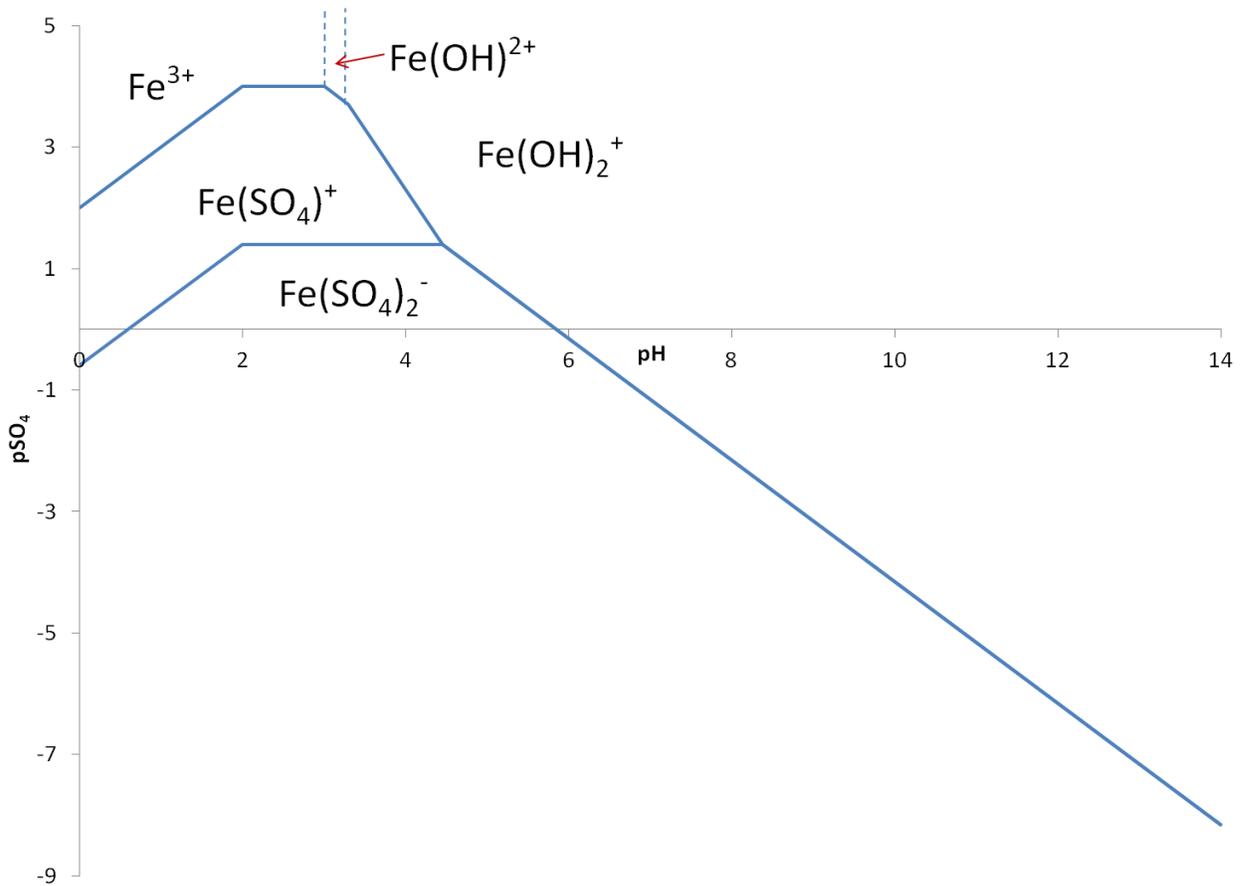
¹²Agama Mosquera Alejandro David, Construcción de electrodos de plata/ Cloruro de Plata para Medición de Potenciales en Estructuras Sumergidas

ANEXO 2

➤ Diagrama de Zonas de Predominio $pSO_4 = f(\text{pH})$ para Fe(III)

Fe(III)

	Log β_1	Log β_2
Fe(OH)_n^{3-n}	11.0	21.7
$\text{Fe(SO}_4)_n^{3-2n}$	4.0	5.4



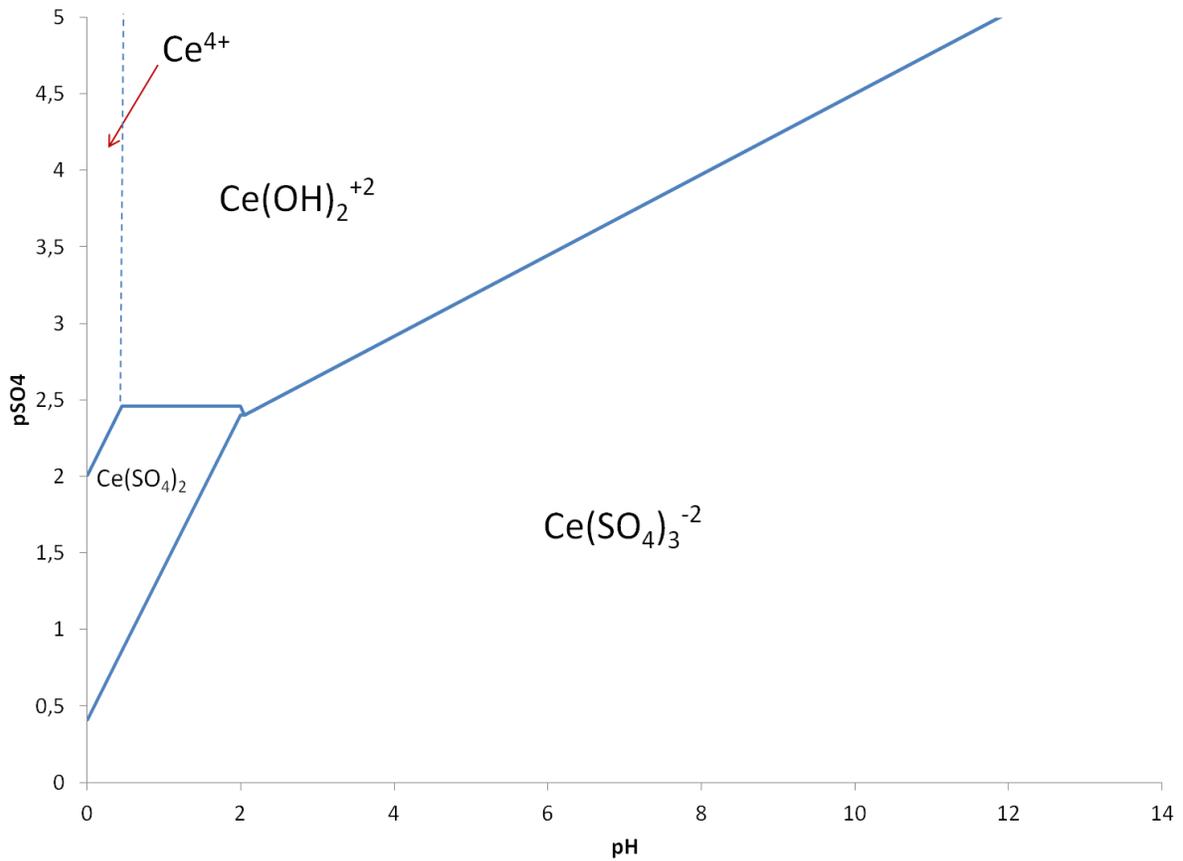
HSO_4^- pKa=1.99

➤ Diagrama de Zonas de Predominio $pSO_4 = f(pH)$ para $Ce(IV)$

Ce(IV)

	Log β_1	Log β_2	Log β_3
$Ce(OH)_n^{4-n}$	13.3	27.1	-
$Ce(SO_4)_n^{4-2n}$	3.5	8.0	10.4

HSO_4^- pKa=1.99



- Escala lineal de zonas de predominio para el sistema Fe(II)

Fe(II)

	Log β_1
Fe(OH)_n^{2-n}	4.5



- Escala lineal de zonas de predominio para el sistema Ce(III)

Ce(III)

	Log β_1
Ce(OH)_n^{3-n}	5.0

