



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



**“ PLATINACION DE CELDAS
CONDUCTIMETRICAS Y DETERMINACION
DE SU CONSTANTE ”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
MARGARITA ORDOÑEZ ANDRADE

ASESOR: Q. ANA MARIA VELAZQUEZ SANCHEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

FALLA DE ORIGEN



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FEG-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:
Platinación de celdas conductimétricas y determinación de su
constante

que presenta la pasante: Margarita Ordóñez Andrade
con número de cuenta: 8857294-5 para obtener el TITULO de:
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 19 de enero de 1995

PRESIDENTE Q. Elia Catalina León Arias

VOCAL M. en C. Adolfo Obaya Valdivias

SECRETARIO Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez

PRIMER SUPLENTE Q. Victoria Hernández Palacios

SEGUNDO SUPLENTE Q. Graciela Martínez Cruz

A MI FAMILIA:

**ESTE TRABAJO
SE LOS DEDICO
A USTEDES**

GRACIAS

3.4 PLANTEAMIENTO DE LOS EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS, ER, PARA CADA EQUILIBRIO GENERALIZADO, EG ₂	27
3.5 PROPONER EL EQUILIBRIO GENERALIZADO, EG, EN LA DISMUTACION.....	31
3.6 ANALISIS DE LOS DIAGRAMAS.....	33
IV.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	34
4.1 CARACTERISTICAS DEL EQUIPO.....	35
4.2 MATERIAL DE LABORATORIO.....	36
4.3 REACTIVOS.....	37
4.4 PREPARACION DE SOLUCIONES.....	38
4.5 LIMPIEZA DE LAS CELDAS DE CONDUCTIVIDAD.....	39
4.6 PLATINACION.....	40
4.7 LAVADO DE LA CELDA PLATINADA.....	42
4.8 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE LA CELDA.....	42
V.- RESULTADOS.....	44
5.1 ANALISIS ESTADISTICO.....	46
5.2 VALOR DE CONSTANTE DE CELDA.....	49
VI.- ESTUDIO ECONOMICO.....	50
VII.- DISCUSION.....	51
7.1 OBSERVACIONES.....	51
7.2 RECOMENDACIONES.....	52
VIII.- CONCLUSIONES.....	53
IX.- BIBLIOGRAFIA.....	54

I. - INTRODUCCION

La industria de los recubrimientos se originó para realzar el valor de los artículos metálicos de joyería. Las técnicas empleadas eran secretas, sólo pasaban de padres a hijos, de generación en generación, hasta que se abrió al ámbito científico. Ahora tenemos en este campo un amplio terreno para trabajar, tanto fisicoquímica como analíticamente.

Ahora la importancia de un acabado metálico no tiene razones puramente ornamentales, ya que las cubiertas realizadas en diferentes tipos de superficie, tienen diferentes fines, como el prevenir la corrosión o darle determinadas propiedades físicas, mecánicas o químicas a una superficie, entre otras.

Muchos aparatos de precisión utilizados en el área experimental requieren cubiertas especiales para funcionar adecuadamente, en este caso se encuentran las celdas conductimétricas que debido a su uso constante o al uso inadecuado se deterioran rápidamente y por tanto se vuelven inservibles.

Sabiendo el alto costo de dichas celdas, y tomando en cuenta que lo que se afecta en las mismas es solo la cubierta de platino, se puede proceder a restaurarlas, empleando un método eficiente y de bajo costo.

En la literatura se observan diversas técnicas de recubrimientos, no todos viables, ya sea porque no se cuenta con el equipo requerido, porque los reactivos a utilizar son muy caros, o bien las condiciones a seguir no están debidamente especificadas, por lo que se optó por crear una metodología eficiente y económica aprovechando los conocimientos en fisicoquímica y en química analítica.

Por lo anterior los objetivos del trabajo son:

- 1) Platinar celdas conductimétricas dañadas, empleadas en docencia e investigación en la FES-C, usando una metodología instrumentada con base en los diagramas de zonas de predominio (DZN) para platino.
- 2) Determinar la constante de celda de las celdas restauradas.

II. - GENERALIDADES

2.1 HISTORIA DEL PLATINO:

Los conquistadores europeos establecidos en América del Sur encontraron un metal blanco parecido a la plata, al que llamaron platina, nombre diminutivo y despectivo de la plata que le asignaron por su difícil manipulación. En 1748 de dicho metal no podían tener beneficios debido a que no podían fundirlo con los medios que disponían y que al acompañar al oro, perjudicaba la extracción de éste. Los gobiernos prohibieron la exportación del metal de América del Sur, y ordenaron que se arrojara al mar un cargamento con el fin de evitar que se utilizara para adulterar el oro.

Actualmente el platino es más caro que el oro, y éste es el que se emplea para adulterar al platino. En 1819 se descubrió platino en lo Montes Urales (Rusia), y que durante muchísimo tiempo el platino ruso dominó el mercado mundial.

De la producción mundial de platino, aproximadamente el 47% procede del Canadá, el 24% es de la antigua U.R.S.S., un 14% de la Unión Sudafricana, el 7% de Colombia, el 7% de los Estados Unidos y el 2% del Congo Belga, refinándose en Estados Unidos, Rusia e Inglaterra.

La industria eléctrica absorbe aproximadamente un 28% de la producción de platino; la industria química un 16%; en joyería se emplea un 43%; y en odontología y medicina un 10%; en usos diversos no especificados, un 2%. (1)

2.2. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL PLATINO:

Los metales de paladio y de platino se comportan como metales nobles, y tienen en común una resistencia general al ataque químico. Se encuentra en estado natural junto con el rutenio, osmio, rodio, iridio y paladio.

El platino es el metal más importante de este grupo, es de color gris-blanco parecido a la plata, es muy dúctil y puede soldarse al rojo. Resiste la temperatura de la llama Bunsen, pero funde fácilmente en la del soplete oxhídrico. Debido a su reducida actividad química se usa en aparatos eléctricos, para hacer crisoles y otros aparatos para uso en el laboratorio. El platino es atacado por el cloro y se disuelve en agua regia. Este también interactúa con los álcalis fundidos, tal como el KOH, pero no con los carbonatos. (28)

En la tabla I se resumen las principales propiedades del platino.

TABLA I

PROPIEDADES DEL PLATINO

NUMERO ATOMICO	78.00
PESO ATOMICO [UMA]	195.09
ABUNDANCIA DE ISOTOPOS	195.00 33.70%
	194.00 32.80%
	196.00 25.40%
	198.00 7.30%
	192.00 0.80%
	190.00 0.01%
CONFIGURACION ELECTRONICA INTERNA	$5d^9 6s^1$
DENSIDAD A 20°C [g/ml]	21.45
VOLUMEN ATOMICO [ml]	9.11
RADIO ATOMICO [Å]	1.29
ENERGIA DE IONIZACION [Kcal]	210.00
POTENCIAL DE IONIZACION [eV]	8.96
PUNTO DE FUSION [°C]	1769.00
PUNTO DE EBULLICION [°C]	4410.00
CALOR ESPECIFICO [cal/°C.g]	0.0324
ΔH_f° [atómico en Kcal]	135.00
No. DE OXIDACION POSITIVA	2.4

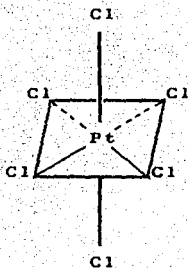
2.3 COMPUESTOS DE COORDINACION DE PLATINO:

Los compuestos de platino en solución acuosa forman compuestos de coordinación. Muchas de las sales, particularmente las que llevan ligandos donadores de halógenos o de nitrógenos, son solubles en agua (11). Dichos compuestos muestran estructura de cuadrada plana y hexacoordinados. El platino al igual que otros metales de su grupo, tiene una pronunciada tendencia a reaccionar con los compuestos de carbono, especialmente los alquenos y los alquinos, formando compuestos de coordinación con platino II.

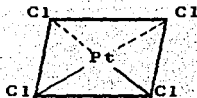
La figura 1 muestra ejemplos de estructuras de compuestos de coordinación del platino. La tabla II incluye los compuestos de coordinación de platino con cloro. La tabla III indica las propiedades fisicoquímicas de los compuestos de coordinación del platino.

figura 1

ESTRUCTURAS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION
DE PLATINO (16)



ACIDO
HEXAACLOROPLATINICO



ACIDO
TETRAACLOROPLATINICO

TABLA II

NOMBRES QUIMICOS, SINONIMOS Y FORMULAS DEL ELEMENTO Y COMPUESTOS DE PLATINO

NOMBRE QUIMICO	SINONIMO	FORMULA	USOS
ELEMENTO			
Platino	Platino	Pt	Se producen aparatos de platino en el laboratorio y en la industria; pilas termoeléctricas; electrodos; usos dentales y de joyería.
COMPUESTOS BINARIOS			
Cloruro de Platino (II)	Dicloruro de Platino	$PtCl_2$	Forma ac. cloroplatinico; produce platinocianuros dobles que en estado sólido dan fluorescencia con rayos X.
Cloruro de Platino (IV)	Tetracloruro de Platino	$PtCl_4$	Se forma por calentamiento con ac. cloroplatinico en corriente de cloruro.
COMPUESTOS DE COORDINACION			
Ac. Tetracloroplatinico (II)	Ac. Cloroplatinoso	H_2PtCl_4	Los compuestos cis-platinados se utilizan en tratamientos terapéuticos.
Ac. Hexacloroplatinico (IV)	Ac. Cloroplatinico	H_2PtCl_6	Se utiliza en el platinado; fotografía y en la industria de la cerámica.

TABLA III

PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL ELEMENTO
Y COMPUESTOS DE PLATINO (11)

FORMULA	PESO ATÓMICO	PF (°C)	Peb (°C)	DENSIDAD (g/ml)	FORMA CRISTALINA	SOLUBILIDAD		
						AGUA		OTROS SOLVENTES
						FRIA	CALIENTE	
Pt	195.09	1769	4410	(21.45) ²⁰	Plata metálica. Cubo.	ins.	ins.	sl. sol. a.R.
PtCl ₂	266.00	581		6.05	Hexágono, verde-olivo.	sl. sol.		ins al, et. sol. HCl. NH ₄ DH.
PtCl ₄	336.90	370		4.303	Café-rojizo.	m. sol.	m. sol.	sl. sol, al, NH ₃ .
H ₂ PtCl ₄	339.00							sol. HCl.
H ₂ PtCl ₆ .6 H ₂ O	517.92				Amarillo obsc. delicuescente.	m. sol.	m. sol.	sol. al, et, ácido.

ABREVIATURAS

ins. insoluble a.R. agua regia
sl. soluble al. alcohol (95% etanol)
m. muy soluble et. etanol
sol. solución

2.4. PLATINO NEGRO:

La digestión del platino con agua regia o ácido clorhídrico concentrado por el que se burbujea cloro, produce ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 , un importante compuesto de coordinación del platino. Cuando el H_2PtCl_6 se reduce en solución acuosa de cinc produce un depósito de polvo fino negro, conocido como PLATINO NEGRO (11). Esta sustancia tiene una actividad catalítica muy fuerte y son usados como catalizadores en procesos comerciales tales como la oxidación del dióxido de azufre, SO_2 , a trióxido de azufre, SO_3 .

El platino negro causa ignición con una mezcla de aire ó hidrógeno y aire, provocando calor debido a la combinación química de gases en contacto con la superficie de un metal.

2.5 REACCIONES QUIMICAS DEL PLATINO:

Las tablas IV y V muestran las reacciones redox de platino con sus potenciales respectivos y las constantes de formación de los compuestos de cloruro de platino. Estos datos se tomarán en cuenta para desarrollar los DZP.

TABLA IV

REACCIONES Y POTENCIALES (10)

REACCIONES	E (v)
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Pt}^0$	1.20
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Pt}^0 + 4\text{Cl}^-$	0.73
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.76

TABLA V

REACCIONES DE FORMACION Y SUS CONSTANTES (10)

REACCIONES	Log K
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{Cl}^- \longleftrightarrow \text{PtCl}_2$	5.75
$\text{PtCl}_2 + \text{Cl}^- \longleftrightarrow \text{PtCl}_3^-$	3.00
$\text{PtCl}_3^- + \text{Cl}^- \longleftrightarrow \text{PtCl}_4^{2-}$	1.50

2.6 PLATINACION:

La platinación es un proceso de electrodeposición. Se da el nombre de electroplatinación a la cubierta electrolítica de platino sobre otros metales, aleaciones, polímeros, cerámicos, o combinaciones de los mismos.

La platinación es una operación que consiste en cubrir una superficie con una capa fina de platino, por medio de una depositación electrolítica. El área de la superficie efectiva de cada electrodo se aumenta varios cientos de veces, mediante la platinación.

2.7 CONDUCCION ELECTROLITICA:

Para explicar la platinación y poder crear una metodología eficiente debemos conocer los fundamentos de la conductividad electrolítica.

La conductividad eléctrica es un fenómeno de transporte en el cual la carga eléctrica (en forma de electrones o iones) se mueve a través del sistema.

La conductividad es una medida de la respuesta de la sustancia a un campo eléctrico aplicado.

La corriente fluye en un conductor cuando hay un gradiente de potencial eléctrico en el conductor. Tal gradiente se puede producir conectando cada extremo del conductor a uno de los dos polos de una batería. (17)

El agua de alta pureza posee una conductividad muy baja, prácticamente despreciable, cuando ciertas sustancias se añaden al agua, estos conducen la corriente eléctrica. Estas sustancias se llaman electrolitos. Ellos forman iones positivos o negativos los cuales transportan la corriente eléctrica, esta acción se conoce como conducción electrolítica. (27)

Los iones positivos (cationes) son atraídos al electrodo negativo (cátodo), a su vez los iones negativos (aniones) son atraídos al electrodo positivo (ánodo). (3)

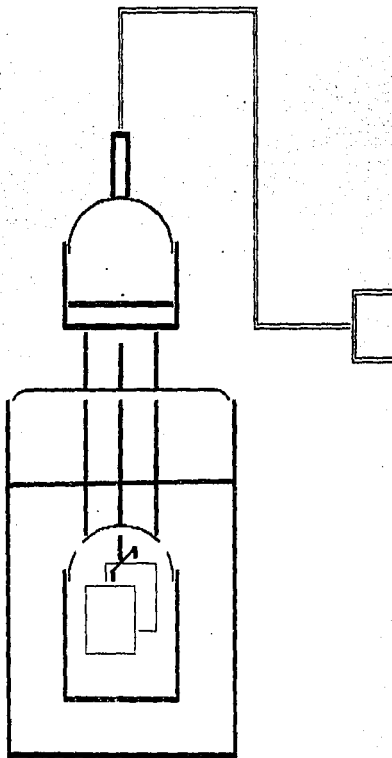
Las láminas de metal sumergidas en una celda llena de una disolución electrolítica, se denominan electrodos. Si se aplica una diferencia de potencial a los electrodos conectados a una fuente de poder, en cada interfase electrodo-disolución tiene lugar una reacción electroquímica; se transfieren electrones: de la disolución al electrodo y del otro electrodo a la disolución, por tanto, la carga fluye por todo el circuito.

La resistencia R de una disolución electrolítica no puede medirse con seguridad usando corriente directa, por que los cambios en la concentración de los electrolitos y la formación de productos de electrólisis en los electrodos cambian la resistencia de la disolución. Para eliminar estos efectos, se usa una corriente alterna. (17)

2.8 CELDA CONDUCTIMETRICA:

En general una celda de conductividad consiste en un par de electrodos cubiertos de platino negro de alrededor de 1cm^2 de área montados en un recipiente de vidrio. Ver figura 2.

CELDA DE CONDUCTIVIDAD.



2.9 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE LA CELDA:

En una celda conductimétrica se utilizan electrodos de platino cubiertos de platino negro. El platino negro adsorbe los gases producidos durante cada medio ciclo de corriente alterna, y rodeando a la celda un baño a temperatura constante. (17)

La conductividad K se determina como:

$$K = k_{cel}/R,$$

en donde R , es la resistencia,

k_{cel} , es la constante de la celda, y donde ésta se expresa como:

$$k_{cel} = l/A,$$

en donde l = distancia entre los electrodos

A = área de los electrodos,

Para un electrodo ya montado como en el caso de una celda conductimétrica, el área y la distancia son constantes, por tanto a dicho valor se le conoce como constante de la celda, k_{cel} . En lugar de medir l y A , es más exacto determinar k_{cel} del aparato midiendo R en una disolución de KCl de conductividad conocida. Valores precisos de K para KCl a diversas concentraciones se han determinado mediante medidas en celdas de dimensiones conocidas con precisión. Tabla VI.

En la tabla VII se indican las unidades electroquímicas empleadas.

Es necesario usar un disolvente extremadamente puro en trabajos de conductividad, pues vestigios de impurezas pueden afectar significativamente a K. (17)

CONDUCTIVIDAD ESPECIFICA DEL KCl (18)

[KCl]	CONDUCTIVIDAD ESPECIFICA		
	0°C	18°C	25°C
0.01	0.00077364	0.00122052	0.00140877
0.10	0.00713790	0.01116670	0.01285600
1.00	0.06517600	0.09783800	0.11134200

UNIDADES DE CONDUCTIVIDAD

NOMBRE	SÍMBOLO	UNIDAD SI	SÍMBOLO
Resistencia	R	Ohm	Ω
Inverso de la resistencia	1/R	1/Ohm = Mho	1/ Ω
Constante de la celda	Kcel	1/m	1/m
Conductividad	K	1/Ohm*m = Mho/m = Siemens/m	1/ Ω *m 1/ Ω *m S/m

III.- ESTUDIO TEORICO PARA LLEVAR A CABO UNA ELECTRODEPOSICION DE UNA CELDA CONDUCTIMETRICA DE PLATINO.

Muchas de las reacciones químicas que ocurren a nuestro alrededor se llevan a cabo entre sustancias disueltas en líquidos, siendo el más empleado: agua.

Para comprender este tipo de procesos, es esencial tener una idea clara de la naturaleza de las sustancias que se encuentran disueltas y de las transformaciones químicas que pueden sufrir, y determinar en que forma contribuyen estas especies a las propiedades características de la solución.

Es necesario recurrir a métodos gráficos que permitan caracterizar lo efectos más importantes dentro de una disolución. Entre los métodos gráficos más empleados se encuentran los diagramas de distribución, los diagramas logarítmicos, los diagramas de zonas de predominio lineales propuestos y aplicados por Charlot (1967), y los diagramas bidimensionales propuestos por Pourbaix (1966) y Russotti (1961).

La presentación de éstos métodos gráficos se hace generalmente de forma independiente. La mayoría de los diagramas desarrollados son de disoluciones acuosas, ya que de ellas se tiene mayor información sobre los datos fisicoquímicos necesarios para su elaboración (como constantes de equilibrio de formación, acidez, etc.).

Los diagramas de zonas de predominio (DZP) son adecuados para la elucidación de los efectos más importantes de las disoluciones, y son poco conocidos. La falta de compendios que reúnan este tipo de diagramas, así como la poca accesibilidad a sus métodos de construcción, explica en parte su poca aplicación en la mayoría de las áreas de la química.

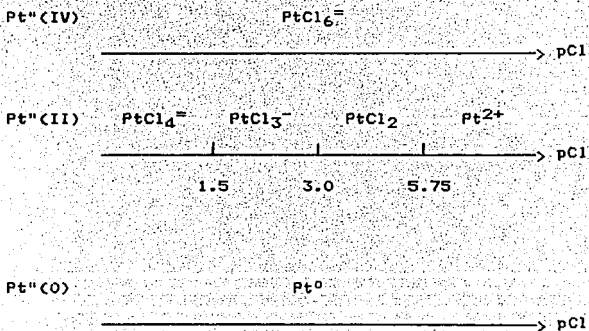
Sin embargo con la elaboración de ellos ya se han resuelto problemas de investigación como la síntesis de o-fenantrolina, se determinó el pH preciso para la cristalización de este compuesto en benceno; se recuperaron toneladas de cinc al efectuar un análisis de lodos de desecho, empleando DZP para la valoración de cinc con EDTA; se validaron los resultados comparándolos con otros métodos analíticos. (23)

3.1 CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO, DZP PARA E/pCL, A pH=0 Y C TRABAJO = 0.025:

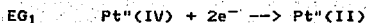
Los equilibrios generalizados (EG), que se plantean para la elaboración del programa son:



3.2 ESCALAS DE EXISTENCIA DE PREDOMINIO:



3.3 EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS (ER), PARA CADA EQUILIBRIO GENERALIZADO (EG)₁:



ER₁ si pCl < 1.5



$$\text{si } \Delta G = -nE^0 \rightarrow E^0 = \frac{-\Delta G}{n}$$

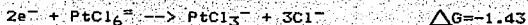
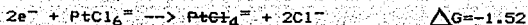
si ΔG = energía libre de Gibbs

E^0 = potencial standard

n = número de electrones

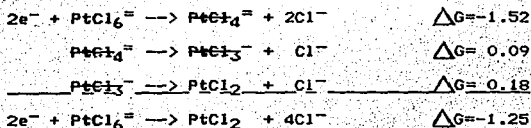
$$E = 0.76 + 0.06 pCl$$

ER₂ si 1.5 < pCl < 3.0



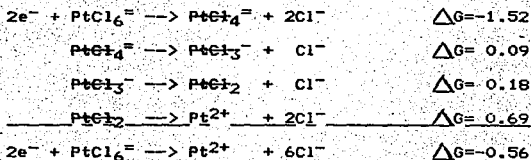
$$E = 0.715 + 0.09 pCl$$

ER₃ si $3.0 < pCl < 5.75$



$$E = 0.625 + 0.12 pCl$$

ER₄ si $pCl > 5.75$



$$E = 0.28 + 0.18 pCl$$

En resumen:

$$\text{si } pC1 < 1.5 \quad E = 0.760 + 0.06 \cdot pC1$$

$$1.5 < pC1 < 3.0 \quad E = 0.715 + 0.09 \cdot pC1$$

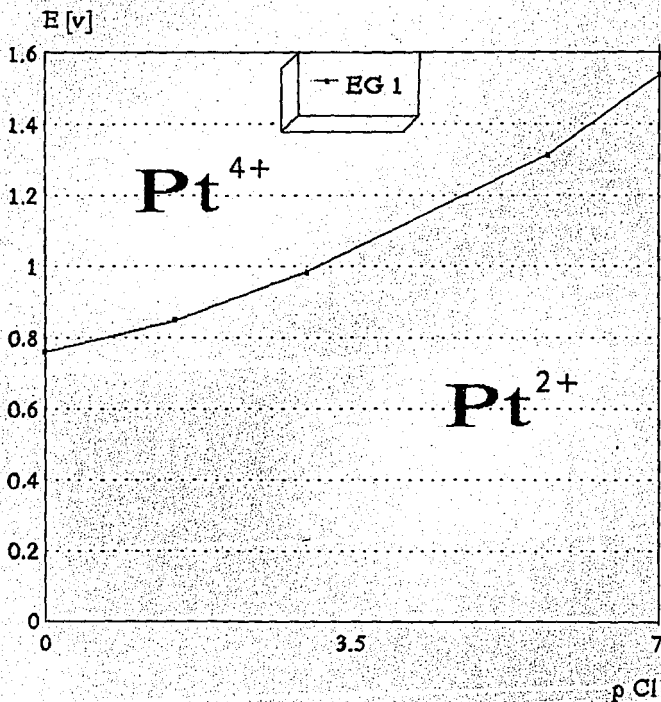
$$3.0 < pC1 < 5.75 \quad E = 0.625 + 0.12 \cdot pC1$$

$$pC1 > 5.75 \quad E = 0.280 + 0.18 \cdot pC1$$

Con las funciones obtenidas de los ER anteriores se elabora el DZP₁. Diagrama 1.

DIAGRAMA 1

26

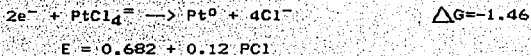


$C\text{ trabajo} = 0.025$
 $\text{EG1} = \text{Pt}^{4+} \text{ ----- } > \text{Pt}^{2+}$

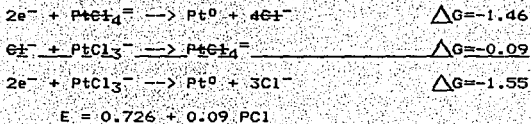
3.4 PLANTEAMIENTO DE LOS EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS, ER, PARA CADA EQUILIBRIO GENERALIZADO, EG2:



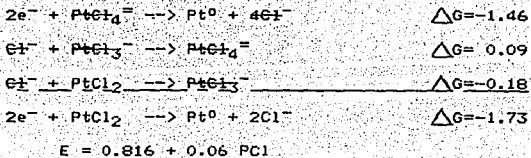
ER₁ si $PCl < 1.5$



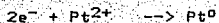
ER₂ si $1.5 < PCl < 3.0$



ER₃ si $3.0 < PCl < 5.75$



ER₄ si pCl > 5.75



$$\Delta G = -2.42$$

$$E = 1.161$$

En resumen:

si $pCl < 1.5$ $E = 0.682 + 0.12 pCl$

$1.5 < pCl < 3.0$ $E = 0.726 + 0.09 pCl$

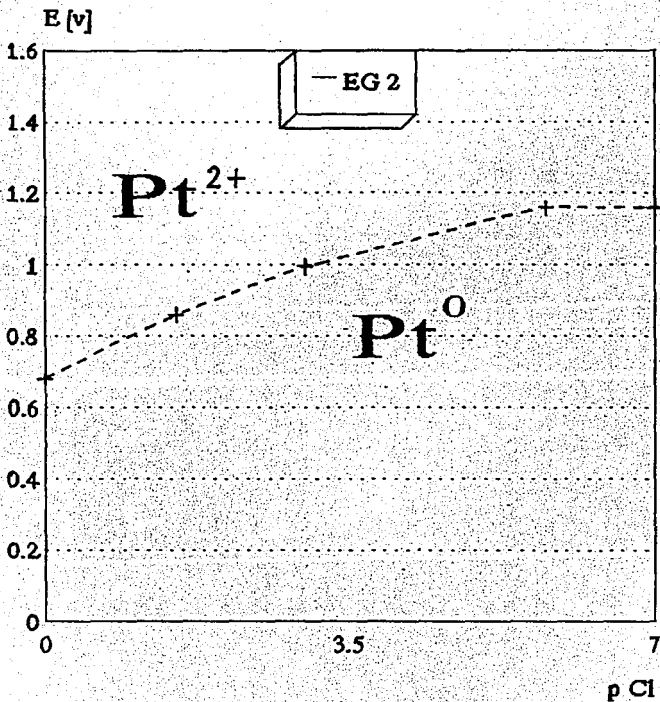
$3.0 < pCl < 5.75$ $E = 0.816 + 0.06 pCl$

$pCl > 5.75$ $E = 1.161$

Con los datos anteriores se realiza el DZP₂, Diagrama 2.

Al sobreponerse los dos diagramas, DZP₁ y DZP₂, se observa un punto de cruce, que establece una dismutación del Pt^{II} entre $0.9 < pCl < 3.25$. Diagrama 3.

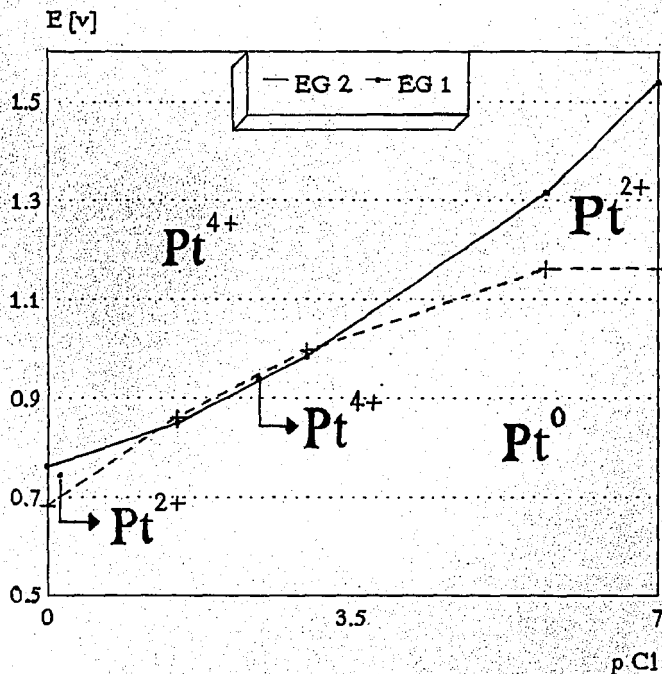
DIAGRAMA 2



$C \text{ trabajo} = 0.025$
 $\text{EG}2 = \text{Pt}^{2+} \text{---} > \text{Pt}^0$

DIAGRAMA 3

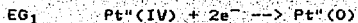
30



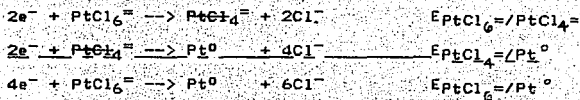
C trabajo = 0.025
 $EG1 = Pt^{4+} \cdots \cdots > Pt^{2+}$
 $EG2 = Pt^{2+} \cdots \cdots > Pt^0$

3.5 PROPONER EL EQUILIBRIO GENERALIZADO, EG EN LA DISMUTACION:

Debido a lo anterior, se procede a encontrar el equilibrio representativo en esa dismutación:



ER₁ si $0.9 < pCl < 3.25$

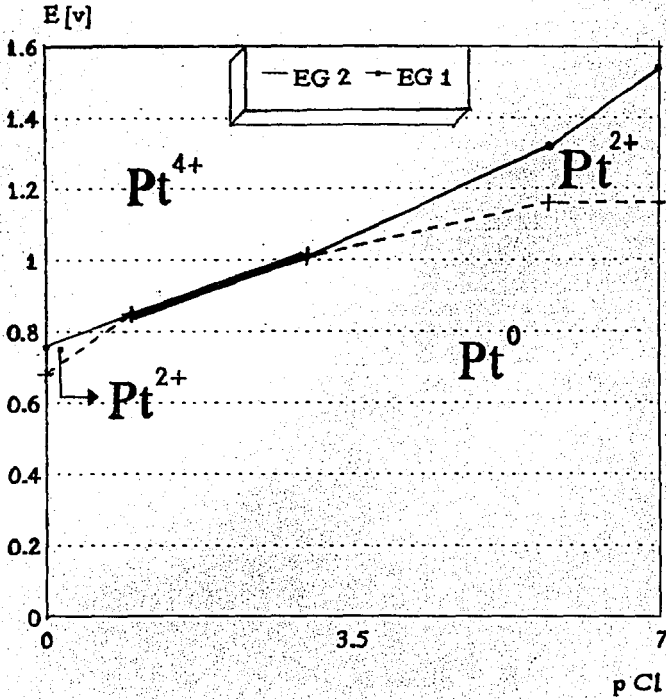


$$E = \frac{0.76 + 0.73}{2} + \frac{0.06}{4} \log \frac{[PtCl_6^-]}{[Cl^-]^6}$$

$$E = 0.72 + 0.09 pCl$$

Con esta nueva función, se procede a trazar el nuevo gráfico para el DZP, el cual establece las condiciones necesarias para obtener la especie deseada. Diagrama 4.

DIAGRAMA 4



$C \text{ trabajo} = 0.025$
 $EG3 = \text{Pt}^{4+} \text{-----} > \text{Pt}^0$

3.6 ANALISIS DE LOS DIAGRAMAS:

El rango de pCl adecuado es de 0.9 a 3.25, por que la especie de Pt^{4+} pasa directamente a Pt^0 sin pasar por Pt^{2+} , sin embargo se eligió el pCl = 1, debido a que para este valor el E necesario no es muy elevado.

Experimentalmente, valores pequeños de E, ayudan a que el desprendimiento de H_2 sea moderado y esto permite que el depósito sea homogéneo.

Valores de pCl menores de 0.9 y mayores de 3.25, implican tener que pasar primero de la especie de Pt^{4+} a Pt^{2+} y posteriormente a Pt^0 , provocando que la mayor parte de Pt^{4+} que tenemos en solución no se forme como Pt^0 .

Respecto a los valores de E a utilizar, a pCl menores de 0.9, no es el voltaje suficiente para que se comience a llevar a cabo la reacción, y a valores de pCl mayores a 1 el voltaje a utilizar es tan elevado que el desprendimiento de H_2 es muy grande y es inadecuado para llevarse a cabo un buen recubrimiento.

El valor condicionante de pH = 1, se debe a que la concentración de H^+ en la solución de la semicelda de platino es cercana a uno.

IV. — METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

4.1 CARACTERISTICAS DEL EQUIPO:

En la tabla VIII se muestran las características principales del equipo empleado en este trabajo.

4.2 MATERIAL DE LABORATORIO:

En la tabla IX se indica el material de laboratorio utilizado en la platinación de las celdas.

4.3 REACTIVOS :

La tabla X nos muestra los reactivos necesarios, y las condiciones adecuadas de los mismos.

CARACTERISTICAS DEL EQUIPO

EQUIPO	MARCA	MODELO	PAIS DE ORIGEN	RANGO	PRECISION
Fuente de poder	FIMESA	101M	MEXICO	0-12 cc 2 Amp.	0.1
Miliamperímetro	FIMESA	201M	MEXICO	0-100 mAmp.	2 mAmp.
Voltímetro	FIMESA	201M	MEXICO	0-10 v	0.2 v
Parrilla eléctrica	THERMOLYNE	HP-A1915B	U.S.A.	0-600 °C	100°C
Agitador magnético	SYBRON THERMOLYNE	NUOVA		40°C	
Balanza analítica	SAUTER	7470- EBINGEN	WEST GERMANY	0-99 g	0.0001 g
Puente de conductividad	Y.S.I.	31		0-23 μMhos	0.2 μMhos
Estufa	J.M. ORTIZ		MEXICO		
Celdas de conductividad	Y.S.I.	3403		Kcel 1.0/m	
Celdas de conductividad	Y.S.I.			Kcel 0.1/m	
Resistencia				115 ohms	

MATERIAL DE LABORATORIO

MATERIAL
Vasos de precipitado
Barra magnética
Recristalizador
Tubos de vidrio
Soporte universal
Matraces aforados
Matraces volumétricos
Matraces erlenmeyer
Pipetas volúmetricos
Cables de conexión
Caimanes

REACTIVOS

* NOMBRE		FORMULA	CONCENTRACION UTILIZADA
Acetato de plomo	**	Pb(Ac) ₂	0.05%
Agar-Agar	***		0.1%
Agua destilada		H ₂ O	
Anaranjado de metilo	**		
Acido cítrico	***	C ₆ H ₁₀ O ₈	0.01 M
Acido clorhídrico	**	HCl	1 M
Acido cloplatínico	**	H ₂ PtCl ₆	0.001 M
Carbonato de sodio	**	Na ₂ CO ₃	0.005 M
Cloruro de potasio	****	KCl	1 M
Dicromato de potasio	**	K ₂ Cr ₂ O ₇	2%
Etanol	**	CH ₃ CH ₂ OH	96%
Hidróxido de potasio	**	KOH	20%
Sulfato de zinc	**	ZnSO ₄	1 M
Placa de zinc (ánodo)		Zn ⁰	

NOTAS: * Todos los reactivos son grado analítico.

** BAKER

*** MERCK

**** MONTERREY

4.4 PREPARACION DE SOLUCIONES:

(1) Agua regia:

se añaden 75 ml de HCl concentrado y 25 ml de ácido nítrico concentrado.

(2) Mezcla crómica:

2g. de $K_2Cr_2O_7$ se disuelven en la menor cantidad de agua caliente, después se añade a éste poco a poco y por las paredes de un matraz aforado, H_2SO_4 hasta completar un 100 ml.

(3) Solución de potasa alcohólica:

20g. de KOH se disuelven en etanol hasta completar un volumen de 100 ml.

(4) Solución de la celda de platino:

1g. de H_2PtCl_6 , 24 mg de $Pb(Ac)_2$, 5 g. de H_3C y 8.3 ml de HCl concentrado, se disuelven en 100 ml de H_2O destilada.

(5) Solución de la celda de zinc:

14.145 g. de $ZnSO_4$ se disuelven en 100 ml de H_2O destilada.

(6) Solución para el puente salino:

2 g. de KCl se disuelven en 10 ml de H_2O caliente, y se pone a ebullición lenta, agregándose poco a poco 1 g. de agar-agar hasta que la solución sea homogénea, se vierte entonces en un tubo de vidrio previamente doblado en forma de "U".

* H_3C es una abreviatura del ácido cítrico que se va a utilizar para simplificar éste trabajo.

(7) Solución de KCl 1M:

se pesan aproximadamente 19 g. de KCl y se coloca en una mufla a 110°C durante una hora. Después de pesar varias veces el KCl y que su peso sea constante se toman 18.64 g. de éste, disuelve en H₂O y se afora a 250 ml.

El KCl se diluye para tener soluciones de KCl 0.5M, 0.1M, 0.05M y 0.01M.

4.5 LIMPIEZA DE LAS CELDAS DE CONDUCTIVIDAD:

Este procedimiento se realiza antes de llevarse a cabo la platinación.

En una solución de agua regia se coloca una celda por un tiempo aproximado de 5 minutos, se saca la celda de la solución y se limpia cuidadosamente con un cotonete de algodón y se enjuaga con suficiente agua.

Después la celda se lava en una solución de mezcla crómica, de 3 a 5 minutos, se seca con un cotonete y se enjuaga perfectamente con agua.

Y por último se sumerge la celda en una solución de potasa alcohólica, para eliminar posibles grasas, y asegurar que dicha celda esté completamente seca.

4.6 PLATINACION:

Se utilizaron seis celdas, las cuatro primeras se conocen como celdas de alambre de platino con un valor de constante de 1, las dos restantes son celdas de placas paralelas y su constante es de 0.1.

Estas celdas no se usaban debido a que en el caso de las celdas de placas paralelas dichas placas estaban irregulares, además que todas las celdas tenían la cubierta de platino rayada.

Para el control de la platinación se requiere una fuente de poder conectada a una resistencia y esta a su vez, conectada a un miliamperímetro y a un voltímetro, para su mejor control.

Se lleva a cabo el montaje experimental (figura 3) bajo las siguientes condiciones:

$$V = 6-10 \text{ v}$$

$$I = 6-12\text{mAmp}$$

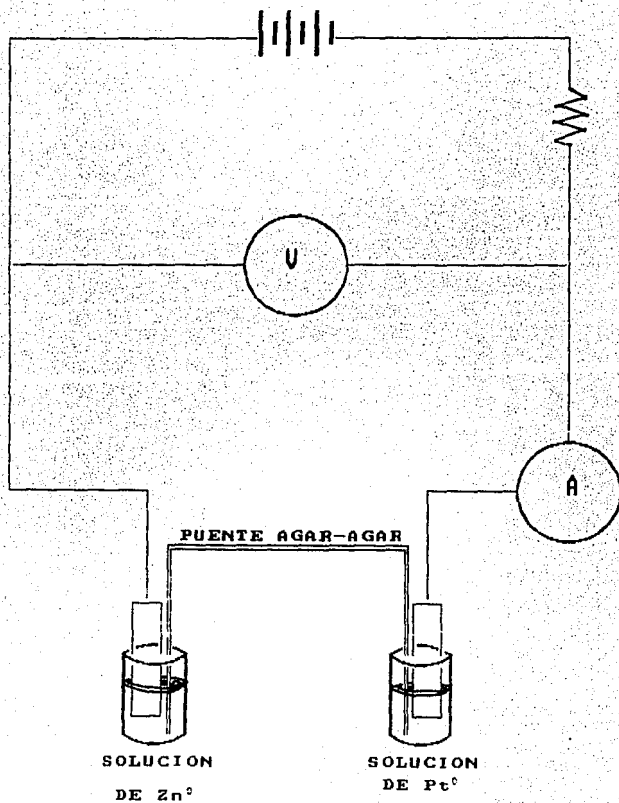
$$\text{pCl} = 1\text{M (planteado por DZP)}$$

$$\text{pH} = 0$$

$$\text{H}_2(\text{g}) = \text{mínimo}$$

$$t = 60-80 \text{ minutos.}$$

MONTAJE EXPERIMENTAL



4.7 LAVADO DE LA CELDA PLATINADA:

Después de realizada la electroplatinación, la celda recubierta se saca de la solución de H_2PtCl_6 y se seca, se lavan perfectamente con agua, y posteriormente se enjuagan con la solución de KCl de menor concentración para después medirle la conductividad.

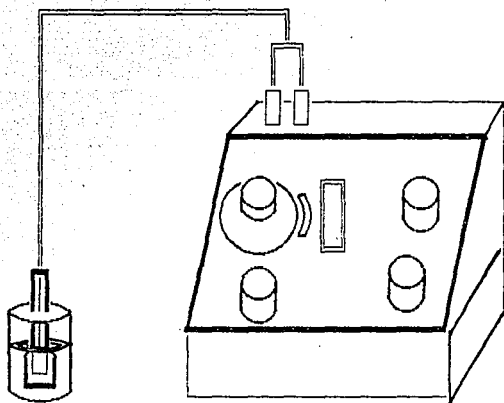
4.8 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE LA CELDA:

Para conocer la constante de la celda, se utiliza un puente de conductividad al que se conectan las terminales de la celda y se sumerge en una solución de KCl de conductividad específica y concentración conocida, de la solución más diluida a la más concentrada, repitiendo este procedimiento para cada celda diez veces.

El valor de la conductividad señalado por la plumilla del aparato se multiplica por el número indicado en el selector de conductividad con el que está en línea.

Los valores de conductividad específica para cada concentración, se dividen entre los valores obtenidos con el puente de conductividad y esto nos da el valor de la constante de la celda.

**MONTAJE EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR
LA CONSTANTE DE CELDA.**



SOLUCION DE KCl

**PUNTE DE
CONDUCTIUIDAD**

V. RESULTADOS.

44

CELDA 1

[] / K	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª	8ª	9ª	10ª
0.0139	1.3180	1.3180	1.2300	1.3180	1.2300	1.2300	1.2300	1.2300	1.2300	1.2300
0.0518	1.0800	1.0800	1.0800	1.0800	1.0800	1.0800	1.0800	1.0800	1.0800	1.0800
0.0840	0.9700	0.9700	0.9700	0.9700	0.9700	0.9700	0.9700	0.9700	0.9700	0.9700
0.4420	0.9200	0.9200	0.9200	0.8900	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200
0.8128	0.9100	0.9100	0.9100	0.9100	0.9100	0.9100	0.9100	0.9100	0.9100	0.9100

CELDA 2

[] / K	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª	8ª	9ª	10ª
0.0139	1.7500	1.3100	1.2300	1.2300	1.1500	1.1500	1.0800	1.2300	1.0500	1.0500
0.0518	1.2500	1.2300	1.2300	1.1900	1.2300	1.2300	1.1900	1.1700	1.1700	1.1500
0.0840	1.0700	1.0700	1.0700	1.0700	1.0700	1.0700	1.0200	1.0200	1.0200	1.0200
0.4420	1.1000	1.1300	1.1300	1.1000	1.1000	1.0900	1.0100	1.0100	1.0300	1.0300
0.8128	1.0700	1.1000	1.1100	1.1200	1.1100	1.1100	1.0300	1.0100	1.0100	1.0100

CELDA 3

[] / K	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª	8ª	9ª	10ª
0.0139	1.0800	0.8000	0.7600	0.7300	0.9230	0.8300	0.9230	0.8700	0.8700	0.9200
0.0518	1.0400	1.0400	1.0400	1.0600	1.0800	1.0600	1.0800	1.0400	1.0600	1.0600
0.0840	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200	0.8800
0.4420	0.9000	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200	0.9200	0.9000	0.9000	0.9000	0.9000
0.8128	0.9300	0.9200	0.9000	0.8900	0.8800	0.9000	0.9200	0.9100	0.9100	0.9100

5.2 ANALISIS ESTADISTICO:

Un límite de confianza está definido por la siguiente ecuación:

$$|t| = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{N}}{S}$$

donde: $|t|$ = t de student

\bar{x} = media

μ = valor verdadero

S = desviación standar

N = número de datos utilizados.

El límite de confianza es un intervalo bien definido en el que se puede estimar el verdadero valor de la media de una población determinada.

Estableciendo límites de confianza se disminuye en gran medida los errores. En los límites de confianza que se calculan a continuación se ha designado un grado de confianza del 99%.

Si $|t| > t_{99}$ --> la diferencia observada es significativa.

Si $|t| < t_{99}$ --> la diferencia observada no es significativa.

Los resultados se observan en las siguientes páginas.

t_{99} , para 4 grados de libertad = 4.604. (13)

CELDA 1

[]	Kcel x	Sx	t
0.0139	1.254	0.0380	3.5330
0.0518	1.080	0.0000	0.8367
0.0840	0.970	0.0000	0.8677
0.4420	0.917	0.0094	1.6890
0.8128	0.910	0.0000	1.7975
\bar{x}	1.026	0.1443	

CELDA 2

[]	Kcel x	Sx	t
0.0139	1.2230	0.2040	2.6876
0.0518	1.2040	0.0340	2.1738
0.0840	1.0500	0.0250	1.9900
0.4420	1.0730	0.0470	1.3681
0.8128	1.0680	0.0470	1.5033
\bar{x}	1.1236	0.0827	

CELDA 3

[]	Kcel x	Sx	t
0.0139	0.8700	0.1000	1.9273
0.0518	1.0560	0.0150	3.8733
0.0840	0.9160	0.0120	0.4927
0.4420	0.9100	0.0100	0.6798
0.8128	0.9000	0.0140	0.7734
\bar{x}	0.9318	0.0717	

CELDA 4

48

[i]	Kcel x	Sx	t
0.0139	0.8360	0.1150	3.7193
0.0518	1.2060	0.0220	2.1566
0.0840	1.0650	0.0150	0.0825
0.4420	1.1040	0.0150	0.5081
0.8128	1.1400	0.0000	1.1085
\bar{x}	1.0702	0.1408	

CELDA 5

[i]	Kcel x	Sx	t
0.0139	0.0780	0.0190	0.7967
0.0518	0.0823	0.0004	1.9019
0.0840	0.0600	0.0000	3.8295
0.4420	0.0753	0.0004	0.1028
0.8128	0.0790	0.0006	1.0537
\bar{x}	0.0749	0.0087	

CELDA 6

[i]	Kcel x	Sx	t
0.0139	0.0495	0.0090	2.1201
0.0518	0.0675	0.0010	0.8613
0.0840	0.0479	0.0003	2.3851
0.4420	0.0667	0.0004	0.7287
0.8128	0.0802	0.0010	2.9648
\bar{x}	0.0623	0.0135	

5.2 VALOR DE LA CONSTANTE DE CELDA.

49

No. de Celda	K celda teórica	K celda exp.
1	1.000	1.026
2	1.000	1.123
3	1.000	0.931
4	1.000	1.070
5	0.100	0.074
6	0.100	0.062

VI. ESTUDIO ECONOMICO

50

COMPUESTO	CANTIDAD	PRECIO N\$	CANTIDAD NECESARIA POR SEIS CELDAS
H_2PtCl_6	100 g	70	1 g
$C_6H_{10}O_8$	500 g	120	5 g
HCl	250 ml	190	100 ml
$Pb(Ac)_2$	250 g	200	24 mg
$ZnSO_4$	150 g	180	15 g
Zn°	placa 10x20 cm	50	1x10 cm
Agar-Agar	100 g	60	1 g
KCl	250 g	52	19 g
$K_2Cr_2O_7$	25 g	42	2 g
CH_3CH_2OH	1000 ml	12	100 ml
KOH	250 g	26	20 g

Costo total de compuestos para la elaboración de seis celdas de conductividad: N\$ 115.30

Valor de una celda de conductividad Y.S.I., cuya constante es $K_{cel} = 1$: N\$ 675.40

NOTA: * El estudio que se presenta solo corresponde al uso de reactivos.

** El precio de los reactivos fué proporcionado por RELABY S.A.; Distribuidora de Reactivos, Aparatos, Vidriería y Material para Laboratorio.

VII. — DISCUSION :

La técnica empleada para platinar las celdas de conductividad es eficaz, ya que la fijación del platino negro se efectúa de manera adecuada, lo cual corroboramos con los valores de las constantes determinadas.

7.1 OBSERVACIONES:

1) Al limpiar las celdas del platino original, éste se liberó fácilmente con las soluciones limpiadoras, lo que no sucede al limpiar una celda platinada con la técnica empleada, ya que ésta necesitó más tiempo en la solución de agua regia para ser limpiada.

2) Un buen platinado, aún muy reciente debe resistir el contacto con el flujo de agua, y las celdas platinadas lo resistieron.

3) La superficie del recubrimiento debe ser lisa.

Las celdas de las placas paralelas se dañaron en la parte de las láminas de platino, observándose irregulares, por lo que al realizarse la platinación, éstas no se recubrieron homogéneamente. Se repitió la limpieza de las celdas y la platinación de las mismas.

Posteriormente se llevó a cabo la determinación de la constante de la celda.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

El estudio económico, con respecto a los reactivos empleados demuestra que resulta más barato volver a recubrir una celda conductimétrica de platino, que comprar otra, ya que ésta es una técnica sencilla.

7.2 RECOMENDACIONES:

i) Al realizar la limpieza de las celdas éstas no deben mantenerse por mucho tiempo en agua regia para evitar que se desolden las placas.

ii) La liberación de hidrógeno debe ser mínimo, para evitar que la superficie recubierta sea rugosa.

iii) Para evitar que los electrodos se polaricen se debe agitar continuamente la solución.

iv) Evitar el contacto severo con las placas de platino al limpiarlas o secarlas, ya que esto puede dañar su forma, y provoca que al platinarse el depósito no sea uniforme y se modifique el valor de la constante de celda.

VIII. - CONCLUSIONES

Se platinaron celdas en desuso utilizando una técnica con base en DZP.

Estos diagramas permiten establecer condiciones óptimas para realizar la electrodeposición de platino negro sobre celdas conductimétricas.

Los valores de constante de celda fueron en general muy precisos.

Dicha técnica resultó eficiente y económica.

IX. - BIBLIOGRAFIA

- 1) BABOR, Joseph A. y José Ibarz Aznáres. Química general moderna una introducción a la química física y a la química descriptiva superior. México, Marín, 1935. 1144p.
- 2) BARCELO, José. Diccionario terminológico de química. 2 ed. Madrid, Alhambra, 1976. 774p.
- 3) BRENNAN, D. y C. F. H. Tipper. Manual de laboratorio para prácticas de fisicoquímica. Bilbao, Urmo, 1970. 296p.
- 4) BRUNO, Thomas J. "Laboratory scale electrodeposition: practice and applications" Journal of chemical educations. 63(10);1986, p. 883-886.
- 5) BURRIEL, Fernando, Felipe Luccna Conde y Siro Arribas Jimeno. Química analítica cualitativa. 8 ed. Madrid, Parinfo, 1972. 611p.
- 6) CASTELLAN, Gilbert W. Fisicoquímica. 2 ed. México, Addison-wesly iberoamericana, 1987. 1 057p.
- 7) COTTON, Albert y Geoffrey Wilkinson. Química inorgánica. México, Limusa, 1978. 656p.
- 8) CROCKFORD, Horace D. Laboratory manual of physical chemistry. 2 ed. New York, John wiley & sons, 1975. 352p.
- 9) CROW, D. R. Principles and applications of electrochemistry. 3 ed. London, Chapman and hall, 1988. 203p.
- 10) DEAN, John. Lange's handbook of chemistry. 30 ed. New York, Mc-Graw hill, 1985. 1 145p.

- 11) Environmental health criteria for platinum. Génova, World health organization, 1991. 167p.
- 12) GILBAUT, George G. y Larry G. Hargis. Instrumental analysis manual: modern experiments for the laboratory. New York, Marcel dekker, 1970. 444p.
- 13) GORDUS, Adon A. Teoría y problemas de química analítica. Bogotá, Mc Graw-Hill, 1987. 255p. (Serie de compendios Schawm).
- 14) HAWLEY, Gressner. Diccionario de química y de productos químicos. Barcelona, Omega, 1975. 919p.
- 15) JEFFERY, G. H., et. al... Vogel's: textbook of quantitative chemical analysis. 5 ed. New York, Longman, scientific & technical, 1989. 877p.
- 16) JOLLY, William. Principios de química inorgánica. México, Mc-Graw hill, 1977. 326p.
- 17) LEVINE, Ira N. Fisicoquímica. México, Mc graw-hill, 1975. 635p.
- 18) LIDE, David R. Handbook of chemistry and physics. 71 ed. Boston, CRC, 1990. 1 636p.
- 19) MARON, Samuel y Carl F. Prutton. Fundamentos de fisicoquímica. México, Limusa, 1968. 899p.
- 20) PLETCHER, Derek y Frank C. Walsh. Industrial electrochemistry. 2 ed. New York, Chapman and hall, 1989. 653p.

- 21) RENNER, Hermann. Platinum group metals and compounds. 5 ed. New York, VCH, 1992. 758p. 28v. (Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry; 21).
- 22) RETTICH, Timothy R. y Rubin Battino. "An inexpensive and easily constructed device for quantitative conductivity experiments". Journal of chemical educations. 66(2); 1989, p.168-169.
- 23) ROJAS, Hernández Alberto e Ignacio González M. "Los diagramas de zonas de predominio, DZP". Contactos. México, 3(2);1988, p.61.
- 24) RUSSO, Thomas. "A low-cost conductivity apparatus". Journal of chemical education. 63(11);1986, p.981 y 982.
- 25) SERJEANT, E.P. Potentiometry and potentiometric titrations. New York, Krieger publishing company, 1984. 725p.
- 26) SHUGAR, Gershon J. y Jack T. Ballinger. Chemical technicians' ready reference handbook. 3 ed. New York, Mc-Graw hill, 1990. 889p.
- 27) SHUGAR, Gershon J. y John A. Dean. The chemistry ready reference handbook. New York, Mc-Graw hill, 1990. 602p.
- 28) STEELE, David. Química de los elementos metálicos. Madrid, Alhambra, 1971. 228p.
- 29) STOCK, John T. y Mary Virginia Orna. Electrochemistry, past and present. Washington, AC Society, 1989. 606p.

- 30) STROBEL, Howard A. Instrumentación química: estudio sistemático del análisis instrumental. México, Limusa, 1979. 719p.
- 31) VASSOS, Basil H: y Galen W. Ewing. Electroquímica analítica. México, Limusa, 1987. 303p.
- 32) VITZ, Ed. J. "Conductivity of solutions apparatus". Journal of chemical educations. 64(6); 1987, p.550.
- 33) WATKINS, Bruce F., et. al... "A chiral electrode". Journal of the american chemical society. 97(12);1975, p.3549 y 3550.
- 34) WILLARD, Hobart H., Lynne L. Merritt Jr. y John A. Dean. Métodos instrumentales de análisis. México, Continental, 1967. 963p.
- 35) WILLIAMS, Howard P. "Quick conductivity cell". Journal of chemical education. 62(9);1985, p.799.
- 36) WORLEY, John D. "A simple platinum electrode". Journal of chemical education. 63(3);1986, p.274-275.