



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Elaboración de microelectrodos combinados de platino // plata / cloruro de plata, para valoraciones complejométricas.

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

IGNACIO EDSEL ROBLES HUERTA

ASESOR: Dr. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ SAAVEDRA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2019.



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).

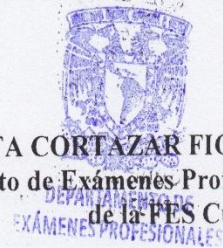
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición 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
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



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

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa 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: Trabajo de Tesis

Elaboración de microelectrodos combinados de platino // plata / cloruro de plata, para valoraciones complejométricas.

Que presenta el pasante: Ignacio Edsel Robles Huerta

Con número de cuenta: 413006756 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería 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 02 de Agosto de 2018.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José de Jesús Pérez Saavedra	
VOCAL	Dr. Ricardo Paramont Hernández García	
SECRETARIO	Dr. Julio César Botello Pozos	
1er. SUPLENTE	M. E. María Teresa Ylizaliturri Gómez Palacio	
2do. SUPLENTE	M.C. Gabriel Israel Nava Nabté	

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

LMCF/cga*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por brindarme todo el apoyo y cariño incondicional que me han transformado en el hombre que soy en hoy en día, por la educación que me han brindado, y por siempre estar en los momentos más importantes de mi vida.

A mi padre, por ser mi mayor inspiración y ser un ejemplo para mí y mis hermanos.

A mi madre, por escucharme, y darme los consejos que siempre me han ayudado a resolver mis problemas.

A mi hermana Cynthia por enseñarme a vivir siempre con una sonrisa.

A mi hermano Ángel, por apoyarme en lo que siempre lo he necesitado.

A Laura por ayudarme y darme fuerzas en los momentos difíciles.

Al Dr. José de Jesús Pérez Saavedra por el apoyo brindado para la realización de este trabajo y su amistad durante estos años.

A mis amigos, por hacer muy agradable mi estancia en la Universidad.

ÍNDICE

1. Antecedentes.....	1
2. Introducción.....	2
2.1 Valoraciones.....	2
2.2 Potenciometría.....	3
2.3 Potenciometría directa.....	3
2.4 Valoraciones potenciométricas.....	4
3. Electroodos.....	4
3.1 Electroodos de referencia.....	4
3.2 Electrodo de calomelanos.....	5
3.3 Electrodo de plata/cloruro de plata.....	6
3.4 Electrodo indicador.....	7
3.5 Electroodos indicadores metálicos.....	7
3.6 Titulaciones por formaciones de complejo.....	9
3.7 Reacciones por formaciones de complejos.....	9
3.8 Equilibrio de formación de complejos.....	11
3.9 Reacciones laterales. Constante condicional.....	12
3.10 Acido etilendiaminotetraacético (EDTA).....	13
3.11 Curvas de valoración con EDTA.....	15
4. Objetivos.....	16
4.1 Objetivo general.....	16
4.2 Objetivo particular.....	16
5. Materiales.....	17
6. Procedimiento experimental.....	18
7. Montaje experimental.....	21
8. Resultados.....	22
9. Análisis de resultados.....	27
10. t de Student.....	30
11. Conclusiones.....	34

12. Anexos

12.1 Volúmenes en el punto de equivalencia obtenidos por la segunda derivada (ELECTRODO CONVENCIONAL)..... 37

12.2 Volúmenes en el punto de equivalencia obtenidos por la segunda derivada (MICROELECTRODO)..... 43

13. Referencias..... 49

1. Antecedentes.

La química analítica es un área de la química que se encarga de estudiar los fenómenos químicos que requieren medición, monitoreo y/o identificación de una o más especies químicas. Es parte esencial de la química analítica el diseño, el desarrollo de instrumentos y metodologías para conocer la composición química de la materia, tanto de forma cualitativa como cuantitativa. (Nava, 2015). El análisis cualitativo establece la identidad química de las especies contenidas en una muestra, mientras que el análisis cuantitativo determina las cantidades relativas de estas especies. Una herramienta importante y muy útil en los laboratorios de análisis químicos son los métodos volumétricos. Los métodos volumétricos son empleados para determinar la concentración del analito en estudio, y, dependiendo de las reacciones que se efectúen se clasifican en: reacciones ácido-base, complejométricas, de óxido reducción y de precipitación. (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2008).

Así pues dicha asignatura es impartida en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo uno en la carrera de Ingeniería Química en donde frecuentemente se realizan valoraciones con dispositivos de alto costo como son los electrodos convencionales. Es por ello que se buscó resolver esta problemática mediante las elaboraciones de microelectrodos dirigidos por el Dr. José de Jesús Pérez Saavedra para sustituir a los electrodos antes mencionados.

En el presente trabajo se explica el procedimiento y la metodología para la elaborar un microelectrodo platino // plata / cloruro de plata, para valoraciones complejométricas (Fe_{III} con EDTA).

Para comprobar el funcionamiento del microelectrodo se realizaron una serie de valoraciones, las cuales fueron efectuadas de manera simultánea con un electrodo convencional de platino combinado. Por medio de estas valoraciones se encontró que el microelectrodo tiene un comportamiento semejante al convencional. Y al realizar el estadístico t de Student se comprobó que no existe diferencia significativa y puede ser utilizado a nivel docencia.

Al mismo tiempo se busca que con los microelectrodos elaborados se implementen las valoraciones a nivel microescala, puesto que se presentan las siguientes ventajas:

Reducir en forma significativa la cantidad de reactivos usados.

Reducir los residuos generados en cada valoración.

Elaborar microelectrodos reduciría notablemente la adquisición de electrodos convencionales de alto costo.

2. Introducción.

2.1 Valoraciones.

Los métodos por valoración comprenden un grupo de procedimientos cuantitativos que se basan en la medición de la cantidad de un reactivo de concentración conocida que se consume por el analito.

Un análisis volumétrico es cualquier procedimiento basado en la medida del volumen de reactivo necesario para que reaccione con el analito. Los principales requisitos de una reacción útil para que sirva de base a una valoración es que tenga una constante de equilibrio grande y transcurra rápidamente. Es decir, cada nuevo incremento de valorante debe consumirse completa y rápidamente por el analito hasta su agotamiento. Las valoraciones más comunes están basadas en reacciones ácido-base, oxidación-reducción, formación de complejos y precipitación.

El punto de equivalencia es el punto en que la cantidad de valorante añadida es exactamente la necesaria para que reaccione estequiométricamente con el analito.

El punto de equivalencia es el resultado ideal (teórico) que se busca en una valoración. Lo que en realidad medimos es el punto final, que se observa por un brusco cambio de una propiedad física de la disolución.

Entre los métodos para determinar el momento en el que se ha consumido el analito se pueden citar:

- 1) Detectar un cambio brusco de voltaje o corriente entre un par de electrodos
- 2) Observar un cambio de color del indicador
- 3) Seguimiento de la absorción de la luz

En valoraciones de estequiometría 1:1 de los reactivos, el punto de equivalencia es el punto medio del salto de la curva de valoración. (Harris, 2001)

2.2 Potenciometría.

Los métodos potenciométricos se basan en la medida del potencial eléctrico (respecto a una referencia) de un electrodo sumergido en la disolución problema, a partir de la cual es establecer la concentración de la misma directa o indirectamente. Es la medición de la diferencia de potencial de una celda electroquímica.

Una especie electroactiva es una especie que puede ceder o aceptar electrones en un electrodo. Se puede convertir una disolución problema en una semicelda introduciendo en su seno un electrodo, como un hilo de platino para transferir electrones a o desde un analito. Este el electrodo indicador debido que responde al analito. Se requiere de otro electrodo, el cual es el electrodo de referencia ya que su potencial es constante debido a su posición fija. El voltaje de la celda es la diferencia entre el potencial variable de la semicelda del analito y el potencial constante del electrodo de referencia.

El equipo para los métodos potenciométricos es sencillo incluye un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un aparato para medir el potencial. (Harris , Análisis Químico Cuantitativo, 2013).

2.3 Potenciometría directa

Consiste en la determinación de la actividad de una especie de forma directa, a través de la medida de un potencial eléctrico, está limitada a la medida de potenciales de equilibrio de sistemas rápidos, a los que puede aplicarse la ecuación de Nernst. Sin embargo, es posible realizar la sustitución de la actividad a concentración, pues se conoce que la actividad es igual al coeficiente de actividad por la concentración, donde comúnmente se considera a el coeficiente de actividad como 1. $A_c = [C]\gamma_c$

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} \therefore E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

2.4 Valoraciones potenciométricas

Se basan en la medida de potencial frente al volumen de valorante que vamos añadiendo. Al ir reaccionando el valorante con la especie electroactiva, el potencial va variando hasta que el punto de equivalencia se produce un cambio brusco de potencial.

El seguimiento de una valoración mediante potenciometría tiene como principales ventajas que se puede usar para disoluciones coloreadas u opacas y la medida es más objetiva que en la determinación visual de la valoración.

Lo que se mide es la variación del potencial para medir la valoración de la actividad de esa especie en disolución que varía al adicionar el valorante.

Tipos de valoraciones potenciométricas

Están basadas en cualquier tipo de reacción para la cual tengamos un electrodo selectivo que nos permita medir el analito, el valorante o el producto. Se pueden medir reacciones redox, reacciones ácido-base, reacciones de formación de complejos. (de Béjar Almira, y otros, 2015)

3. ELECTRODOS

3.1 Electrodo de referencia

Los electrodos de referencia son aquellos cuyo potencial permanece constante durante las determinaciones potenciométricas. Los requerimientos para que un electrodo se use como referencia son los siguientes:

- a) Potencial conocido y constante que se logra con una disolución saturada de llenado que permite una alta concentración en iones.
- b) Insensibles a los cambios de concentración de analito.
- c) Debe tener una alta corriente de intercambio, reversible y no polarizable. Esto permite que el electrodo genere una respuesta rápida.
- d) Se requiere evitar contaminantes que afecten el equilibrio electroquímico.
- e) Composición constante.

Los electrodos de referencia comúnmente empleados son el de calomel y el de plata cloruro de plata. (B., 1989)

3.2 Electrodo de calomelanos

El electrodo de calomelanos consiste en una pasta de mercurio metálico y cloruro de mercurio (I) (calomelano) contenida en un tubo interno y que está en contacto con la disolución saturada de cloruro de potasio de un tubo externo mediante una pequeña abertura. Un hilo de platino sumergido en la pasta de mercurio/cloruro de mercurio (I) permite la conexión del electrodo con el potenciómetro. (Figura 1.0)

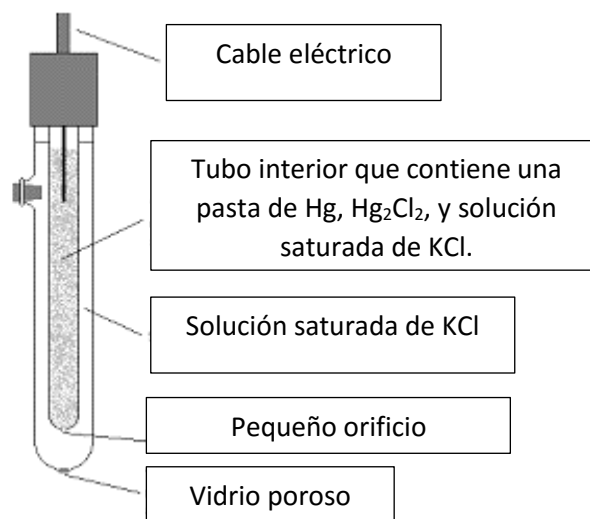
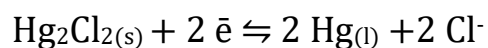


Figura 1.0 Electrodo de calomel

La semirreacción de reducción del par Hg₂Cl₂/Hg es:



Y el potencial puede expresarse mediante la ecuación:

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

El electrodo se mantiene en a una concentración constante debido a la solución saturada de KCl.

3.3 Electrodo de plata/cloruro de plata

El electrodo plata/cloruro de plata consiste en un hilo de plata sobre el que se deposita cloruro de plata y que está sumergido en una disolución acuosa de cloruro de potasio saturada con cloruro de plata. Figura 2.0

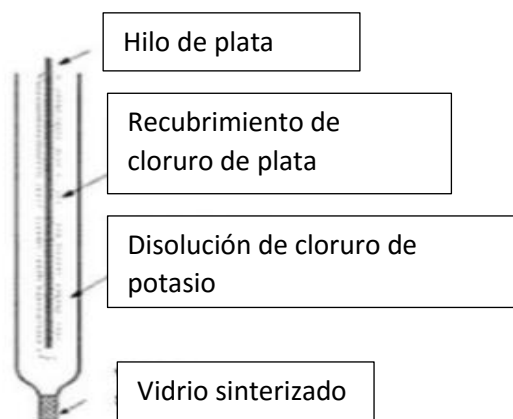
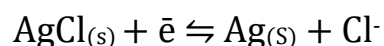


Figura 2.0 Electrodo de plata

La semirreacción de reducción del par Ag/AgCl es:



Y la expresión del potencial correspondiente es:

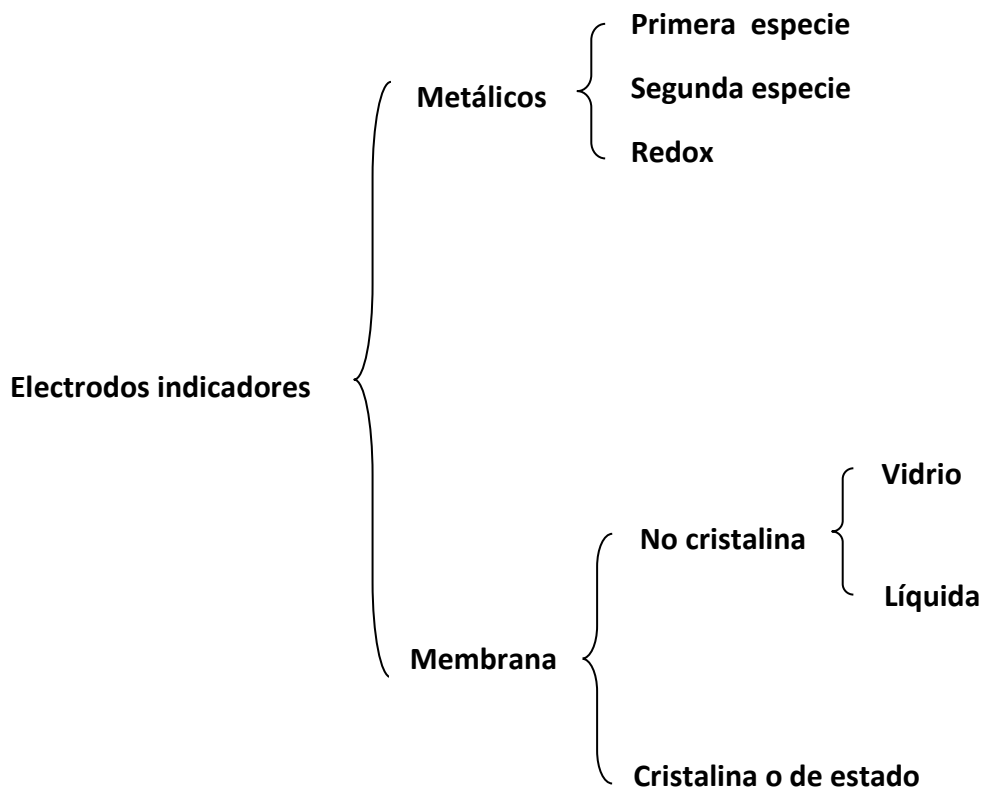
$$E = E^0 - 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$

El potencial depende de la concentración de iones cloruro, que permanece constante, debido a la solución saturada de KCl. (Guiteras , Rubio, & Fonrodona , 2003).

3.4 Electrodo indicador

El electrodo indicador, inmerso en una disolución del analito, desarrolla un potencial E_{ind} , que depende de la actividad del analito. La mayoría de los electrodos indicadores que se utilizan en potenciometría tienen una respuesta selectiva. (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2008).

Los electrodos indicadores los podemos clasificar de la siguiente manera:

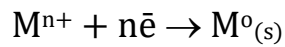


3.5 Electrodos indicadores metálicos

a) Primera especie para cationes

Se utilizan para la cuantificación del catión proveniente del metal con el que está construido el electrodo. Varios metales por ejemplo plata, cobre, mercurio, plomo y cadmio presentan medias reacciones reversibles con sus iones y son adecuados para la construcción de electrodos de primera especie. Por el contrario, otros metales no son muy satisfactorios como electrodos indicadores porque tienden a desarrollar potenciales no reproducibles influidos por tensiones o deformaciones en su estructura cristalina o bien por el recubrimiento de óxido

en su superficie. Los metales de esta categoría comprenden hierro, níquel, cobalto, tungsteno y cromo.



$$E_{Ind} = E^o - \frac{0'059}{n} \text{Log} \frac{1}{|M^{n+}|} = E^o - \frac{0'059}{n} pM$$

b) Segunda especie para aniones

Un electrodo metálico responde también en forma indirecta a los aniones que forman precipitados escasamente solubles o complejos con su catión. En el primer caso, basta con sólo saturar la solución en estudio con la sal muy poco soluble.

Un electrodo de plata que funciona como electrodo indicador para el yoduro, constituye un ejemplo de electrodo de segunda especie debido a que mide la concentración de un ion que no participa directamente en el proceso de transferencia de electrones. Por ejemplo el electrodo de Plata/Cloruro de Plata.

$$E_{Ind} = E^o + 0.059 pCl$$

c) Electroodos redox

Estos electrodos son inertes y su potencial depende únicamente del potencial del sistema con el que están en contacto (Platino, Oro, Paladio, etc.).

El electrodo de platino es un electrodo relativamente inerte, es decir que casi no participa en una reacción química. Su misión es transportar electrones desde o hacia una especie presente en la disolución. La disolución debe contener los estados oxidado y reducido de la especie. Un ejemplo lo constituye un alambre de platino en contacto con una solución de Fe (II) y Fe (III).

Para la semirreacción:



El símbolo de equilibrio, \rightleftharpoons , tiene aquí el mismo significado que cuando se aplica a una reacción química ordinaria e indica que tanto la reacción progresiva {aquí $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \bar{e}(\text{metal}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ } y la reacción inversa { $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \bar{e}(\text{metal})$ } están ocurriendo y se están produciendo a la misma velocidad, de modo que no hay más cambios.

Observe que el proceso de avance y retroceso implica la transferencia de electrones entre las fases de metal y soluciones. Como resultado de un equilibrio, es probable que haya una carga eléctrica neta en cada una de estas fases. Independientemente de la dirección favorecida, se puede esperar que en el equilibrio exista una separación de carga y, por lo tanto, una diferencia de potencial entre el metal y la solución. En otras palabras, se ha establecido un potencial de electrodo en el cable metálico en relación con la fase de solución. (G. Compton & H. W. Sanders, 1996).

3.6 Titulaciones por formación de complejos

Los reactivos que forman complejos se utilizan ampliamente en la titulación de cationes. Los más empleados son compuestos orgánicos que tienen varios grupos donadores de electrones capaces de formar numerosos enlaces covalentes con iones metálicos. Las principales ventajas de los compuestos orgánicos son:

1. En general reaccionan mejor con los cationes y, por lo tanto dan, puntos finales más definidos.
2. Comúnmente reaccionan con iones metálicos en una sola etapa.

3.7 Reacciones de formación de complejos

La mayoría de los iones metálicos reaccionan con donadores de pares de electrones formando compuestos de coordinación o complejos. La especie donadora, o ligando, debe tener por lo menos un par de electrones no compartidos para formar el enlace. (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2008).

Dependiendo de cuántos átomos dadores de electrones posean los ligandos se clasifican en:

Monodentados: Con un átomo dador como por el ejemplo el amoniaco.

Bidentados: Con dos átomos dadores como la etilendiamina. Figura 3.0

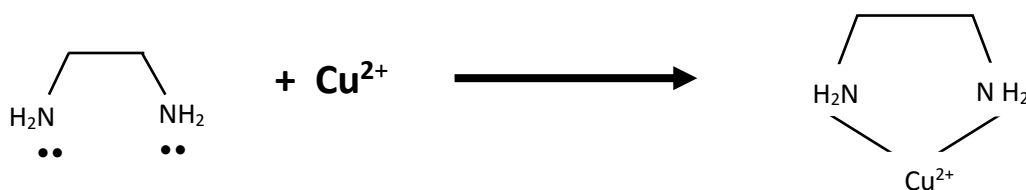


Figura 3.0 Etilendiamina

Polidentados o quelatos: Con más de un átomo dador como el ácido etilendiaminotetracético (EDTA), cuya estructura es: Figura 4.0

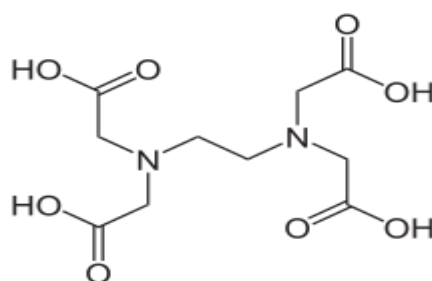


Figura 4.0 Estructura del EDTA

Decimos que los ligandos se coordinan al átomo central formando la esfera de coordinación. El complejo puede resultar tanto neutro como aniónico o catiónico.

Se puede representar, en general, el equilibrio de formación de complejos como:



Podemos explicar la formación de complejos por la teoría ácido-base de Lewis: el catión central es el ácido que acepta electrones y los ligandos son las bases que ceden pares de electrones. Esta interacción tiene lugar mediante enlace covalente coordinado dativo. Que es un tipo especial de enlace covalente en el que en lugar de aportar cada átomo un electrón para formar el par compartido, ambos electrones son aportados por el mismo átomo.

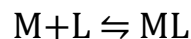
Efecto de la formación de complejos

La formación de un complejo en un sistema óxido-reductor de metales puede afectar el potencial de oxidación de la siguiente manera: si el complejo se forma con el metal es forma oxidada, el potencial disminuye, pero si el complejo se forma con el ion reducido el potencial aumenta.

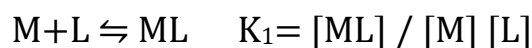
En el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} el complejo se puede formar con el ion Fe^{3+} : $[FeY^-]$; la relación $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ disminuye y el potencial también. (B., 1989)

3.8 Equilibrio de formación de complejos

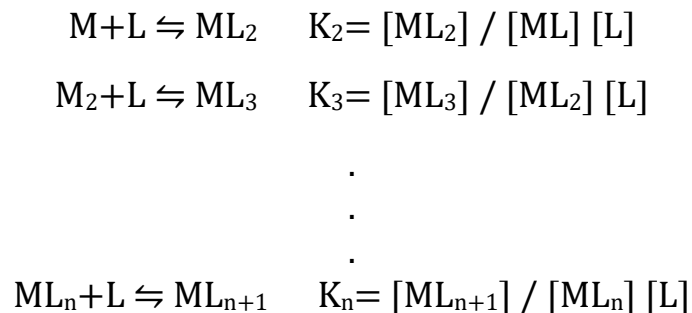
Como se ha mencionado anteriormente se puede representar el equilibrio de formación de complejos según:



Para un complejo con índice de coordinación la unidad tenemos la siguiente expresión para la constante de formación:



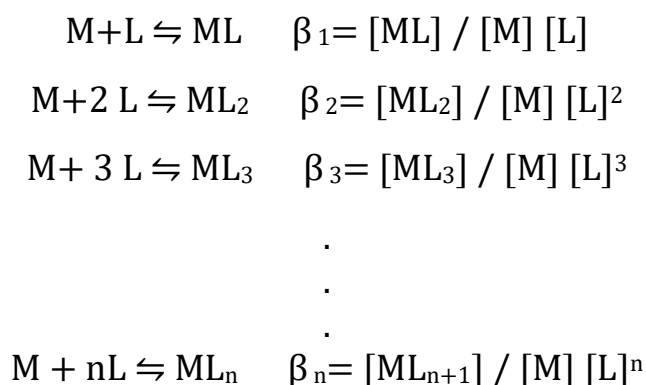
Para índices mayores se tienen análogamente sucesivas constantes:



Cuanto mayor sea el valor de la constante K de formación, más estable será el complejo. Menos utilizadas son las constantes de disociación K_d definidas como las inversas de las de formación:

$$K_d = 1 / K_f$$

Para estos equilibrios de formación de complejos es útil definir las constantes de formación que llamamos globales y denotamos por β :



Ambas constantes se relacionan entre sí:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= K_1 & \beta_2 &= K_1 K_2 \\ \beta_n &= K_1 & & \\ & & & K_2 \dots K_n \end{aligned}$$

3.9 Reacciones Laterales. Constante condicional

Definimos las reacciones laterales como aquellas en las que interviene la especie de interés y ocurren de manera simultánea a aquella que consideramos principal. En este caso la reacción principal es la complejación y la reacción lateral podría ser la protonación del EDTA, por ejemplo. Para evaluar estas reacciones definimos una constante que llamamos condicional y denotamos con K' .

$$K' = [ML] / [M'] [L']$$

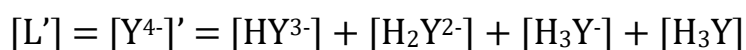
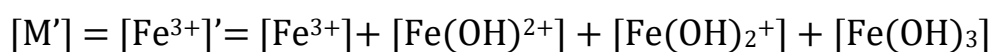
Donde:

ML es la concentración del complejo

[M'] Es la concentración del metal libre, es decir, en todas sus formas posibles excepto formando parte del complejo.

[L'] Es la concentración de ligando libre, es decir, en todas sus formas posibles excepto formando parte del complejo.

Para nuestro ejemplo serían:



Tenemos que definir los coeficientes de las reacción lateral, α , para relacionar las constantes verdaderas con las condicionales . Así tenemos coeficientes tanto para el metal como para el ligando.

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \quad \alpha_L = \frac{[L']}{[L]}$$

Si $\alpha=1$ significa que no existe reacción lateral. Si este valor es mayor que la unidad significará que hay reacciones laterales que hay que tomar en cuenta. La relación entre ambas constantes es:

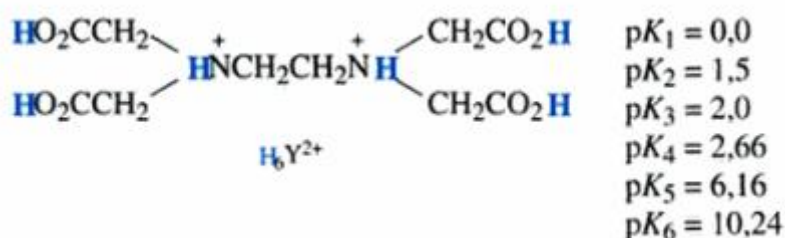
$$K' = \frac{K}{\alpha_M \alpha_L}$$

Es importante saber que el valor de este coeficiente depende de las condiciones de la disolución, es decir, depende del pH y por tanto, para calcularlo debemos utilizar las constantes globales de formación, β , y el producto iónico del agua, K_w , y expresarlo en función de la concentración de protones y del metal o ligando.

3.10 Ácido etilendiaminotetracético (EDTA)

El ácido etilendiaminotetracético abreviado comúnmente como EDTA, es el titulante complejométrico más utilizado. Con él se pueden determinar prácticamente todos los elementos de la tabla periódica, ya sea por medio de una valoración directa o una secuencia indirecta de reacciones.

El EDTA es un sistema hexaprótico, que se puede designar como H_6Y^{2+} . Los átomos de H ácidos, que están resaltados en la fórmula, son los únicos que se pierden cuando se forma el complejo con un metal.

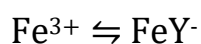


Los cuatro primeros valores de pK se refieren a los protones carboxílicos, y los dos últimos a los protones de amonio. (Harris, 2001)

La molécula de EDTA es un ligando hexadentado con seis sitios posibles para unirse a un ion metálico: los cuatro grupos carboxilo y los dos grupos amino, cada uno de estos últimos con un par de electrones no compartidos.

Las soluciones de EDTA son especialmente valiosas como titulantes porque este reactivo se combina con los iones metálicos en una proporción de 1:1 independientemente de la carga del catión. (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2008)

Por ejemplo, el complejo del hierro se forma según la siguiente reacción:



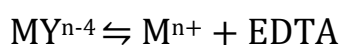
El EDTA es un reactivo notable no sólo por formar quelatos con todos los cationes, sino que también porque estos quelatos son suficientemente estables en las titulaciones. Esta gran estabilidad se debe, sin duda, a los distintos sitios de complejación que existe dentro de la molécula, que le confieren una estructura en forma de jaula que encierra al catión y lo aísla de las moléculas del solvente.

3.11 Curvas de valoración con EDTA

La curva de valoración es una representación de $pM (= -\log [M])$ frente al volumen de EDTA. Existen tres regiones en la en la valoración.

Región 1: Antes del punto de equivalencia. En esta región hay un exceso de M^{n+} que queda en la disolución después que se ha consumido el EDTA. La concentración del ion metálico libre es igual a la concentración del M^{n+} en exceso o que no se ha reaccionado. La disociación de MY^{n-4} es despreciable.

Región 2: En el punto de equivalencia: Existe exactamente la misma cantidad de EDTA que de ion metálico en la disolución. Se generan algunos iones M^{n+} por disociación del MY^{n-4} .



En esta reacción indica la concentración total de EDTA libre en todas sus formas. En el punto de equivalencia, $[M^{n+}] = [EDTA]$.

Región 3: Ahora hay exceso de EDTA, y prácticamente todo el ion metálico se encuentra en forma de MY^{n-4} . La concentración de EDTA en exceso, añadido después del punto de equivalencia. (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2008).

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Elaborar un microelectrodo combinado de platino // plata / cloruro de plata para efectuar valoraciones complejométricas y demostrar que tiene un comportamiento similar al electrodo convencional de platino combinado.

4.2 Objetivos particulares

Monitorear el curso de una valoración potenciométrica, trazar la curva correspondiente y determinar si el microelectrodo elaborado es capaz de detectar cambios en la concentración del analito.

Comparar simultáneamente los resultados del microelectrodo con un electrodo convencional y calcular con ayuda del estadístico "t" de Student el porcentaje de confiabilidad.

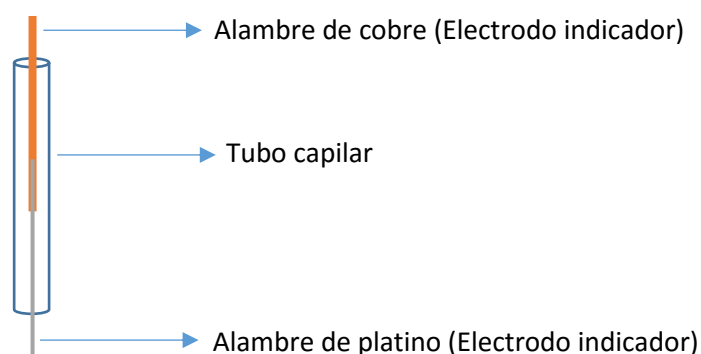
5. MATERIALES

MATERIAL	EQUIPOS	REACTIVOS
Alambre de platino	Agitador magnético	Sulfato férrico amónico
Alambre de plata/cloruro de plata	Potenciómetro marca Oakton	Sulfato ferroso
Alambre de cobre	Balanza analítica	EDTA
Hilo de algodón	Multímetro marca Steren modelo MUL-600	Cloruro de Potasio
Tubo de acrílico con orificio al costado	Pinzas de ponchado	
Tubo capilar		
Caimanes		
Silicona líquida		
Bureta de 10 mL		
Vaso de precipitado 50 mL		
Matraz aforado de 50 mL		
Matraz aforado de 100 mL		
Piseta		
Pipeta volumétrica 4 MI		
Soporte Universal		
Espátula		
Propipeta		
Cable coaxial		
Vidrio de reloj		
Vaso tequilero		
Resina Epóxica		

6. Procedimiento Experimental.

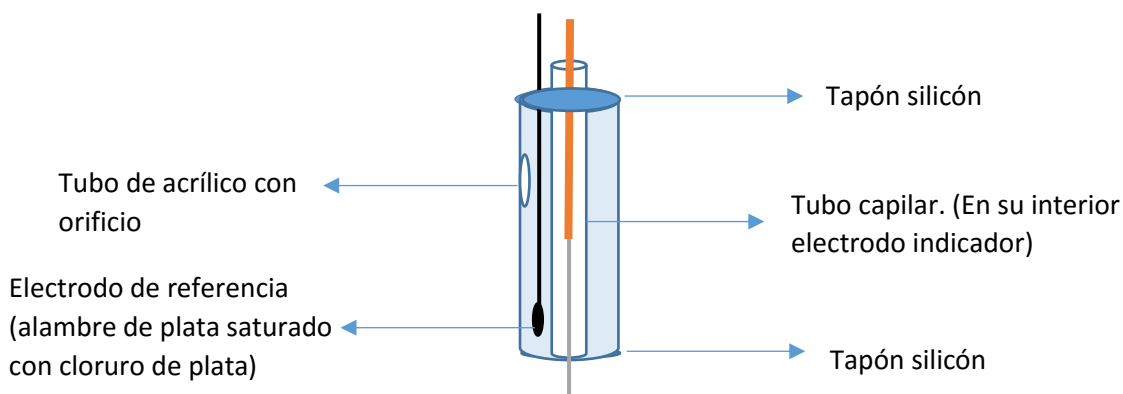
El procedimiento de elaboración del microelectrodo, fue el siguiente:

1. Se cortó un alambre de cobre de 5 cm y se unió con un alambre de platino, de tal manera que ambos alambres se pudieran introducir dentro de un tubo capilar y pudieran sobresalir por la parte superior e inferior (tres centímetros aproximadamente). Es importante mencionar que el tubo capilar es para evitar el contacto entre los electrodos (indicador y referencia).

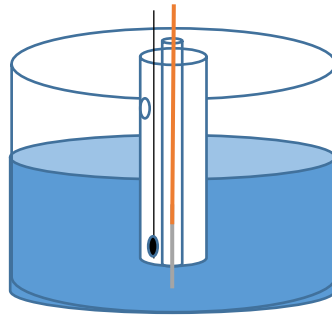


2. Se introdujo el tubo capilar (con la unión mencionada anteriormente) y el electrodo de referencia (alambre de plata saturado con cloruro) dentro de un tubo de acrílico con orificio, y se selló creando un tapón con silicón en la parte superior e inferior del electrodo para evitar que entre solución en contacto con los electrodos de referencia e indicador, además de evitar el movimiento interno.

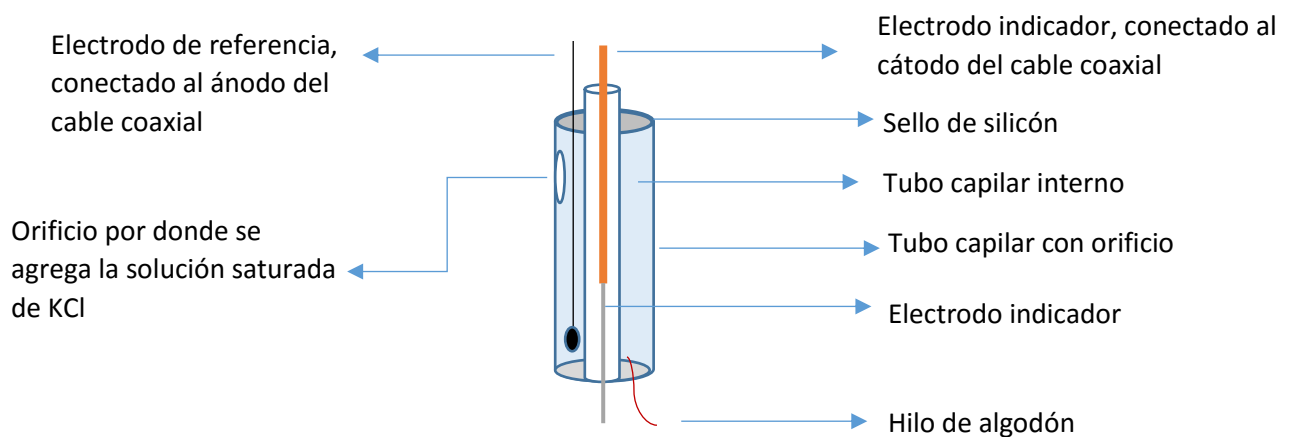
El tapón creado con el silicón se dejó secar por 24 horas.



- Una vez que transcurrió el tiempo de secado del electrodo se verificó que estuviera perfectamente sellado, realizando la siguiente prueba: Se llenó un vaso de precipitado con agua y se colocó dentro el microelectrodo, de tal manera que permaneció totalmente seco en su interior.



- Con ayuda de una aguja se introdujo un pequeño hilo de algodón en la parte inferior del tubo de acrílico.
- Después se agregó solución saturada de KCl en el interior electrodo, por el orificio del tubo de acrílico.



- Posteriormente se llevó a cabo la conexión del cable coaxial con los electrodos (referencia al ánodo) e (indicador al cátodo) por los extremos sobresalientes de los alambres superiores.
- Finalmente se colocó al cable coaxial y la unión correspondiente para conectarlo al potenciómetro.

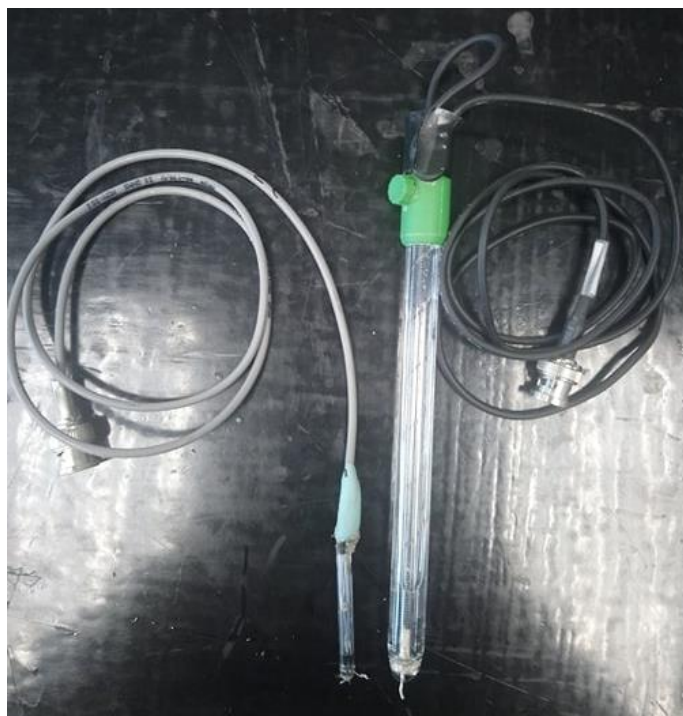
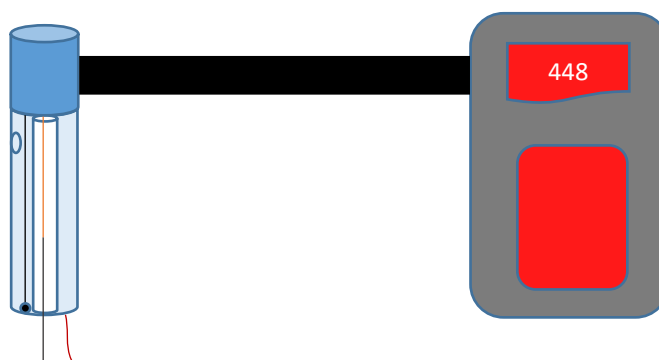


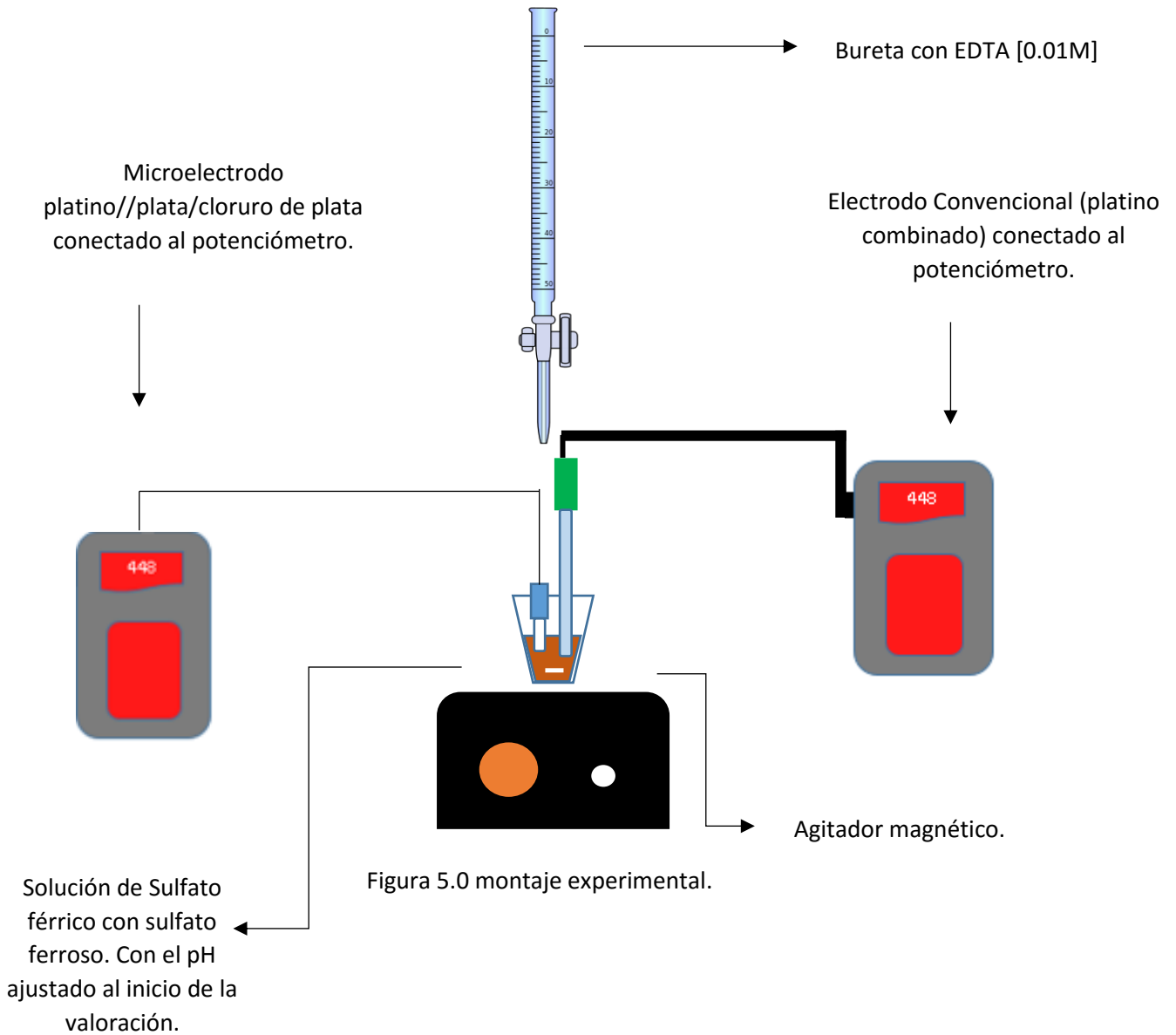
Figura 5.0 Comparación de tamaño entre el microelectrodo elaborado (Izquierda) y el electrodo convencional (Derecha). Listos para usarse.



Una vez que se elaboró el microelectrodo, se conectó al potenciómetro y comenzamos la comparación con un electrodo convencional (combinado de platino) mediante la titulación de Sulfato férrico con EDTA.

7. Montaje Experimental

El montaje experimental se muestra en la figura 5.0



8. RESULTADOS

A continuación en la tabla 1 y 2 se presentan los resultados de las 6 valoraciones de 4 mL de sulfato férrico 0.101M con EDTA 0.00997M seguidas potenciométricamente con el microelectrodo elaborado y el electrodo convencional simultáneamente.

Tabla 1.0. Seis valoraciones seguidas potenciométricamente con microelectrodo elaborado (platino/plata//cloruro de plata).

Vol. Valorante (mL)	E (mV)					
	Valoración 1	Valoración 2	Valoración 3	Valoración 4	Valoración 5	Valoración 6
0	400	390	380	333	330	325
0.2	400	390	380	330	330	325
0.4	395	385	382	330	320	320
0.6	394	385	380	330	310	319
0.8	389	375	380	322	300	310
1	380	372	370	314	299	300
1.2	373	362	368	313	291	295
1.4	368	361	359	304	280	287.5
1.6	360	354	345	294	273	282
1.8	352	337	340	280	270	279
2	350	322	330	263	265	269
2.2	338	310	304	250	263	253.1
2.4	300	273	264	222	260	233
2.6	144	110	185	175	145	131
2.8	100	85	100	105	100	72
3	78	70	70	85	83.1	59
3.2	63	63	45	70	66	50
3.4	60	50	37	62	53.7	46
3.6	50	48	25.2	53	40	32
3.8	45	37	14	38	33.7	29.8
4	39	30	8.6	30	22	18.4
4.2	36	28	3.4	23	14	17
4.4	35	26	2	18	10	11
4.6	30	24	-4.6	15	8	10
4.8	28	12	-8.3	11	3	9.6
5	22	10	-8.8	7	-1.2	-1.3
5.2	15	8	-11.9	4.3	-3.3	-8.6
5.4	10	5	-14.3	1.1	-4.3	-10.6
5.6	-1.2	-2.3	-16	-0.2	-6.2	-13.6
5.8	-5.3	-5.6	-19	-2	-8.5	-15.2
6	-8.7	-10.3	-20	-2.5	-11.2	-18

Tabla 2.0. Seis valoraciones seguidas potenciométricamente con electrodo convencional (platino combinado).

Vol. Titulante (mL)	E (mV)					
	Valoración 1	Valoración 2	Valoración 3	Valoración 4	Valoración 5	Valoración 6
0	522	524	522	530	532	547
0.2	522	524	522	530	530	547
0.4	518	520	520	528	530	546
0.6	515	518	523	524	530	546
0.8	515	510	513	517	528	544
1	504	509	514	515	527	541
1.2	498	505	513	512	526	541
1.4	492	490	512	511	521	537
1.6	484	487	504	507	520	533
1.8	473	484	485	502	515	529
2	460	473	474	495	505	522
2.2	429	450	468	483	500	519
2.4	355	203	389	463	495	506
2.6	132	150	198	166	184	485
2.8	100	117	96.5	100	125	150
3	80	98	76	83	84.2	95
3.2	70	76	58.3	70	60.2	78
3.4	46.9	48	40	47	44	63
3.6	40	35	20.4	37	31	50.5
3.8	38	10	12	25	26.2	42.9
4	37	6	8.5	18	20.2	34.5
4.2	22	4.6	5	14	14.6	24.6
4.4	16	1.1	2.1	10	12	20
4.6	9	-1.2	1	7.4	14.7	14
4.8	8	-4.7	-1.2	3	11.4	10.7
5	5.8	-7.8	-2.5	1.1	9	4
5.2	5	-9.4	-4.7	-2.5	7	5.5
5.4	6.9	-10.3	-6.8	-5.7	3.3	2.9
5.6	3	-12.6	-9	-8	1.7	0
5.8	2.8	-16	-11.3	-8.6	0	-3.2
6	2.2	-16.8	-12.5	-9	-1.2	-3.6

Resultado del promedio de potenciales obtenidos con el microelectrodo elaborado.

En los gráficos 1.0 y 2.0 se muestra el promedio del potencial obtenido de las seis curvas de la valoración obtenido experimentalmente.

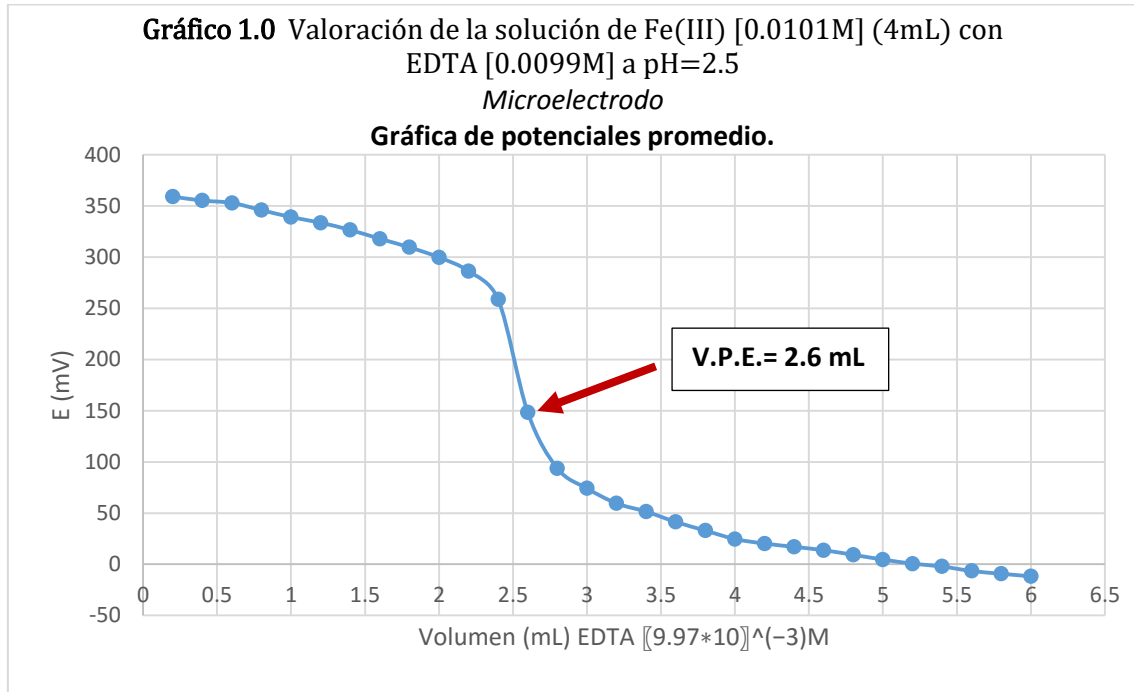


Gráfico 1.0 Curva promedio de seis valoraciones potenciométricas de sulfato férrico con EDTA. Usando el microelectrodo a pH 2.5

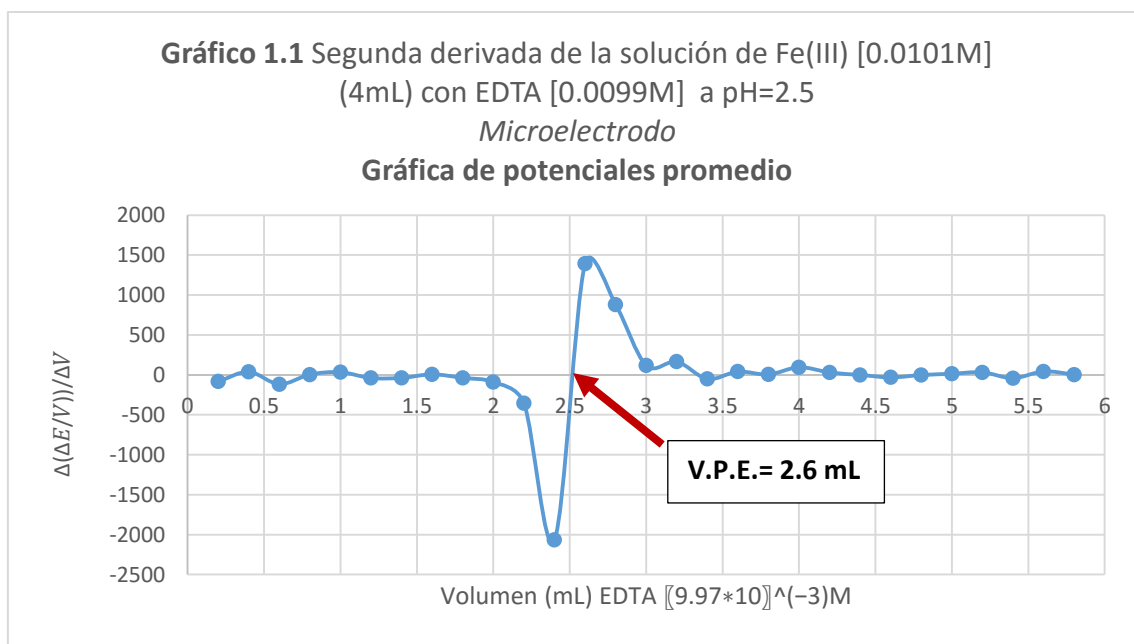


Gráfico 1.1 Segunda derivada promedio de seis valoraciones potenciométricas de sulfato férrico con EDTA. Usando el microelectrodo elaborado a pH 2.5

Gráfico 2.0 Valoración de la solución de Fe(III) [0.01M] (4mL) con EDTA [0.01M] a pH=2.5
Electrodo Convencional
Gráfica de potenciales promedio.

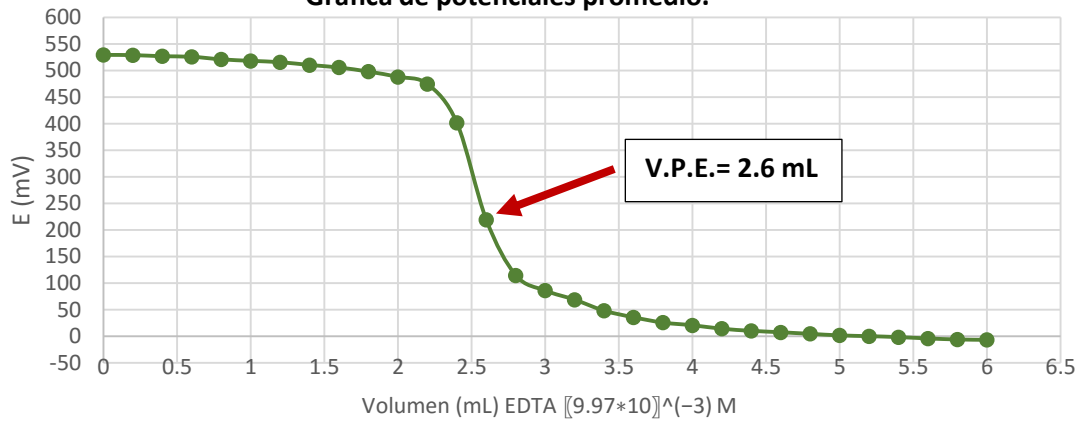


Gráfico 2.0 Curva promedio de seis valoraciones potenciométricas de sulfato férrico con EDTA. Usando el electrodo convencional a pH 2.5

GRÁFICO 2.1 SEGUNDA DERIVADA DE LA SOLUCIÓN DE FE(III) [0.01M] (4ML) CON EDTA A pH=2.5
ELECTRODO CONVENCIONAL
GRÁFICA DE POTENCIALES PROMEDIO.

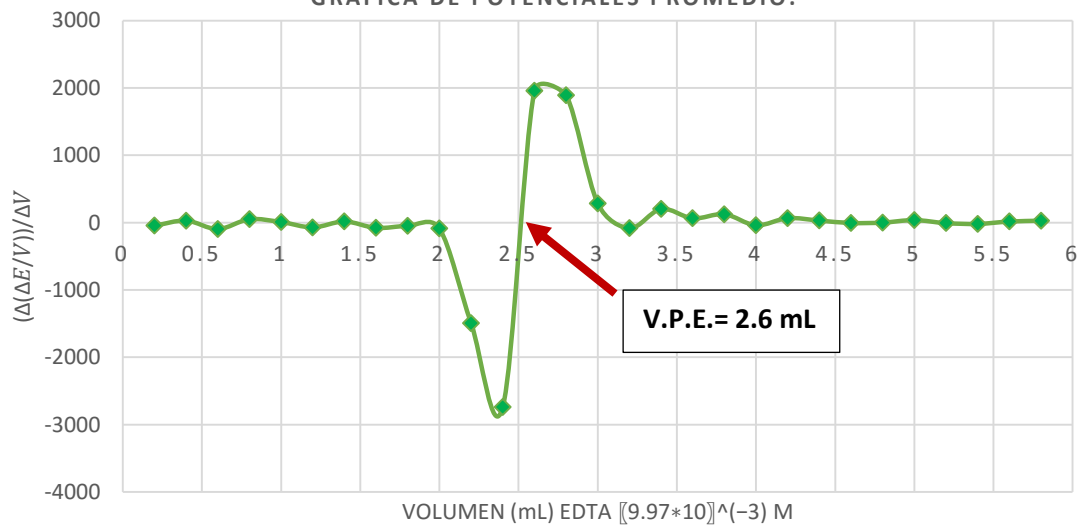


Gráfico 2.1 Segunda derivada promedio de seis valoraciones potenciométricas de sulfato férrico con EDTA. Usando el electrodo convencional a pH 2.5

Comparación de potenciales promedio obtenidos en la experimentación con los electrodos.

Como puede observarse en el gráfico 3.0, las curvas de valoración obtenidas con los dos electrodos tienen comportamientos semejantes entre sí, las cuales toman forma sigmoïdal con un solo punto de inflexión en el cual se localiza el punto de equivalencia debido a la estequiometría de la reacción es 1:1. Y con el fin de obtener el punto de equivalencia en las valoraciones se aplicó el método de la segunda derivada.

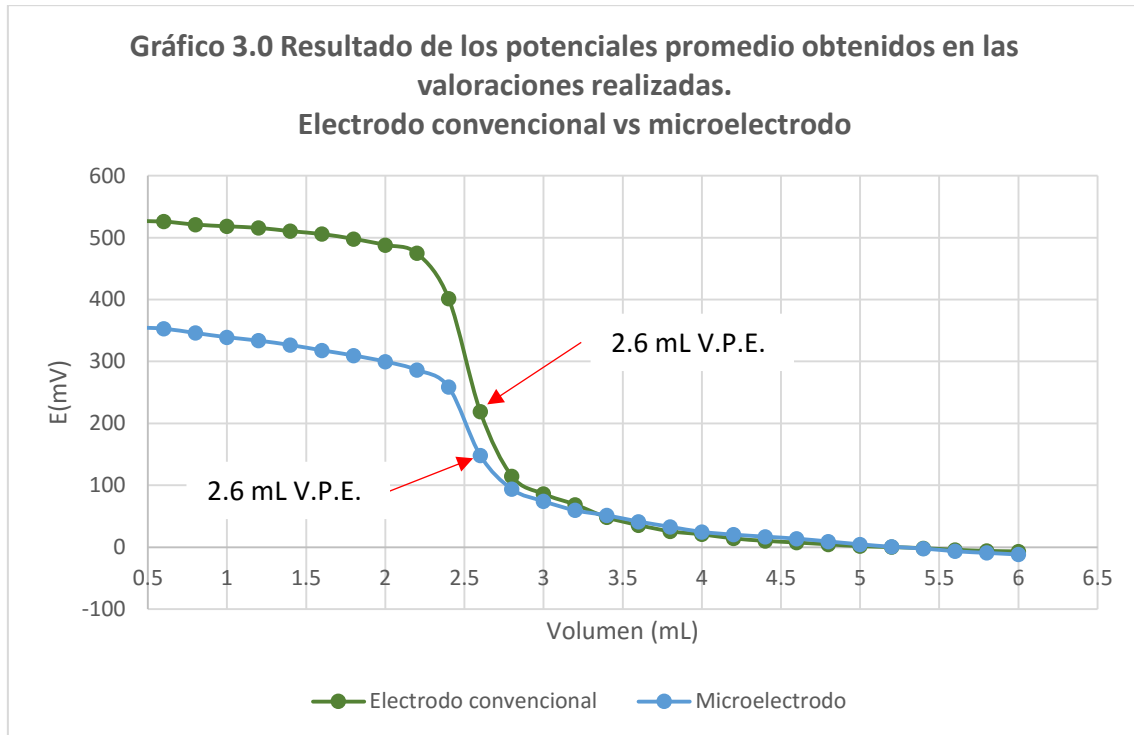


Gráfico 3.0 Resultado de promedio obtenidas en las valoraciones realizadas de 4 mL de sulfato férrico/sulfato ferroso con EDTA.

Tabla 3.0 Resultados de valoraciones simultáneas electrodo convencional vs microelectrodo

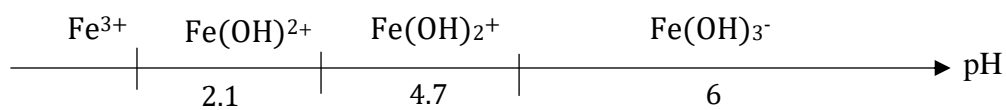
Puntos de equivalencia en las valoraciones (mL)	Valoración 1	Valoración 2	Valoración 3	Valoración 4	Valoración 5	Valoración 6
Electrodo Convencional	2.6	2.4	2.6	2.6	2.6	2.8
Microelectrodo	2.6	2.6	2.8	2.8	2.6	2.6

9. Análisis de Resultados

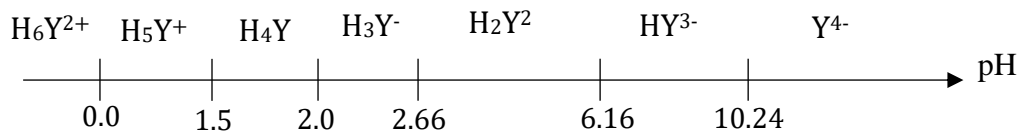
Se realizó la valoración potenciométrica de Fe^{3+} con EDTA, dicha valoración se efectuó a un pH de 2.5.

A continuación se presentan los diagramas de las especies de predominio según el pH correspondiente.

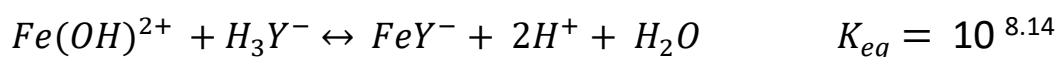
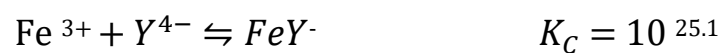
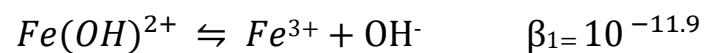
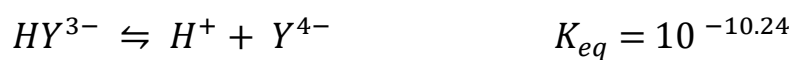
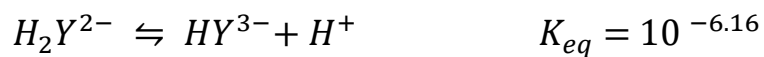
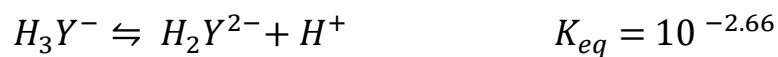
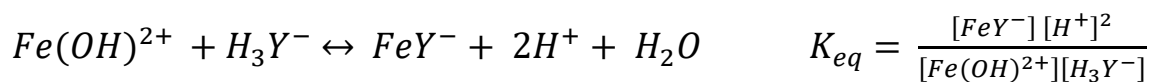
Para Fe^{3+} :



Para EDTA:



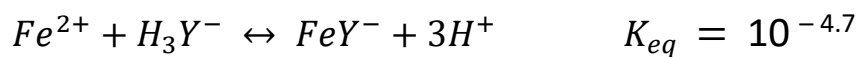
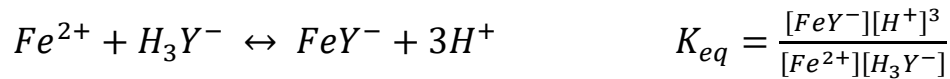
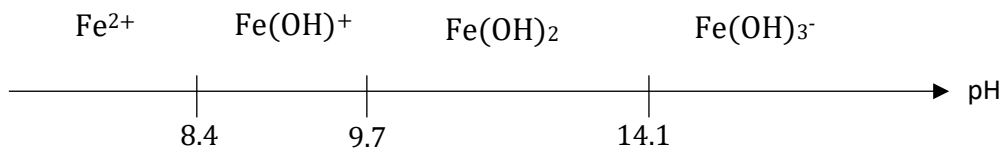
La reacción que se llevó a cabo en la valoración potenciométrica es la siguiente:



Obteniendo la constante condicional a pH de 2.5:

$$K\alpha' = \frac{keq}{[H^+]^2} = \frac{[FeY^-]}{[Fe(OH)^{2+}][H_3Y^-]} = \frac{10^{8.14}}{[10^{-2.5}]^2} = 10^{13.14}$$

En el caso de Fe²⁺:



Obteniendo la constante condicional a pH de 2.5:

$$k\alpha' = \frac{keq}{[H^+]^3} = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{2+}][H_3Y^-]} = \frac{10^{-4.7}}{[10^{-2.5}]^3} = 10^{2.8}$$

Los valores reportados de K_C utilizados para los cálculos anteriores se utilizaron de la tabla 4.0

Ion	log K_f	Ion	log K_f	Ion	log K_f
Li ⁺	2,79	Cr ³⁺	23,4	Ce ³⁺	15,98
Na ⁺	1,66	Mn ³⁺	25,3 (25 °C)	Pr ³⁺	16,40
K ⁺	0,8	Fe ³⁺	25,1	Nd ³⁺	16,61
Be ²⁺	9,2	Co ³⁺	41,4 (25 °C)	Pm ³⁺	17,0
Mg ²⁺	8,79	Zr ⁴⁺	29,5	Sm ³⁺	17,14
Ca ²⁺	10,69	Hf ⁴⁺	29,5 ($\mu = 0,2$)	Eu ³⁺	17,35
Sr ²⁺	8,73	VO ²⁺	18,8	Gd ³⁺	17,37
Ba ²⁺	7,86	VO ₂ ⁺	15,55	Tb ³⁺	17,93
Ra ²⁺	7,1	Ag ⁺	7,32	Dy ³⁺	18,30
Sc ³⁺	23,1	Tl ⁺	6,54	Ho ³⁺	18,62
Y ³⁺	18,09	Pd ²⁺	18,5 (25°, $\mu = 0,2$)	Er ³⁺	18,85
La ³⁺	15,50	Zn ²⁺	16,50	Tm ³⁺	19,32
V ²⁺	12,7	Cd ²⁺	16,46	Yb ³⁺	19,51
Cr ²⁺	13,6	Hg ²⁺	21,7	Lu ³⁺	19,83
Mn ²⁺	13,87	Sn ²⁺	18,3 ($\mu = 0$)	Am ³⁺	17,8 (25 °C)
Fe ²⁺	14,32	Pb ²⁺	18,04	Cm ³⁺	18,1 (25 °C)
Co ²⁺	16,31	Al ³⁺	16,3	Bk ³⁺	18,5 (25 °C)
Ni ²⁺	18,62	Ga ³⁺	20,3	Cf ³⁺	18,7 (25 °C)
Cu ²⁺	18,80	In ³⁺	25,0	Th ⁴⁺	23,2
Ti ³⁺	21,3 (25 °C)	Tl ³⁺	37,8 ($\mu = 1,0$)	U ⁴⁺	25,8
V ³⁺	26,0	Bi ³⁺	27,8	Np ⁴⁺	24,6 (25 °C, $\mu = 1,0$)

Nota: La constante de formación es la constante de equilibrio de la reacción. Los valores en la tabla se aplican a 20 °C y $\mu = 0,1$ M, a menos que se diga otra cosa.
 FUENTE: A. E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1 (New York: Plenum Press, 1974), pp. 204-211.

Tabla 4.0 valores de K_C reportados en la literatura. (Harris D. C., *Análisis Químico Cuantitativo*, 2013).

Una vez obtenidos los resultados con dichos electrodos se procedió a realizar el cálculo de t de Student, como se muestra a continuación.

10. La t de student:

La t de Student es un valioso auxiliar estadístico que se utiliza para medir probabilidad. Se usa principalmente para expresar intervalos de confianza y para comparar los resultados de diferentes experimentos.

10.1 Intervalos de confianza:

A partir de un número limitado de mediciones es imposible encontrar la media real de la población, μ , o la desviación estándar real, σ . Lo que podemos determinar son \bar{y} y s , la media y la desviación estándar de la muestra, respectivamente. El intervalo de confianza expresa que la media real, μ , debe probablemente situarse a cierta distancia de la media medida, \bar{x} . El intervalo de confianza de μ está dado por:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

donde s es la desviación estándar medida, n es la cantidad de observaciones, y t es un número denominado t de Student.

En la siguiente tabla se presentan valores de t para diversos grados de confianza.

NIVEL DE CONFIANZA (%)					
Grados de libertad	50	80	90	95	99
1	1.000	3.078	6.314	12.706	63.657
2	0.816	1.886	2.920	4.303	9.925
3	0.765	1.638	2.353	3.182	5.841
4	0.741	1.533	2.132	2.776	4.604
5	0.727	1.476	2.015	2.571	4.032
6	0.718	1.440	1.943	2.447	3.707
7	0.711	1.415	1.895	2.365	3.500
8	0.706	1.397	1.860	2.306	3.355
9	0.703	1.383	1.833	2.262	3.250
10	0.700	1.372	1.812	2.228	3.169
15	0.691	1.341	1.753	2.131	2.947
20	0.687	1.325	1.725	2.086	2.845
∞	0.674	1.282	1.645	1.960	2.576

Tabla 5.0 valores reportados de niveles de confianza

NOTA: Los grados de libertad son $n-1$ para la tabla anterior.

Comparación de medias:

Algunas veces se requiere comparar los resultados de dos pruebas a fin de saber si son “iguales” o “diferentes”. Para ello, se aplica la prueba t utilizando la t de Student.

La desviación estándar combinada según Harris se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{conjunto1}(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{conjunto2}(x_j - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Ecuación 1.0

El valor de “t” de Student se calculará para ambos conjuntos a partir de:

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

Ecuación 2.0

Donde:

S = Desviación estándar combinada

*t*_{calculada} = *t* de Student

*x*_{*i*} = Valores de PE del conjunto 1

*x*_{*j*} = Valores de pE del conjunto 2

\bar{x}_1 = Medida de los datos del conjunto 1

\bar{x}_2 = Medidas de datos del conjunto 2

*n*₁ = Números de datos del conjunto 1

*n*₂ = Números de datos del conjunto 2

Al conjunto 1 se le asignaron los valores mostrados con el electrodo convencional.

Al conjunto 2 se le asignaron los valores mostrados con el microelectrodo elaborado.

El valor de s es un a desviación estándar combinada que se obtiene con las dos series de datos. El valor de t obtenido a partir de la ecuación debe compararse con el valor de t de la tabla para $n_1 + n_2 - 2$ grados de libertad. Si el valor de t calculado es mayor que el valor calculado, las dos series de resultados son significativamente diferentes para el nivel de confianza considerado. (Harris, 1992, pág. 52)

Para obtener el nivel de confianza del microelectrodo, sustituiremos los valores obtenidos en la ecuación 1.0, obteniendo:

$$s = \sqrt{\frac{(2.6 - 2.6)^2 + (2.4 - 2.6)^2 + (2.6 - 2.6)^2 + (2.6 - 2.6)^2 + (2.6 - 2.6)^2 + (2.8 - 2.6)^2 + (2.6 - 2.6)^2 + (2.6 - 2.6)^2 + (2.8 - 2.6)^2 + (2.6 - 2.6)^2}{6 + 6 - 2}}$$

$$s = 0.11$$

Posteriormente a esta S obtenida, será utilizada en la ecuación 2.0 para calcular la $t_{calculada}$

$$t_{calculada} = \frac{2.6 - 2.66}{0.11} \sqrt{\frac{(6)(6)}{6 + 6}}$$

$$t_{calculada} = 0.9447$$

S	t
0.11547005	-0.94

Resultado de de la “t de Student calculada” vs la “t de Student reportada en tablas”.

t calculada	0.94
t de tabla	2.571

Tabla 6.0 valores obtenidos de “t” calculada vs “t” de tablas

11. CONCLUSIONES

Se logró elaborar un electrodo a nivel microescala de platino//plata/cloruro de plata para ser utilizado en la valoraciones complejométricas de Fe^{3+} con EDTA a $\text{pH}=2.5$.

Como se muestra en la tabla 6.0, la “t” calculada es menor que la “t” reportada en tablas, por lo que podemos afirmar que el microelectrodo elaborado no presenta diferencia significativa en comparación al electrodo convencional ($0.94 < 2.571$), elegida a partir de un nivel de confianza del 95%. Por lo tanto podemos afirmar que el microelectrodo se puede utilizar en docencia.

Por otro lado se puede afirmar que debido a los resultados obtenidos experimentalmente, se obtiene una metodología alternativa, para su posible uso a nivel docencia, logrando una disminución de residuos químicos y la minimización del uso de reactivos y daños al medio ambiente por parte del experimentador.

12. ANEXO

Preparación de soluciones.

EDTA:

$$0.1L \left(\frac{0.01 \text{ mol}}{L} \right) \left(\frac{372.252gEDTA}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{100 \text{ R. A.}}{99.6 \text{ g}} \right) = 0.3737 \text{ g de R. A.}$$

En un vidrio de reloj se pesó la cantidad de 0.370g de reactivo analítico, por lo que la concentración final del EDTA es la siguiente:

$$\left(\frac{0.370gdeEDTA}{100 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{372.252gEDTA} \right) \left(\frac{100g \text{ RP}}{99.6g \text{ RP}} \right) (1000mL) = 0.00997M$$

Sulfato férrico amonico/Sulfato ferroso:

Después se preparó una solución de Fe^{III}/Fe^{II}, utilizando sulfato férrico amoniacal y sulfato ferroso. En esta solución la concentración del ion [Fe^{III}] es de 0.01M y la concentración del ion [Fe^{II}] es de 0.001 M.

Primero se hacen los cálculos necesarios para preparar el Sulfato férrico amónico. 0.01M.

$$0.05L \left(\frac{0.01 \text{ mol}}{L} \right) \left(\frac{482.21gSulfatoferrico}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{100 \text{ R. A.}}{99gRP} \right) = 0.2435g \text{ de RA}$$

En un vidrio de reloj se pesó la cantidad de 0.242g de reactivo analítico, por lo que la concentración final del sulfato férrico amónico es la siguiente:

$$\left(\frac{0.242gdesulfato \text{ ferrico}}{50 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{482.21gsulfatoferrico} \right) \left(\frac{100g \text{ RP}}{99g \text{ RP}} \right) (1000mL) = 0.0101M$$

Después se realizan los cálculos necesarios para la solución de sulfato ferroso 0.001 M.

$$0.05L \left(\frac{0.001 \text{ mol}}{L} \right) \left(\frac{278g \text{ Sulfatoferroso}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{100 \text{ R. A.}}{99g \text{ RP}} \right) = 0.0140g \text{ de RA}$$

En un vidrio de reloj se pesó la cantidad de 0.0138g de reactivo analítico, por lo que la concentración final del sulfato férrico amónico es la siguiente:

$$\left(\frac{0.0138g \text{ desulfatoferroso}}{50 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{278g \text{ sulfatoferroso}} \right) \left(\frac{100g \text{ RP}}{99g \text{ RP}} \right) (1000 \text{ mL}) = 0.00100M$$

Cuando pesamos y obtuvimos la concentración real del sulfato ferroso se vertió dentro del matraz aforado de 50 mL de la solución de sulfato férrico amoniacal. Después se dejó calentar durante 10 minutos hasta que se disolvió la muestra completamente en el matraz.

Luego se dejó enfriar la solución de sulfato férrico amónico y sulfato ferroso.

Y posteriormente se tomó una alícuota de 4 mL.

Se requiere que para comenzar la valoración la solución debe estar en un intervalo de pH $2.3 < \text{pH} < 2.5$ para no crear interferencias.

Se midió el pH (con un electrodo de vidrio y notamos que automáticamente se encontraba en el parámetro de pH deseado.

Nota: Es importante realizar las valoraciones el mismo día en que se preparan las soluciones puesto que si no se hace de esa manera no se tienen lecturas reproducibles del potencial.

12.1 Volúmenes en el punto de equivalencia obtenidos por la segunda derivada. Electrodo Convencional.

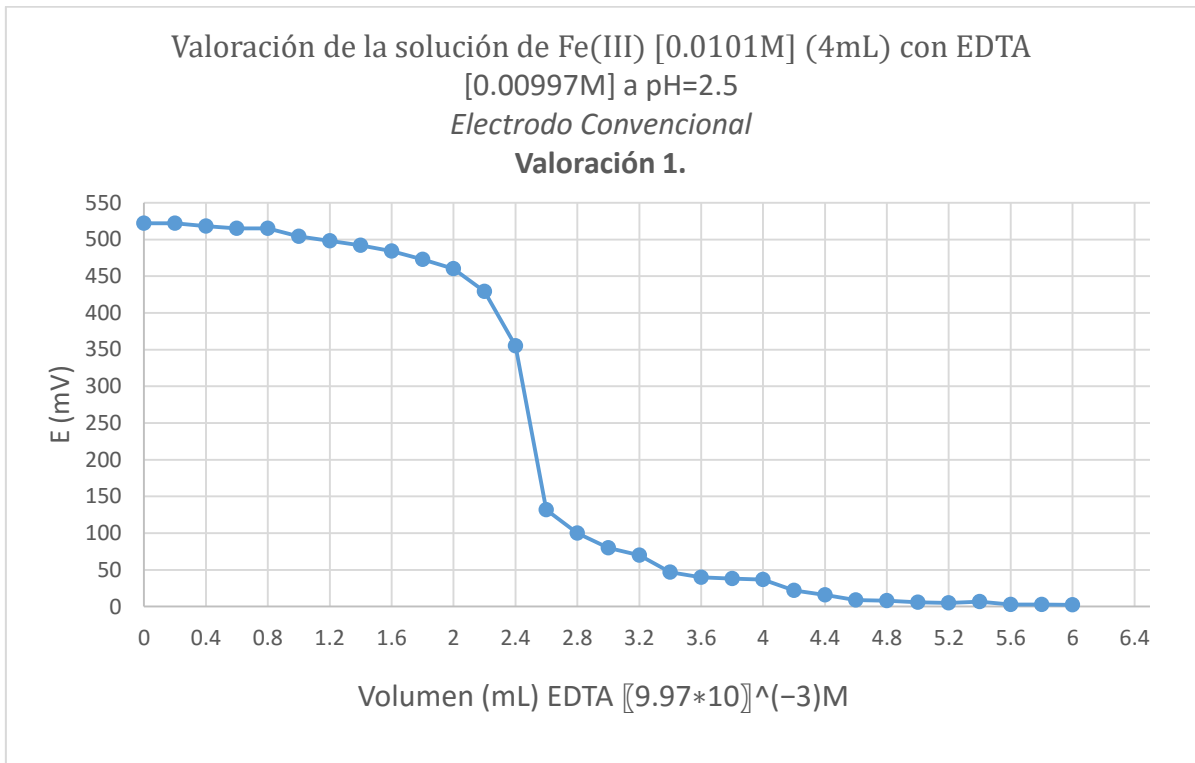


Gráfico 4.0 Curva de valoración obtenida con el electrodo convencional. Valoración 1

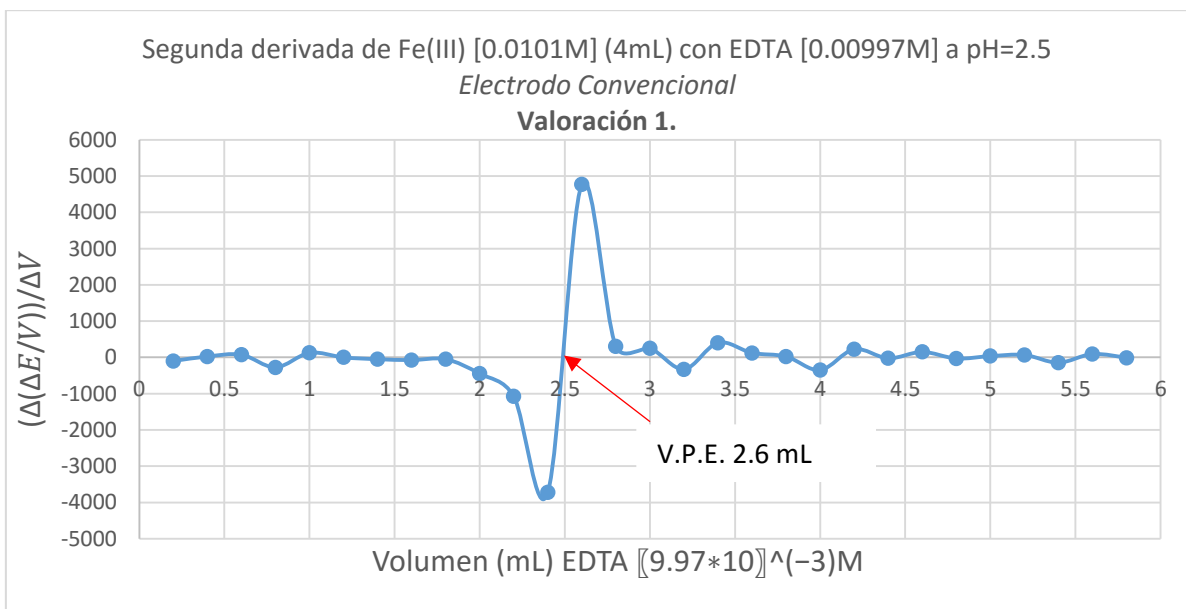


Gráfico 4.1 Segunda derivada obtenida con el electrodo convencional demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.6 mL. Valoración 1

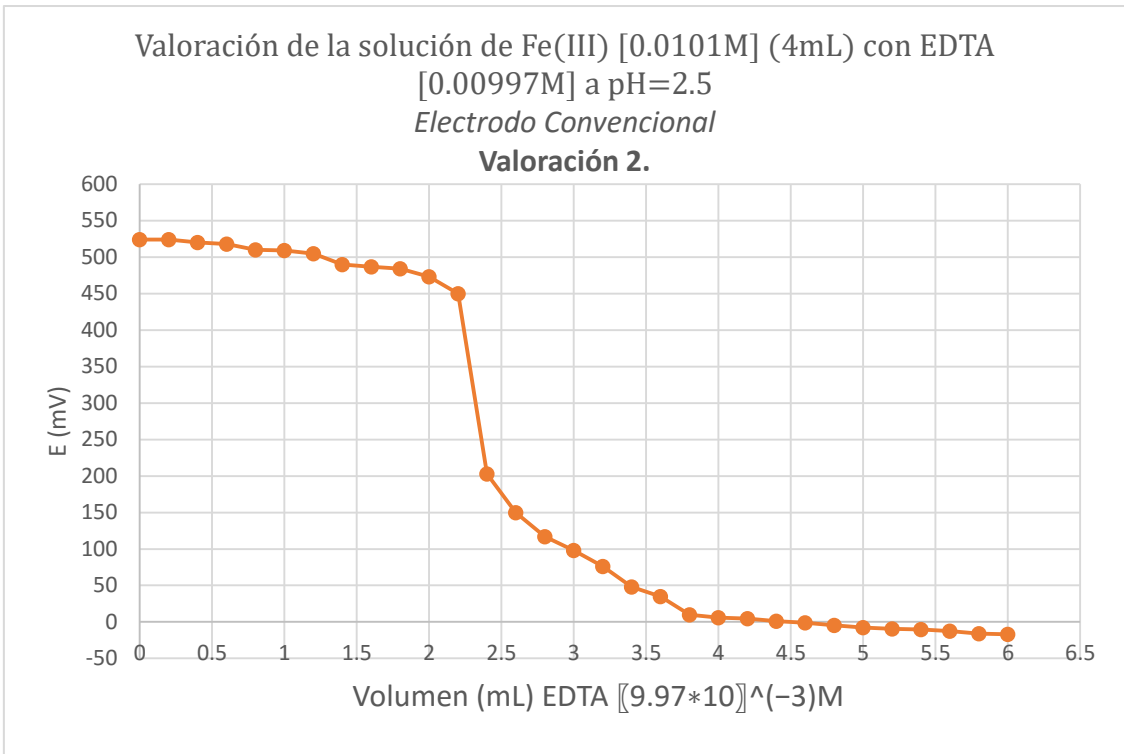


Gráfico 5.0 Curva de valoración obtenida con el electrodo convencional. Valoración 2

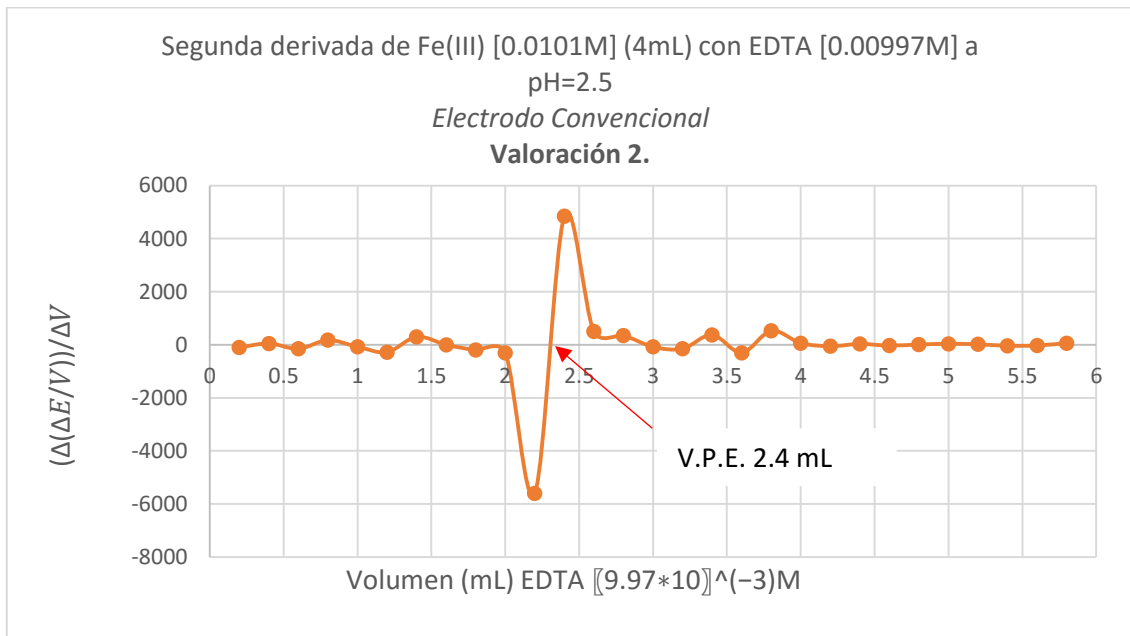


Gráfico 5.1 Segunda derivada obtenida con el electrodo convencional demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.4 mL. Valoración 2.

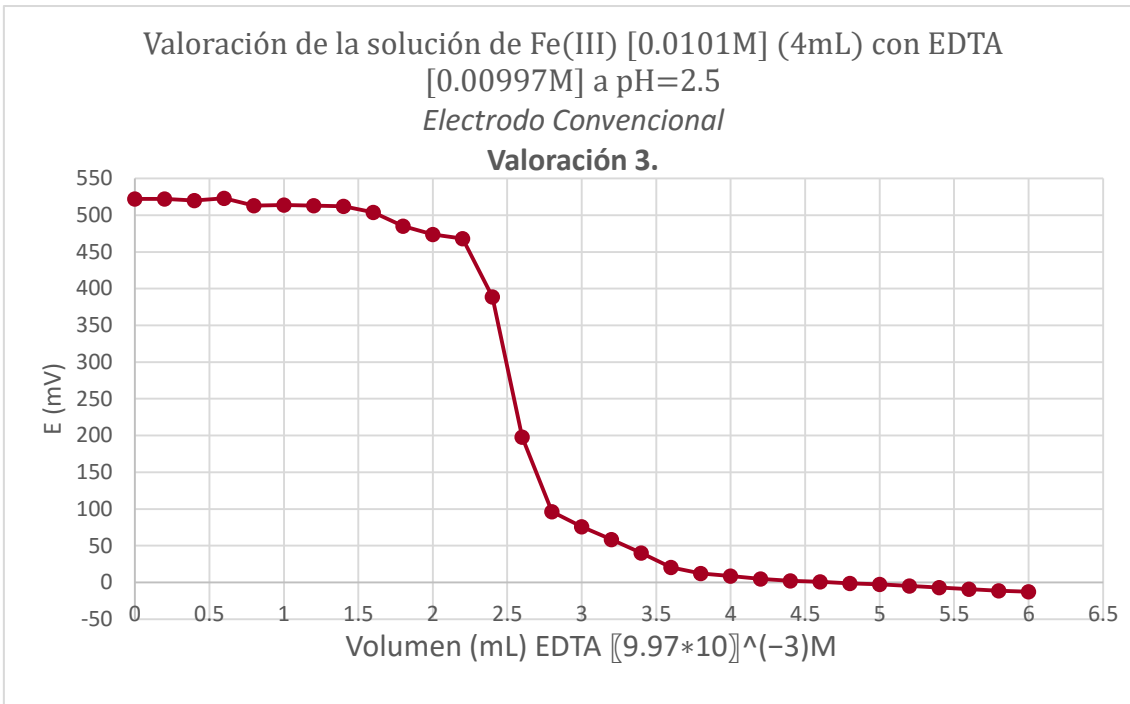


Gráfico 6.0 Curva de valoración obtenida con el electrodo convencional. Valoración 3

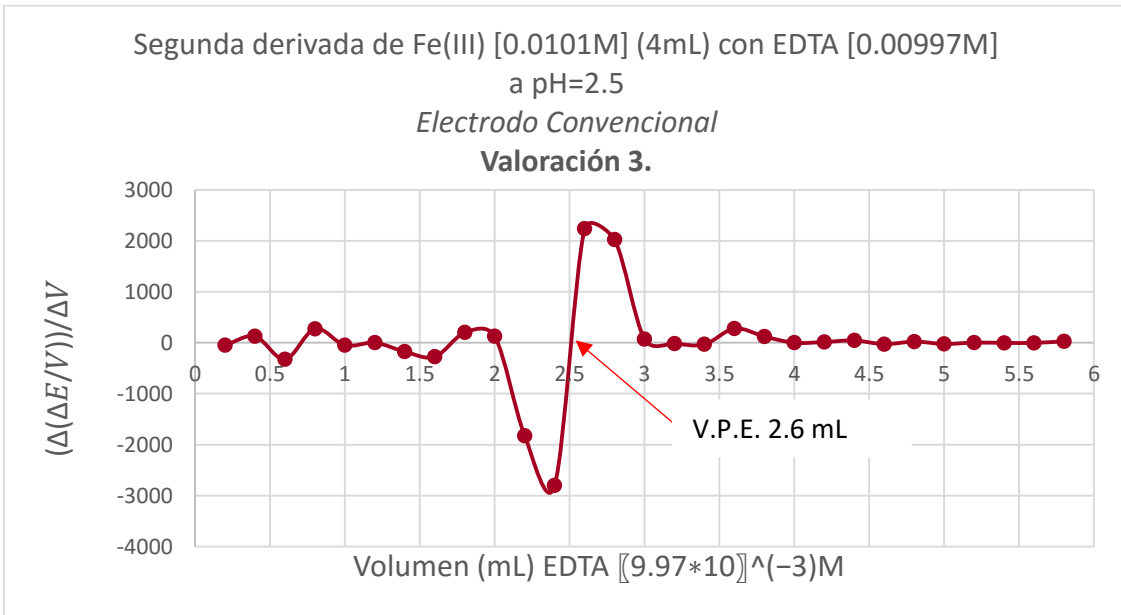


Gráfico 6.1 Segunda derivada obtenida con el electrodo convencional demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.6 mL. Valoración 3.

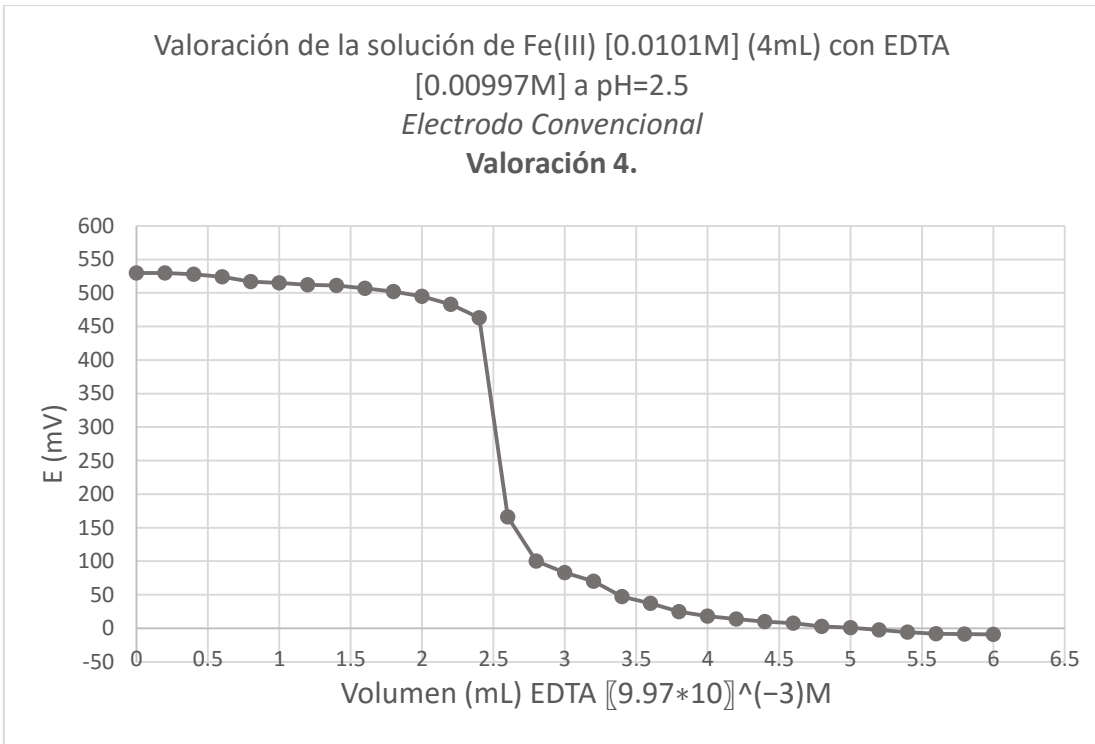


Gráfico 7.0 Curva de valoración obtenida con el electrodo convencional. Valoración 4

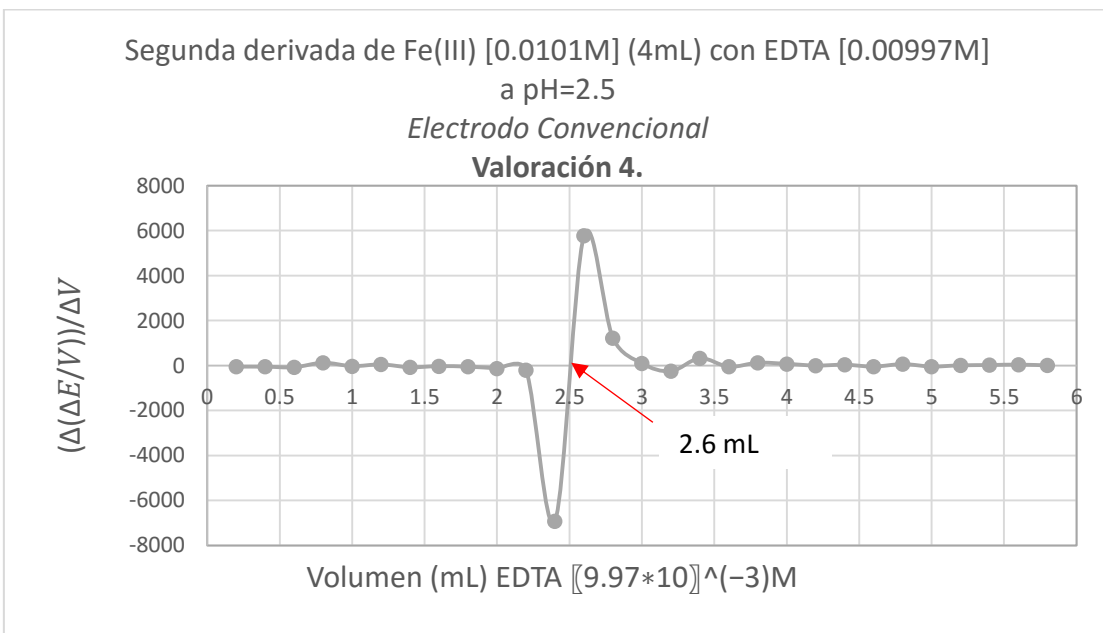


Gráfico 7.1 Segunda derivada obtenida con el electrodo convencional demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.6 mL. Valoración 4.

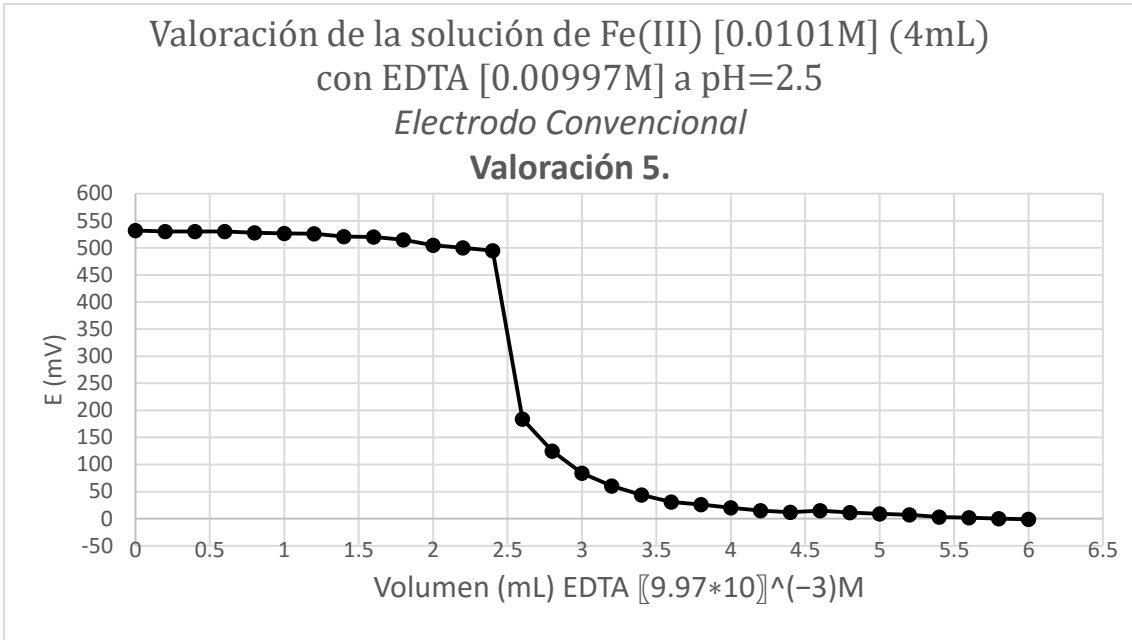


Gráfico 8.0 Curva de valoración obtenida con el electrodo convencional. Valoración 5

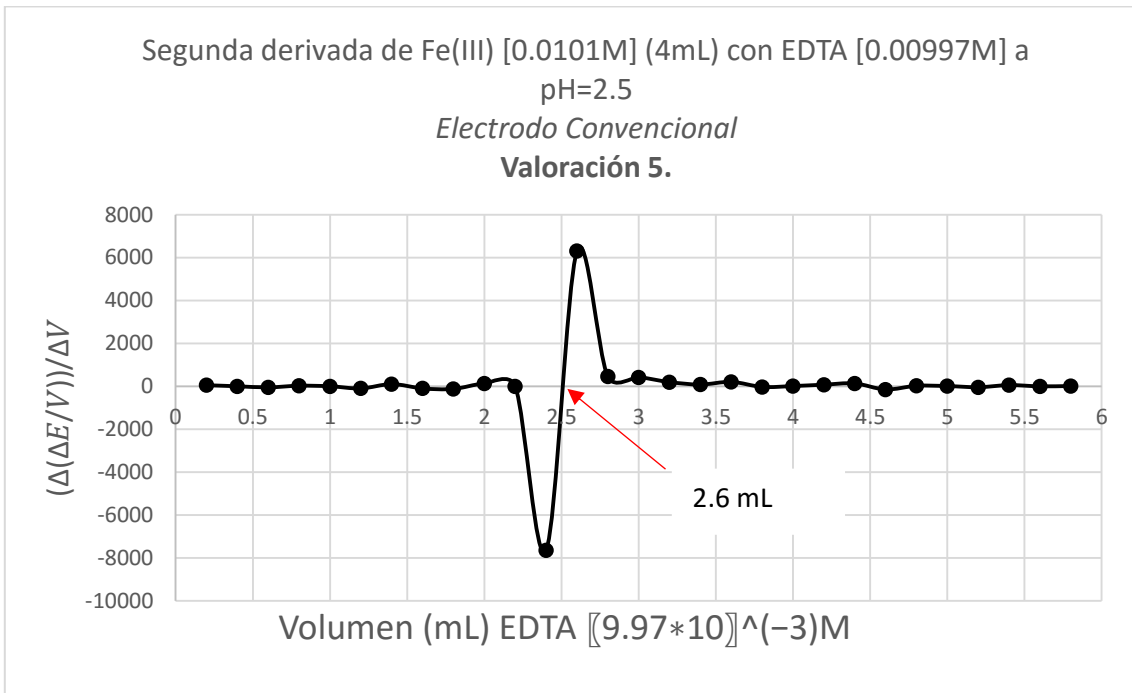


Gráfico 8.1 Segunda derivada obtenida con el electrodo convencional demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.6 mL. Valoración 5.

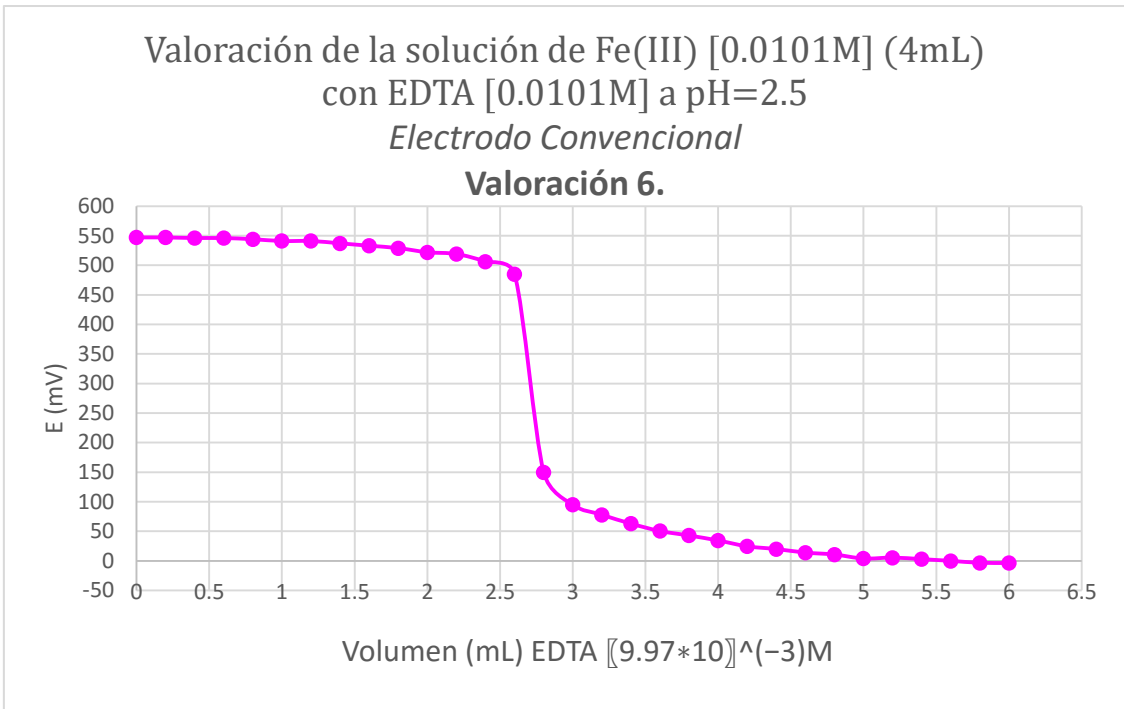


Gráfico 9.0 Curva de valoración obtenida con el electrodo convencional. Valoración 6

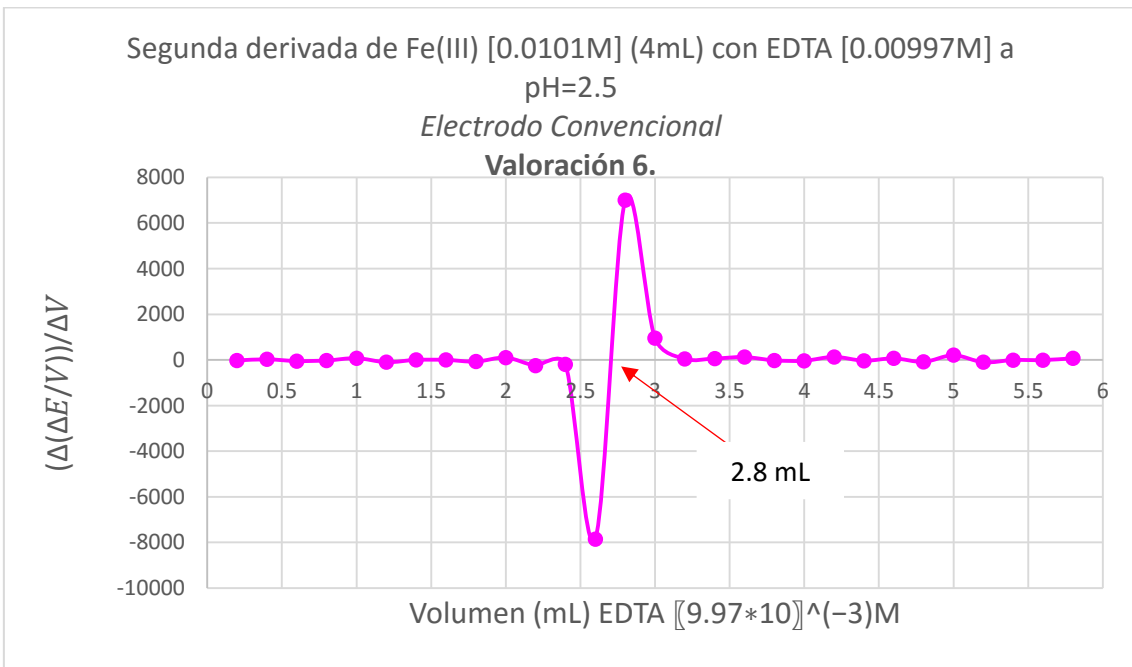


Gráfico 9.1 Segunda derivada obtenida con el electrodo convencional demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.6 mL. Valoración 6.

12.2 Volúmenes en el punto de equivalencia obtenidos por la segunda derivada. Microelectrodo elaborado.

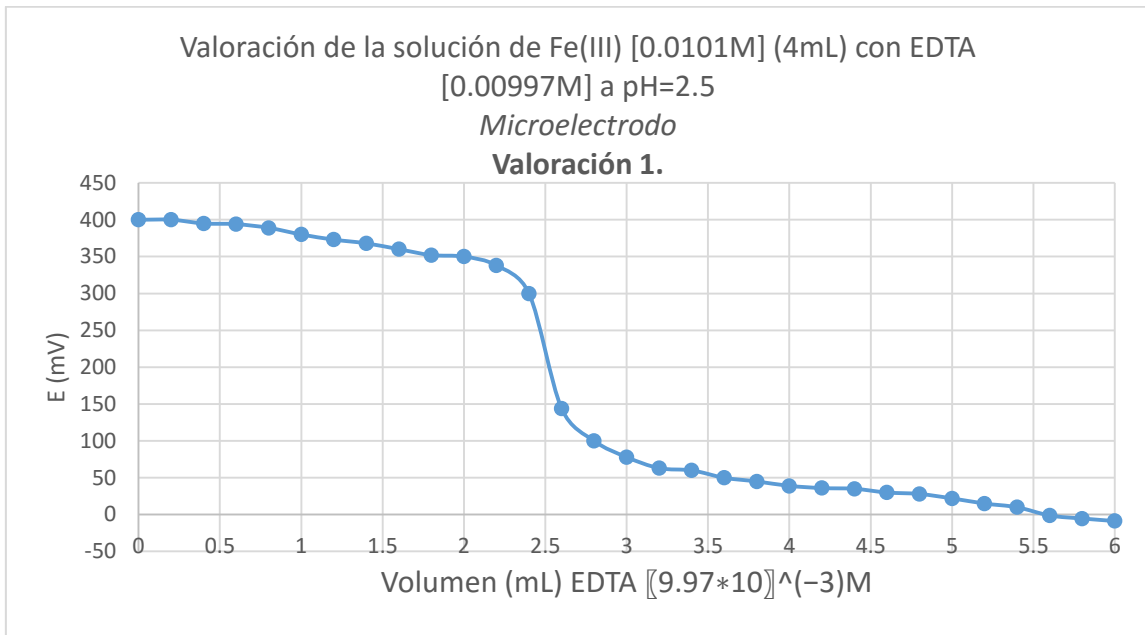


Gráfico 10.0 Curva de valoración obtenida con el microelectrodo elaborado. Valoración 1

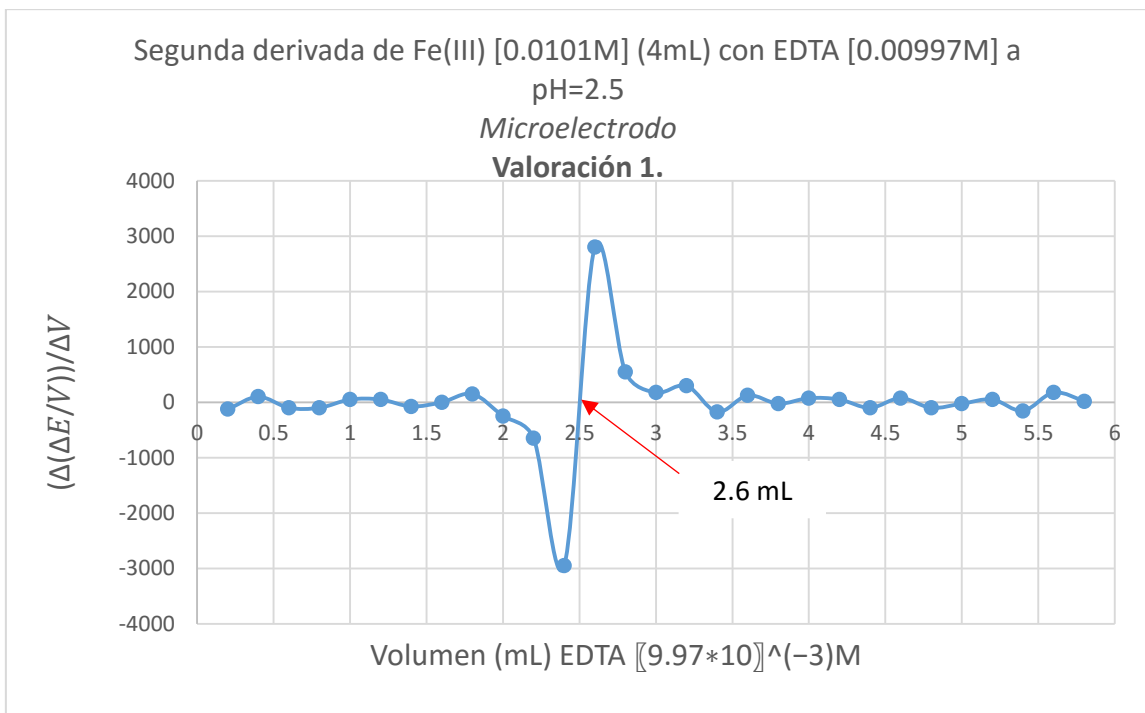


Gráfico 10.1 Segunda derivada obtenida con el microelectrodo demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.6 mL. Valoración 1.

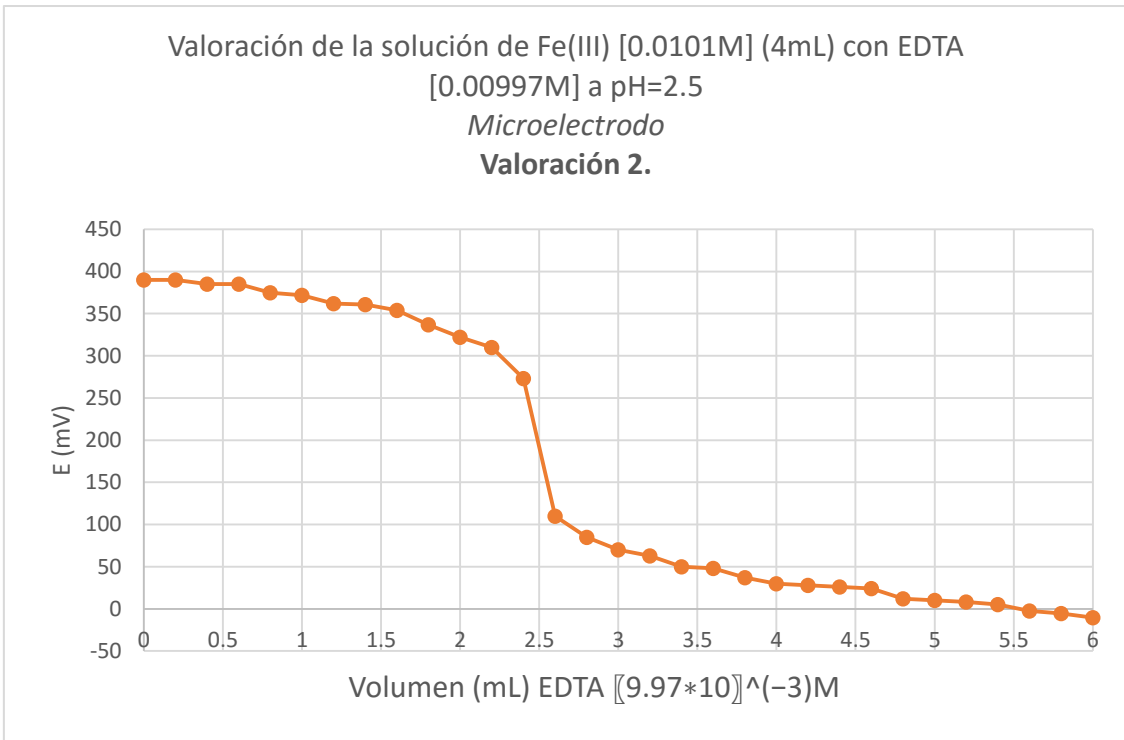


Gráfico 11.0 Curva de valoración obtenida con el microelectrodo elaborado. Valoración 2.

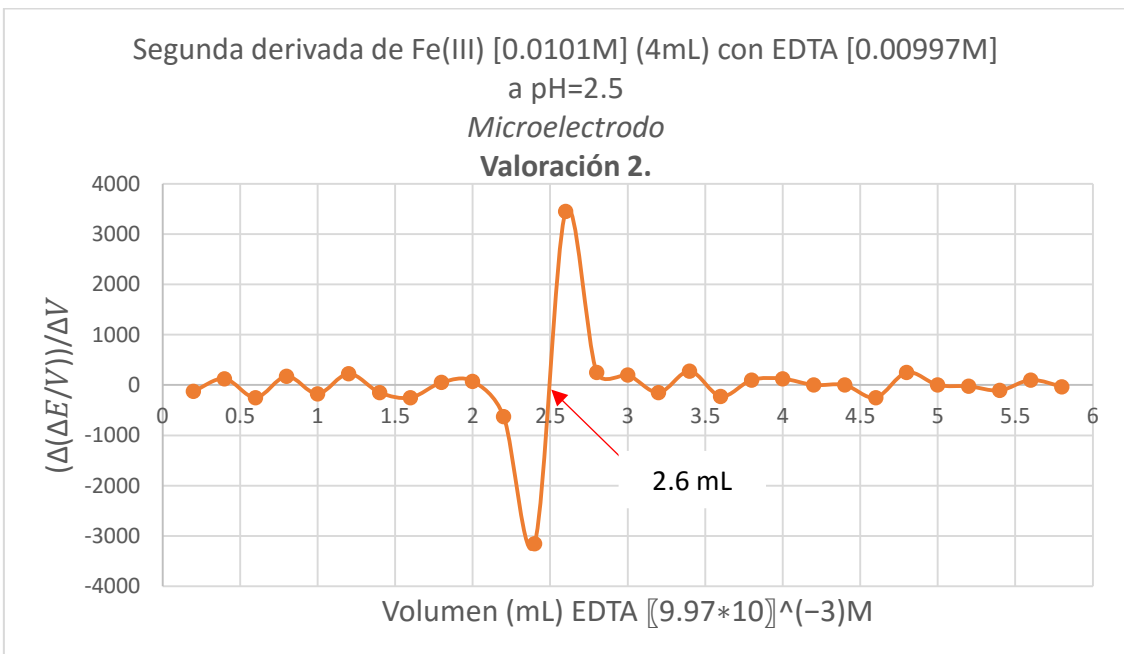


Gráfico 11.1 Segunda derivada obtenida con el microelectrodo demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.6 mL. Valoración 2.

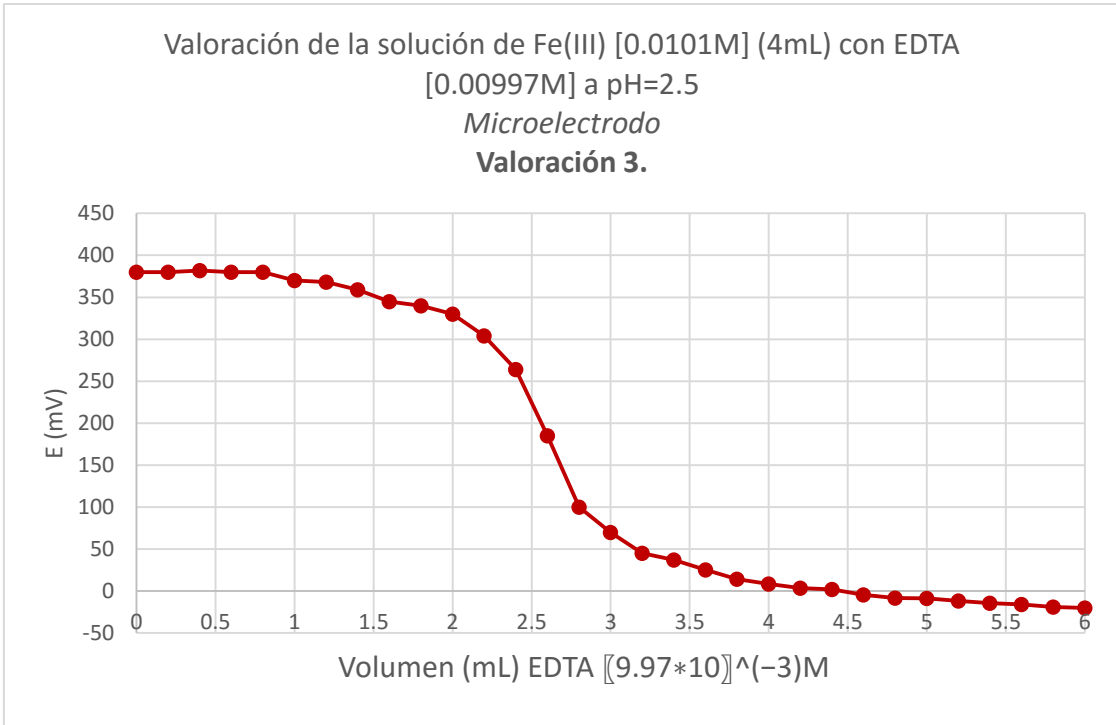


Gráfico 12.0 Curva de valoración obtenida con el microelectrodo elaborado. Valoración 3.

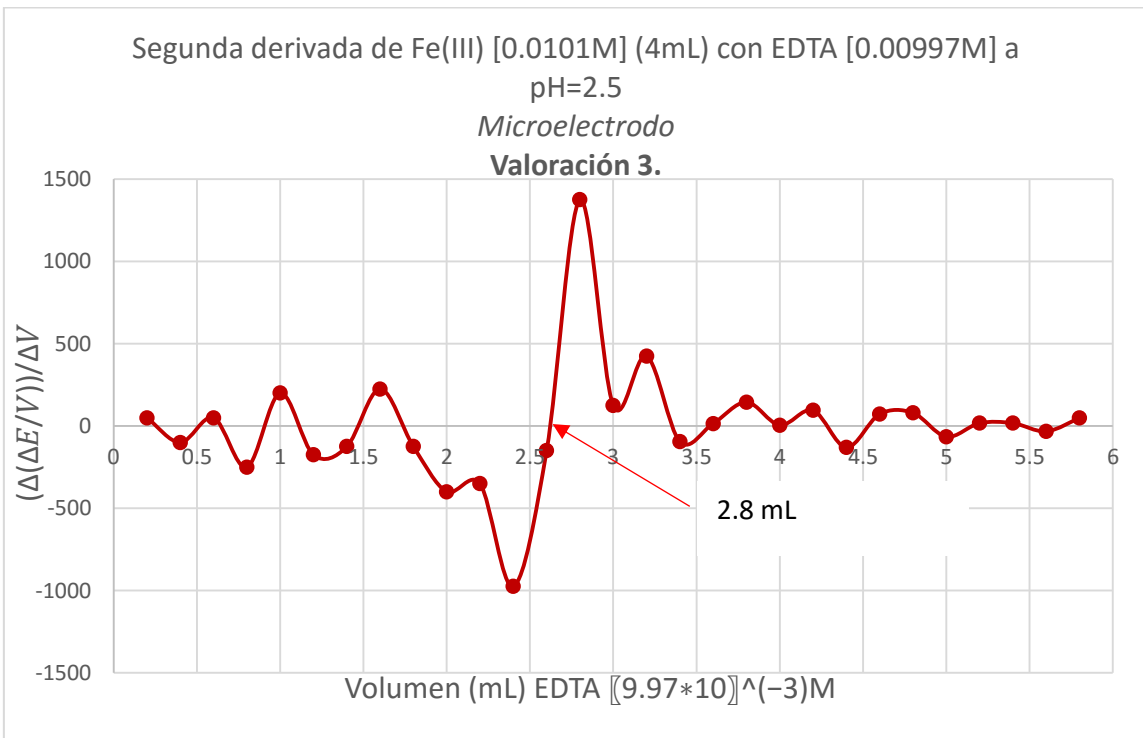


Gráfico 12.1 Segunda derivada obtenida con el microelectrodo demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.8 mL. Valoración 3.

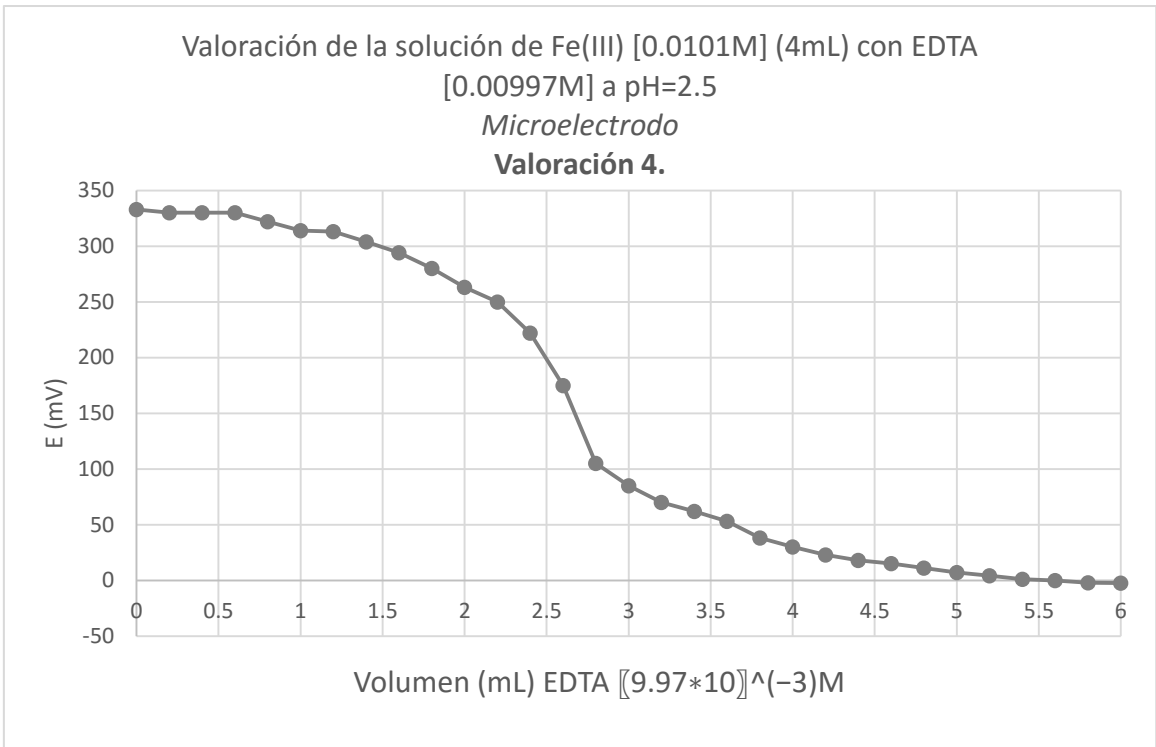


Gráfico 13.0 Curva de valoración obtenida con el microelectrodo elaborado. Valoración 4

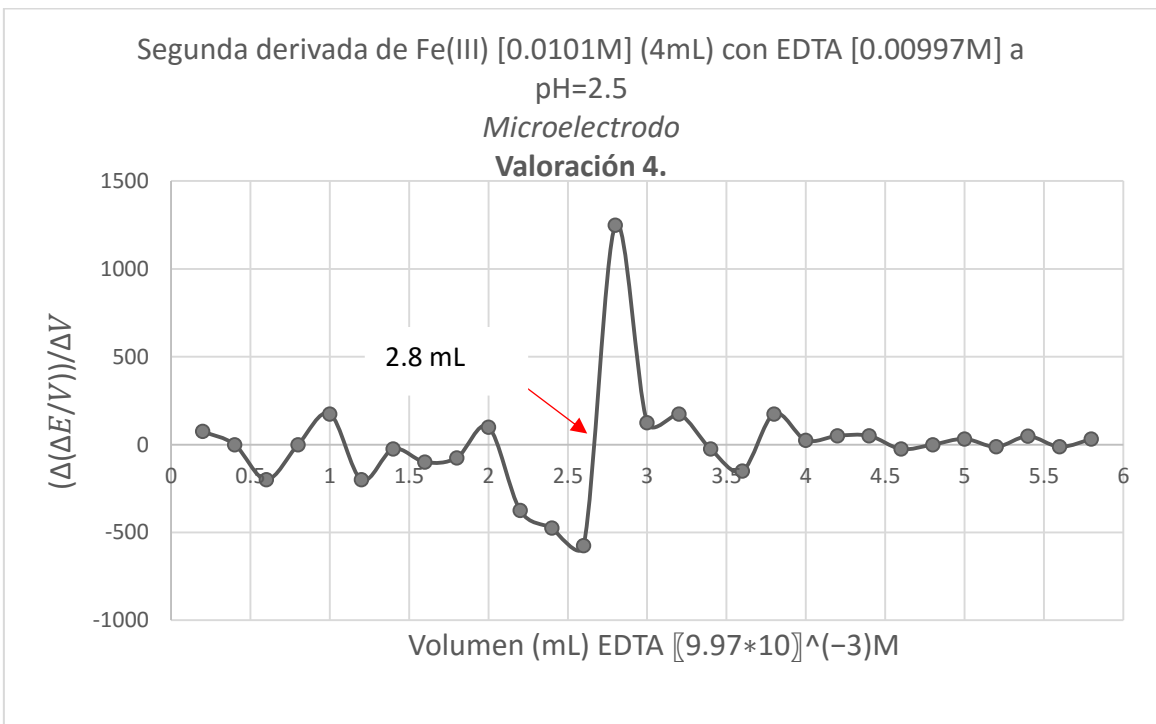


Gráfico 13.1 Segunda derivada obtenida con el microelectrodo demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.8 mL. Valoración 4.

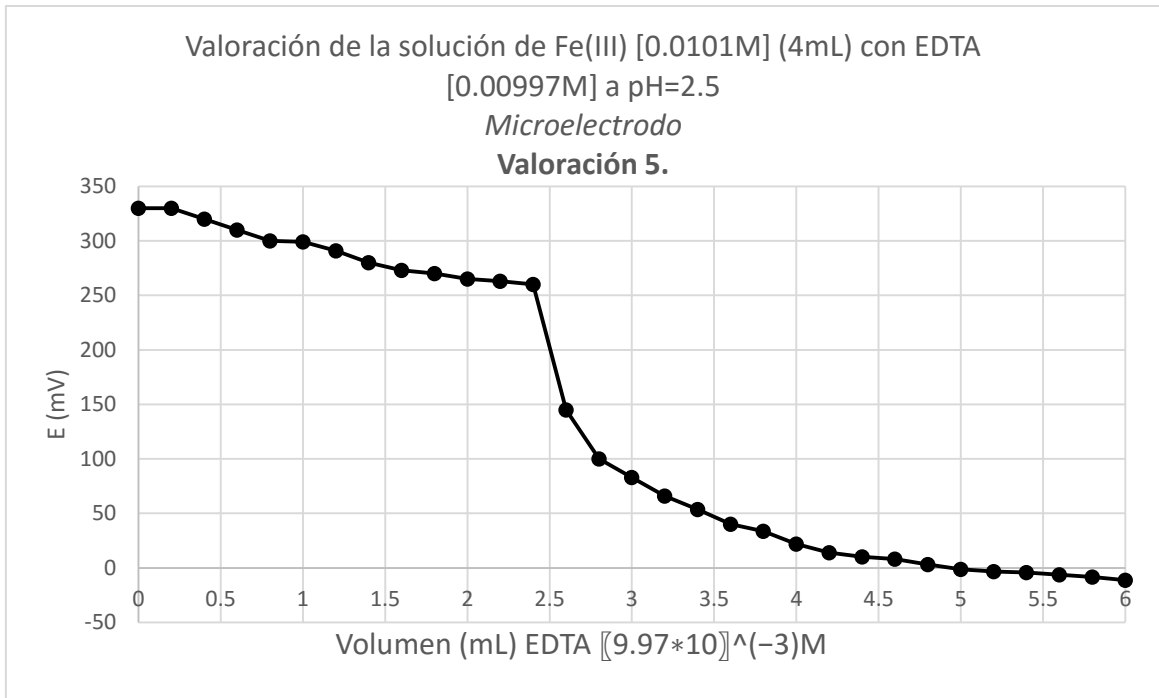


Gráfico 14.0 Curva de valoración obtenida con el microelectrodo elaborado. Valoración 5.

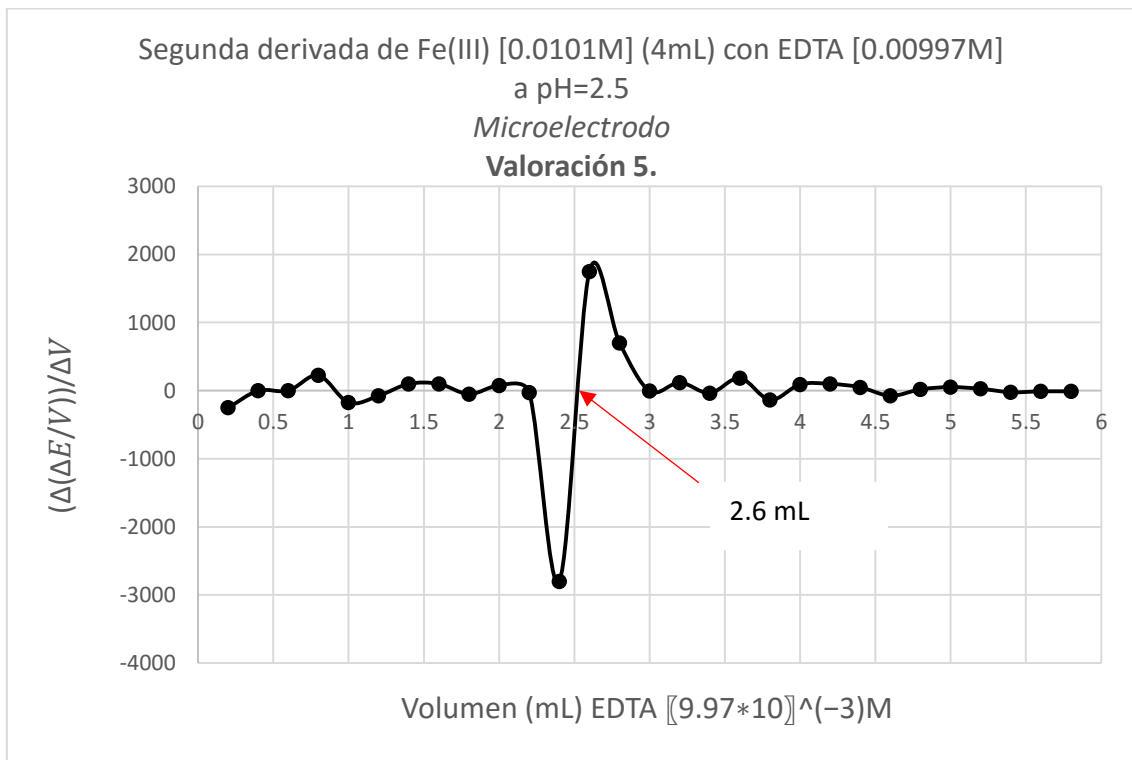


Gráfico 14.1 Segunda derivada obtenida con el microelectrodo demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.6 mL. Valoración 5.

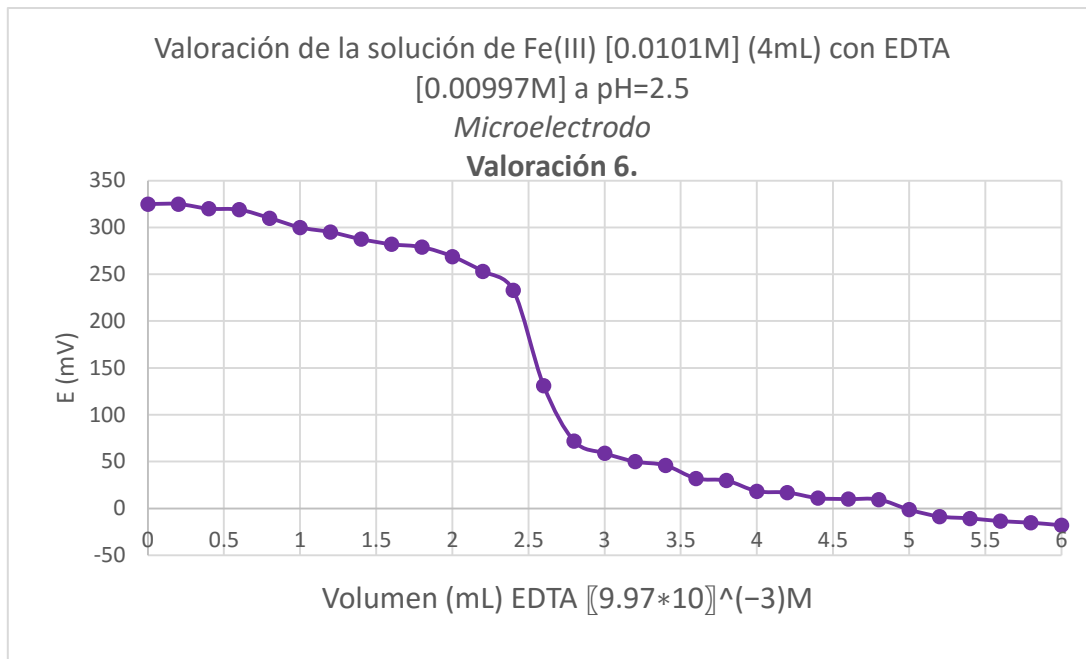


Gráfico 15.0 Curva de valoración obtenida con el microelectrodo elaborado. Valoración 6.

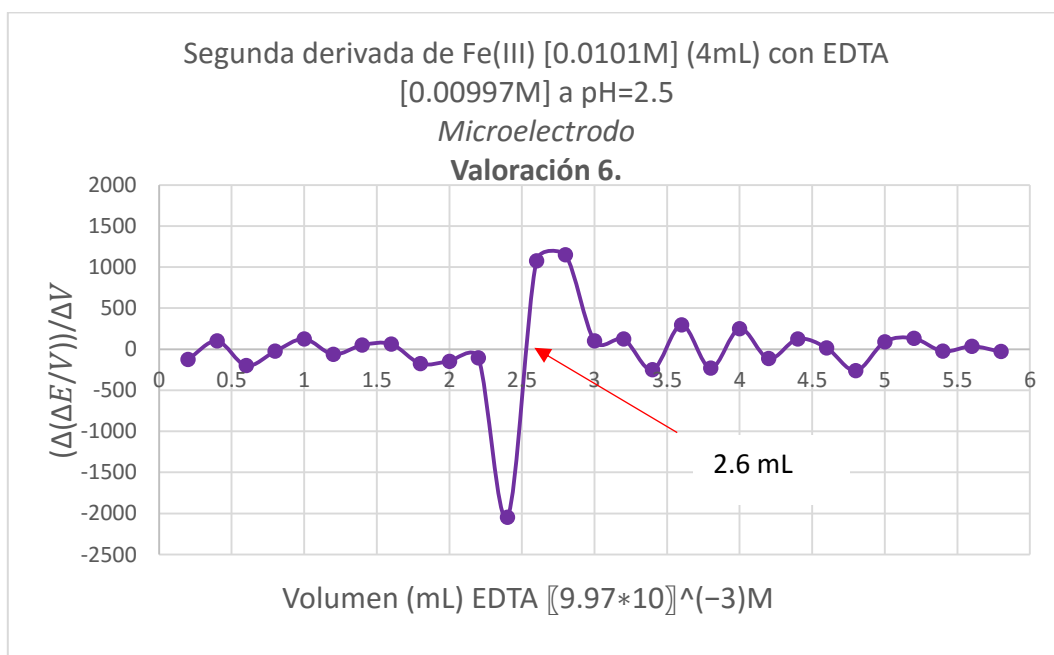


Gráfico 15.1 Segunda derivada obtenida con el microelectrodo demostrando que el punto de equivalencia se encontró en 2.6 mL. Valoración 6.

13. REFERENCIAS

1. B., M. W. (1989). *Química analítica*. México: Alhambra Mexicana 1989.
 2. de Béjar Almira, Á., Angulo Rey, B., Martín García, G., Varo Sánchez, G., Santos-Dueñas, I., Díaz Muñoz, J. A., . . . Gabaldó Barrios, X. (2015). *Química Analítica General en el Laboratorio Clínico*. Ilustre Colegio Oficial de Químicos de Murcia.
 3. G. Compton, R., & H. W. Sanders, G. (1996). *Electrode Potentials*. Oxford: ZENECA.
 4. Guiteras, J., Rubio, R., & Fonrodona, G. (2003). *Curso Experimental En Química Analítica*. Síntesis.
 5. Harris, D. C. (2013). *Análisis Químico Cuantitativo* (Vol. 3 era edición). Barcelona: Reverté.
- Harris, D. (1992). *Análisis Químico Cuantitativo*. México D.F.: Iberoamerica.
6. Harris, D. C. (2001). *Análisis Químico Cuantitativo*. Barcelona: Reverté S.A.
 7. Nava, A. m. (2015). CONACYT. Obtenido de CONACYT agencia informativa : http://conacytprensa.mx/index.php/vocabulario/11253-quimica-analitica?fbclid=IwAR0AqQXPIMdBUntXO8Aia3h70gezWQ9_fArOQwFzB8Ur1-K6fpUzDbc5uEo
 8. Pérez Saavedra, J. d., Rincón Arce, S., & Tenorio Mora, H. (2013). Construcción de un electrodo combinado POSAI-POSAI para microvaloraciones ácido-base. *Tecnología en Marcha*.
 9. Pingarrón Carrazón, J. M., & Sánchez Batanero, P. (2003). *Química electroanalítica: Fundamentos y aplicaciones*. SINTESIS.
 10. Skoog, D., West, D., Holler, J., & Crouch, S. (2008). *Química Analítica*. McGraw-Hill.
 11. Islas, C. G. (2014). Validación de ultramicrovaloraciones potenciométricas de naproxeno con hidróxido de sodio. Tesis de licenciatura en farmacia. UNAM. F.E.S.C.Cuautitlán México.
 12. Hernande, L. & González, C. (2002) *Introducción al Análisis Instrumental*. España: Ariel