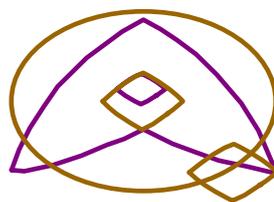


**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**Interdisciplina en evolución**

**ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**NOTAS DEL CURSO  
QUÍMICA ANALÍTICA I (LABORATORIO)  
CLAVE: 214134**

**POR**

**ANNIA GALANO JIMÉNEZ  
MARÍA TERESA RAMÍREZ SILVA  
ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ**

**Enero de 2009**



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**UNIDAD IZTAPALAPA—División de Ciencias Básicas e Ingeniería**

Notas de Curso

## Química Analítica I, Laboratorio

Annia Galano Jiménez, María Teresa Ramírez Silva y Alberto Rojas Hernández

UEA que impacta: Química Analítica I

Objetivo: apoyar la impartición del curso del mismo nombre.

Estas notas están diseñadas como material de apoyo para los estudiantes de la Licenciatura en Química, así como a los de Ingeniería Química que cursan la UEA “Química Analítica I” (Clave: 214134), en particular para las actividades concernientes al Laboratorio. Están accesibles en la página web:

<http://www.agalano.com/Cursos/QuimAnalI/QAnalI.html>

### Tabla de Contenidos

<b>1</b>	<b>NOCIONES DE ESTADÍSTICA.....</b>	<b>3</b>
1.1	MEDIDAS DE TENDENCIA CENTRAL.....	3
1.1.1	Media geométrica.....	4
1.1.2	Media armónica.....	4
1.2	MEDIDAS DE DISPERSIÓN.....	4
1.3	OTROS CONCEPTOS ESTADÍSTICOS.....	6
1.4	PRUEBAS DE HIPÓTESIS.....	10
1.4.1	Determinación de errores burdos.....	11
1.4.2	Intervalo de confianza de la media en estadística de pequeñas muestras.....	12
1.4.3	Comparación de dispersiones muestrales (Prueba F).....	12
1.4.4	Comparación de medias muestrales.....	13
1.5	TABLAS.....	16
1.5.1	Valores críticos de la distribución $Q$ en función del número de determinaciones y del nivel de confianza.....	16
1.5.2	Valores críticos de la distribución $t$ de Student.....	17
1.5.3	Valores críticos de la distribución $F$ de Fisher para un nivel de confianza del 95%.....	18
1.6	EJERCICIOS.....	19
<b>2</b>	<b>FORMAS DE EXPRESAR LA CONCENTRACIÓN.....</b>	<b>20</b>
2.1	EJERCICIOS.....	22
<b>3</b>	<b>POTENCIOMETRÍA.....</b>	<b>23</b>
3.1	ELECTRODOS DE REFERENCIA.....	23
3.2	ELECTRODOS INDICADORES.....	26
3.2.1	Electrodos Indicadores de Membrana.....	27
3.2.2	Electrodos de vidrio sensibles al pH.....	28

<b>4</b>	<b>SUSTANCIAS PATRONES PARA ESTANDARIZACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES.....</b>	<b>35</b>
4.1	<i>PATRÓN PRIMARIO</i> .....	35
4.2	<i>PATRÓN SECUNDARIO</i> .....	36
4.3	<i>EJEMPLOS DE PATRONES PRIMARIOS:</i> .....	36
4.3.1	<i>-Para estandarizar bases:</i> .....	36
4.3.2	<i>-Para estandarizar ácidos:</i> .....	38
<b>5</b>	<b>EL GRÁFICO DE GORDUS Y LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE UN ÁCIDO MONOPRÓTICO DE CONCENTRACIÓN ANALÍTICA MOLAR <math>C_0</math>.....</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>ACTIVIDADES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>44</b>
6.1	<i>TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE MEDICIONES Y CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO DE VIDRIO.</i> 44	
6.2	<i>PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE CONCENTRACIÓN DESEADA</i> .....	49
6.3	<i>DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE PH</i> .....	50
6.4	<i>ESTANDARIZACIÓN DE TITULANTES PARA VALORACIONES ÁCIDO-BASE.</i> .....	52
6.4.1	<i>Parte 1: Estandarización de un titulante ácido.</i> .....	52
6.4.2	<i>Parte 2: Estandarización de un titulante básico.</i> .....	55
6.5	<i>RELACIONES FUNCIONALES ENTRE EL PH Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE DIFERENTES SUSTANCIAS.</i> 59	
<b>7</b>	<b>ANEXO A: CONVENIOS DE POTENCIALES DE ELECTRODO .....</b>	<b>61</b>
7.1	<i>CONVENIO IUPAC DE POTENCIALES DE ELECTRODO (SIMILAR AL EUROPEO)</i> .....	61
7.1.1	<i>1<sup>er</sup> Punto del convenio</i> .....	61
7.1.2	<i>2<sup>do</sup> Punto del convenio</i> .....	62
7.1.3	<i>3<sup>er</sup> Punto del convenio</i> .....	62
7.2	<i>CONVENIO AMERICANO DE POTENCIALES DE ELECTRODO</i> .....	63
7.2.1	<i>1<sup>er</sup> Punto del convenio</i> .....	63
7.2.2	<i>2<sup>do</sup> Punto del convenio</i> .....	64
7.2.3	<i>3<sup>er</sup> Punto del convenio</i> .....	64
<b>8</b>	<b>ANEXO B: LA IMPORTANCIA RELATIVA DE LOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS Y EL GRÁFICO DE GORDUS.....</b>	<b>65</b>
8.1	<i>ECUACIONES PARA LA CONSTRUCCIÓN DEL GRÁFICO DE GORDUS</i> .....	66
8.1.1	<i>a) Aproximación de equilibrio de acidez con autoprotólisis despreciable</i> .....	66
8.1.2	<i>b) Aproximación de autoprotólisis con equilibrio de acidez despreciable</i> .....	67
8.1.3	<i>c) Aproximación de ácido débil</i> .....	68
8.1.4	<i>d) Aproximación de ácido fuerte</i> .....	70

# 1 Nociones de Estadística

Las mediciones tienen siempre asociadas un error experimental (inherente a la resolución del equipamiento empleado, a errores aleatorios y/o a errores sistemáticos).

Esto hace que no se puedan sacar conclusiones con total certeza.

Lo que sí podemos hacer es utilizar las herramientas que proporciona la estadística para aceptar conclusiones que tienen una alta probabilidad de ser correctas y rechazar aquellas que no. Existen dos tipos de descriptores (estadígrafos) que permiten hacer esta valoración: las medidas de tendencia central y las medidas de dispersión.

## 1.1 Medidas de tendencia central

**Moda:** Valor (o valores) que aparece con mayor frecuencia en un conjunto de datos.

**Mediana:** Valor que divide en dos partes iguales al conjunto ordenado de datos. Para un conjunto impar es el valor que ocupa la posición central, para un conjunto par es el promedio de los datos centrales

**Media aritmética:**

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.1)$$

donde  $x_i$  representa al componente  $i$ ésimo del conjunto de mediciones y  $n$  es el número total de mediciones

Propiedades de la media:

- Si las mediciones están formadas por un solo valor que se repite, la media es el propio valor.

- Si se suma o se resta una constante a todas las mediciones del conjunto, la media quedará aumentada o disminuida en esa cantidad.
- Si todas las mediciones se multiplican o dividen por una constante, la media quedará multiplicada o dividida por ella.
- La suma de las desviaciones de las mediciones del conjunto con respecto a su media es cero.

### 1.1.1 Media geométrica

$$G = (x_1 x_2 \cdots x_n)^{1/n} \quad (1.2)$$

No se puede usar si uno de los datos es cero o negativo.

### 1.1.2 Media armónica

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_i} \quad (1.3)$$

$$H = \frac{n}{\sum_{i=1}^n x_i} \quad (1.4)$$

**Media ponderada:** Promedio de las medias teniendo en cuenta el peso relativo ( $w$ ) de cada una de ellas. Con la introducción de estos pesos se da diferente importancia a cada valor.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (1.5)$$

## 1.2 *Medidas de dispersión*

**Intervalo o recorrido:** Es la diferencia entre el mayor valor y el menor valor del conjunto.

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (1.6)$$

**Desviación estándar:** Mide las desviaciones de los datos con respecto a su media.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.7)$$

Para obtener un valor adecuado de S es necesario:

- Excluir heterogeneidades del material.
- Excluir errores subjetivos.
- Establecer condiciones experimentales.
- Realizar cada medición independiente-mente e incluyendo siempre los mismos pasos.
- Employar los valores experimentales sin aproximarlos.

**Dispersión o varianza:** Se le llama de este modo al cuadrado de la desviación estándar.

Propiedades de  $S$  y  $S^2$ :

- Si todas las mediciones son idénticas:  $S = S^2 = 0$
- Si las mediciones se multiplican o dividen por una constante,  $S^2$  queda multiplicada o dividida por el cuadrado de esa constante y  $S$  queda multiplicada o dividida por esa constante.
- Si a todos los datos se les suma o se les resta una constante,  $S$  y  $S^2$  permanecen inalterables

**Desviación estándar relativa:** También conocida como coeficiente de variación o error típico. Es una medida de dispersión de los datos con respecto a la media y suele expresarse en forma porcentual:

$$S_R = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (1.8)$$

El valor correspondiente a la medición de interés suele reportarse como:

$$x = \bar{x} \pm S$$

### 1.3 Otros conceptos estadísticos

**Población**: Cualquier conjunto (finito o no) de individuos u objetos, que presentan alguna característica en común observable o determinable.

**Muestra**: Subconjunto de la población al que se le realizan las mediciones.

**Muestreo simple o aleatorio**: En el que todos los elementos que componen la población tienen igual probabilidad de ser seleccionados para formar parte de la muestra.

**Distribución empírica de frecuencias de datos agrupados**: Es el agrupamiento de los datos en clases, acompañados por sus frecuencias. Se presentan en forma de tablas para facilitar la representación gráfica de los datos, lo que a su vez permite una mejor visualización del comportamiento de dichos datos.

**Intervalos o clases**: Partes en que se divide el intervalo total de valores obtenidos. Casi siempre son de igual amplitud para que sean comparables. El número de intervalos ( $NI$ ) suele tomarse como aproximadamente igual a la raíz cuadrada del número total de mediciones ( $n$ ). Por lo tanto el ancho de los intervalos ( $ai$ ) queda como:

$$ai = \frac{R}{NI} \approx \frac{R}{\sqrt{n}} \quad (1.9)$$

**Marca de clase**: es un número que pertenece al intervalo y lo caracteriza para el trabajo posterior. Se toma generalmente como el punto medio o alguno de los extremos del intervalo. Las marcas de clase suelen ser equidistantes.

**Frecuencia absoluta ( $f$ )**: es el número de valores o mediciones que hay en un intervalo. De modo que para  $n$  mediciones y  $j$  intervalos se cumple que:

$$n = \sum_{j=1}^{NI} f_j \quad (1.10)$$

**Frecuencia relativa ( $f_R$ ):** Refleja la proporción de observaciones contenidas en un intervalo.

$$f_{Rj} = \frac{f_j}{n} \quad (1.11)$$

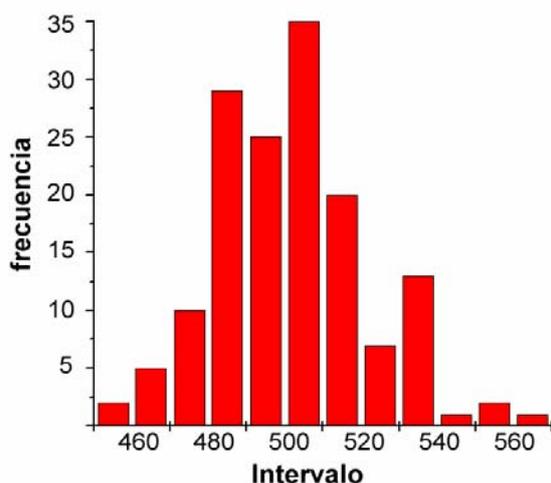
**Frecuencia acumulativa o acumulada ( $f_A$ ):** Es la sumatoria de las frecuencias absolutas de los  $k$  primeros intervalos.

$$f_{Ak} = \sum_{j=1}^k f_j \quad (1.12)$$

**Frecuencia acumulativa o acumulada relativa ( $f_{AR}$ ):** Proporción de observaciones cuyos valores son menores o iguales al límite superior de la clase  $k$ .

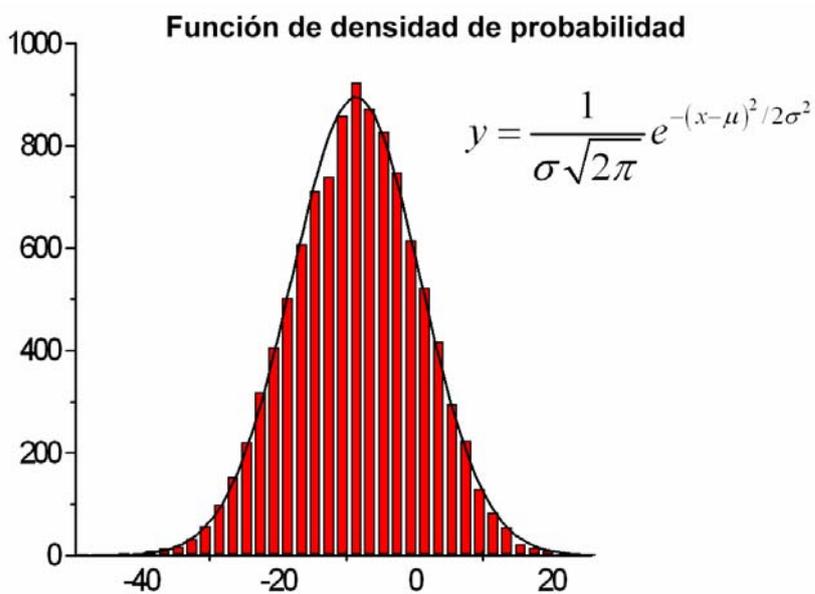
$$f_{AR_k} = \sum_{j=1}^k f_{Rj} \quad (1.13)$$

**Histograma:** Gráfico de barras con las frecuencias (absoluta o relativa) en la ordenada (eje  $y$ ) y los intervalos o clases de los datos agrupados en la abscisa (eje  $x$ ).

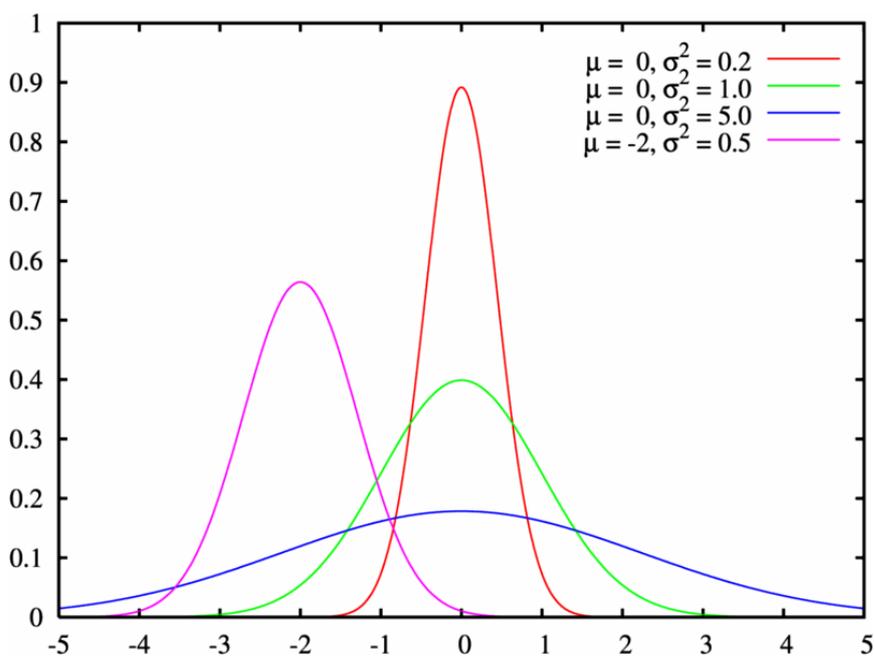


**Distribución normal o en forma de campana de Gauss:** Si una medición se repite un gran número de veces y los errores cometidos son puramente aleatorios los resultados tienden a agruparse simétricamente en torno al valor medio. La función densidad asemeja una campana. Muchas mediciones de fenómenos naturales siguen este tipo de distribución. Es

la distribución de probabilidad que con más frecuencia aparece en estadística y teoría de probabilidades.

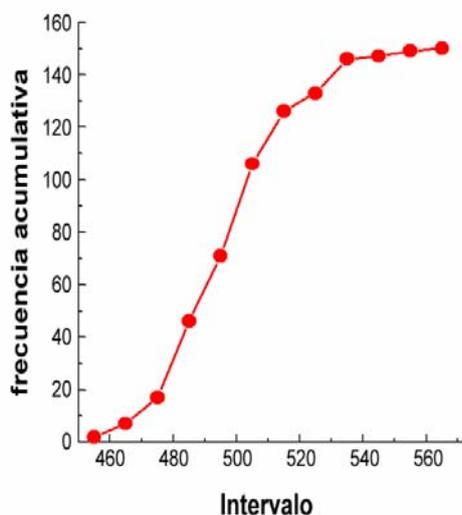
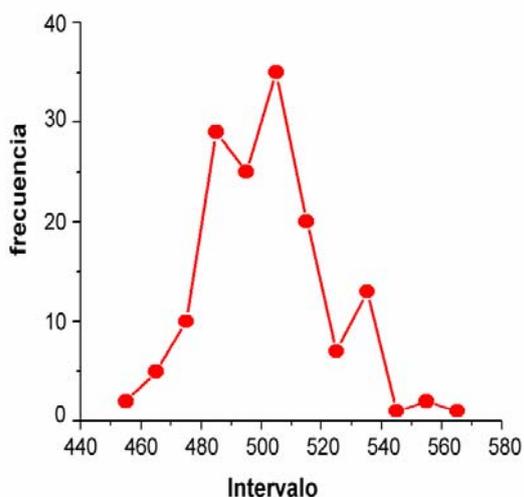


Para una serie de datos finita  $\mu$  se aproxima por  $\bar{x}$  y  $\sigma$  se aproxima por  $S$ .



La línea verde corresponde a la distribución normal estándar (con media igual a cero y desviación estándar igual a 1).

**Polígonos de frecuencia:** Es la unión sucesiva de las marcas de clases de los diferentes intervalos mediante líneas rectas. Se pueden construir con frecuencias absolutas, relativas, acumulativas o acumulativas relativas.



#### Utilidad de los polígonos de frecuencia absoluta:

Al igual que los histogramas, permiten una fácil visualización del comportamiento de los datos obtenidos.

#### Utilidad de los polígonos de frecuencia acumulativa:

La obtención de cuantiles (valor por debajo del cual se encuentra una determinada proporción de los valores de la distribución).

**Percentil:** es el cuantil más común, nos permite saber qué porcentaje de los datos se encuentran por debajo de un valor dado. Por ejemplo  $P_{25}$  indica el valor por debajo del cual se encuentra el 25% de la distribución de valores.

## 1.4 Pruebas de hipótesis

Permiten comparar estadígrafos (o estimadores estadísticos) y decidir si existen diferencias significativas entre ellos. Verifican si la diferencia entre dos valores calculados es real o si se trata de una diferencia casual, aleatoria, debida al azar.

El método clásico de trabajo en Estadística es proponer una hipótesis que contiene una igualdad y es conocida como hipótesis nula ( $H_0$ ). Por ejemplo:

$$H_0 : \bar{x}_1 = \bar{x}_2 \quad \text{hipótesis nula}$$

$$H_1 : \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2 \quad \text{hipótesis alternativa}$$

Si se cumple  $H_0$  decimos que no existen diferencias significativas entre los estadígrafos comparados. Si no se cumple  $H_0$  decimos que existen diferencias significativas entre los estadígrafos comparados.

Al tomar la decisión de rechazar o no rechazar la hipótesis nula pueden cometerse dos tipos de errores:

tipo 1 ( $\alpha$ ): rechazar una hipótesis que no debería ser rechazada.

tipo 2 ( $\beta$ ): no rechazar una hipótesis que debería ser rechazada.

De modo que:

	si $H_0$ en realidad es	
Decisión	VERDADERA	FALSA
No rechazar $H_0$	Decisión Correcta	Error tipo 2 ( $\beta$ )
Rechazar $H_0$	Error tipo 1 ( $\alpha$ )	Decisión Correcta

Procedimiento:

- 1- Formulación de la hipótesis nula.
- 2- Reunir muestras observables o calculables.
- 3- Examinar los resultados para establecer si están en concordancia con lo que plantea nuestra hipótesis. (Si la concordancia es grande no rechazamos la hipótesis nula y si es pequeña la rechazamos)

Para determinar si la concordancia es grande o pequeña se calcula algún estadígrafo y se comparan sus valores. Para realizar esta comparación es importante conocer el nivel de

confianza ( $\alpha$ ). Este no es más que la probabilidad (expresada en tanto por uno) de cometer un error  $\alpha$ , o sea de rechazar una hipótesis nula siendo cierta.

Los químicos en general empleamos  $\alpha=0.05$ . Esto significa que aproximadamente en 5 ocasiones de cada 100 rechazamos una hipótesis nula que era cierta. La única forma de reducir el riesgo de cometer un error tipo 1 ( $\alpha$ ) es realizar un contraste más riguroso, por ejemplo tomar  $\alpha=0.01$ . Sin embargo debe tenerse en cuenta que a medida que disminuyen las posibilidades de cometer un error  $\alpha$  (tipo 1) aumentan las de cometer un error  $\beta$  (tipo 2).

7

### 1.4.1 Determinación de errores burdos

#### Prueba $Q$ ( $n \leq 10$ )

Se utiliza para decidir si una medición que no parece coherente con las restantes se descarta o se retiene. Primeramente se calcula el valor de la distribución  $Q$  según:

$$Q_{calc} = \frac{|x_1 - x_2|}{R} \quad (1.14)$$

donde  $x_1$  es el valor dudoso y  $x_2$  el valor más próximo a  $x_1$ . Recordemos que  $R$  es el intervalo o recorrido ( $R=x_{max}-x_{min}$ )

Luego se compara  $Q_{calc}$  con  $Q(\alpha, n)$ . Si  $Q_{calc} > Q(\alpha, n)$  el punto sospechoso se descarta y si  $Q_{calc} \leq Q(\alpha, n)$  el punto sospechoso se retiene.

#### Prueba $NS$ ( $n > 10$ )

En este caso es necesario calcular la media aritmética y la desviación estándar a partir de los valores de las mediciones sin incluir el valor del que se duda y se considera que este no es un error burdo si se encuentra en el intervalo:

$$\bar{x} \pm NS$$

donde  $N$  se toma frecuentemente como  $N=4$ , lo que es equivalente a trabajar con  $\alpha=99.99\%$ , esto significa que la probabilidad de rechazar la hipótesis nula siendo cierta es de un 0.01%. O sea que al considerar un valor como error burdo es muy poco probable que no lo sea.

$$\alpha=99\% \quad (N=2.58)$$

$$\alpha=95\% \quad (N=1.96)$$

### 1.4.2 Intervalo de confianza de la media en estadística de pequeñas muestras

Es importante notar que esto no constituye una prueba de hipótesis. Si sólo disponemos de un número limitado de mediciones (una muestra de la población, que casi siempre es el caso) no podemos hallar la verdadera media ( $\mu$ ) ni la verdadera desviación estándar ( $\sigma$ ) de la población. Lo que podemos hacer es calcular la media ( $\bar{x}$ ) y la desviación estándar ( $S$ ) de la muestra y la desviación estándar de la media o error típico:  $S_{\bar{x}} = S/\sqrt{n}$ . El intervalo de confianza nos brinda los límites, para un  $\alpha$  dado, dentro de los cuales debe encontrarse el valor medio real (poblacional) compatible con la media muestral ( $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$ ).

$$\Delta\bar{x} = \frac{t(\alpha, f)S}{\sqrt{n}} \quad (1.15)$$

donde  $f$  representa los grados de libertad ( $f = n-1$ ), y  $t(\alpha, f)$  es conocida como valor extremo de la distribución  $t$  de Student. Sus valores se encuentran tabulados para diferentes niveles de confianza ( $\alpha$ ) y grados de libertad.

El valor del intervalo de confianza depende del número de determinaciones y disminuye considerablemente al aumentar el número de determinaciones de 2 a 3 ó de 3 a 4. Al aumentar el número de determinaciones a más de 4 esta disminución no es considerable, por lo que en general un gran incremento del número de determinaciones no es justificable (desde el punto de vista del intervalo de confianza) en comparación con el aumento de gastos y tiempo necesario para la realización de los experimentos.

### 1.4.3 Comparación de dispersiones muestrales (Prueba F)

En química es frecuente que sea necesario comparar dos magnitudes proporcionales a la magnitud de los errores aleatorios presentes en dos condiciones de trabajo dadas, esto es: comparar dos dispersiones. O sea, se hace necesario decidir si la diferencia entre dos dispersiones  $S_1^2$  y  $S_2^2$  se encuentra dentro de los límites de los errores casuales, en cuyo caso pueden considerarse como estimaciones de la misma dispersión poblacional ( $\sigma^2$ ) o si no es así.

La hipótesis nula en este caso sería:  $H_0 : S_1^2 = S_2^2$

Y la hipótesis alternativa sería:  $H_1 : S_1^2 \neq S_2^2$

Para verificar la hipótesis nula se emplea la distribución  $F$  de Fisher. Primeramente se calcula  $F_{calc}$  según:

$$F_{calc} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (1.16)$$

donde  $S_1^2 > S_2^2$ . Además  $f_1$  y  $f_2$  son los grados de libertad de las muestras 1 y 2 para los cuales aparece tabulada.  $F(\alpha, f_1, f_2)$ .

Luego se compara  $F_{calc}$  con  $F(\alpha, f_1, f_2)$ . Si  $F_{calc}$  es mayor que  $F(\alpha, f_1, f_2)$  rechazamos la hipótesis nula y si es menor o igual la aceptamos.

#### 1.4.4 Comparación de medias muestrales

Se usa para comparar dos conjuntos de mediciones y decidir si son o no diferentes.

En este caso:

La hipótesis nula sería:  $H_0 : \bar{x}_1 = \bar{x}_2$

Y la hipótesis alternativa sería:  $H_1 : \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$

Existen tres casos diferentes donde es importante esta comparación ya que nos permite decidir si dos resultados son o no coincidentes dentro del error experimental:

**Caso 1:** Se mide una cantidad varias veces y se obtiene el valor medio y la desviación estándar correspondiente y se necesita comparar el resultado obtenido con un valor conocido y aceptado.

Primeramente se obtiene el valor calculado de la distribución  $t$  de Student según:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x} - x_0|}{S} \sqrt{n} \quad (1.17)$$

donde  $x_0$  representa al valor conocido.

Luego se compara  $t_{calc}$  con  $t(\alpha, f)$ . Si  $t_{calc}$  es mayor rechazamos la hipótesis nula, o sea las mediciones realizadas y el valor aceptado no coinciden. Si es  $t_{calc} \leq t(\alpha, f)$  menor que aceptamos la hipótesis nula, o sea consideramos que mediciones realizadas y el valor aceptado coinciden para un nivel de confianza  $\alpha$ .

**Caso 2:** Se mide una cantidad varias veces con dos métodos diferentes y se calculan los valores medios y las desviaciones estándar correspondientes.

En este caso la hipótesis nula sería considerar que ambos conjuntos de mediciones producen resultados equivalentes y la hipótesis alternativa sería que ambos conjuntos de mediciones producen resultados diferentes.

Los valores  $n_1$ ,  $\bar{x}_1$  y  $S_1$  corresponden al primer conjunto de mediciones (método 1) y los valores  $n_2$ ,  $\bar{x}_2$  y  $S_2$  corresponden al segundo conjunto de mediciones (método 2).

Primeramente se analizan las dispersiones (varianzas) de ambos conjuntos (prueba F). Si no existen diferencias significativas entre las dispersiones  $S_1^2$  y  $S_2^2$ , para el nivel de confianza empleado, se calcula la  $t$  de Student calculada según:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{S_C}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (1.18)$$

donde  $S_C$  representa la desviación estándar combinada que se obtiene a partir de:

$$S_C = \sqrt{\frac{S_1^2 f_1 + S_2^2 f_2}{f_C}} \quad (1.19)$$

y a su vez  $f_C$  son los grados de libertad combinados, o sea los grados de libertad de los dos conjuntos tratados como un todo:

$$f_C = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2 \quad (1.20)$$

Luego se comparan  $t_{calc}$  y  $t(\alpha, f)$ . Si  $t_{calc}$  es mayor rechazamos la hipótesis nula, o sea los dos conjuntos de mediciones no producen resultados coincidentes. Si es  $t_{calc} \leq t(\alpha, f)$  menor aceptamos la hipótesis nula, o sea consideramos que ambos conjuntos de mediciones coinciden para un nivel de confianza  $\alpha$ .

Si existen diferencias significativas entre las dispersiones  $S_1^2$  y  $S_2^2$ , para el nivel de confianza empleado, entonces se calcula el valor de la distribución  $t$  de Student según:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{n_2 S_1^2 + n_1 S_2^2}} \sqrt{n_1 n_2} \quad (1.21)$$

Y se compara con  $t(\alpha)$  calculada como:

$$t(\alpha) = \frac{n_2 S_1^2 t(\alpha, f_1) + n_1 S_2^2 t(\alpha, f_2)}{n_2 S_1^2 + n_1 S_2^2} \quad (1.22)$$

Otra alternativa es comparar  $t_{calc}$  con la  $t$  de Student tabulada para  $f_C$  igual a:

$$f_C = \left\{ \frac{\left( S_1^2 / n_1 + S_2^2 / n_2 \right)^2}{\frac{\left( S_1^2 / n_1 \right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left( S_2^2 / n_2 \right)^2}{n_2 + 1}} \right\} - 2 \quad (1.23)$$

**Caso 3:** Se mide la muestra 1 una sola vez la con el método A y una sola vez con el método B y no se obtiene el mismo resultado. Se repite el proceso para la muestra 2 y nuevamente los resultados obtenidos por el método A y el método B no coinciden. Se repite el proceso para  $n$  muestras.

En este caso no se replica ninguna medición, por lo que se aplica la prueba  $t$  a las diferencias individuales ( $d_i$ ) entre los resultados de cada muestra:

$$t_{calc} = \frac{\bar{d}}{S_d} \sqrt{n} \quad (1.24)$$

donde

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (1.25)$$

con

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (1.26)$$

y para cada muestra:

$$d_i = |x_{iA} - x_{iB}| \quad (1.27)$$

## 1.5 Tablas

### 1.5.1 Valores críticos de la distribución O en función del número de determinaciones y del nivel de confianza

n	Nivel de significancia ( 100%(1- $\alpha$ ) )		
	90%	95%	99%
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568
12	0.376	0.426	0.522
14	0.349	0.396	0.508
16	0.329	0.374	0.463
18	0.263	0.356	0.442
20	0.300	0.342	0.425
25	0.277	0.317	0.393
30	0.260	0.298	0.372

### 1.5.2 Valores críticos de la distribución t de Student

**Valores de la t de Student**

Grados de libertad	Nivel de confianza (%)						
	50	90	95	98	99	99,5	99,9
1	1,000	6,314	12,706	31,821	63,657	127,32	636,619
2	0,816	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	31,598
3	0,765	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	12,924
4	0,741	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	8,610
5	0,727	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	6,869
6	0,718	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,959
7	0,711	1,895	2,365	2,998	3,500	4,029	5,408
8	0,706	1,860	2,306	2,896	3,355	3,832	5,041
9	0,703	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,781
10	0,700	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,587
15	0,691	1,753	2,131	2,602	2,947	3,252	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,646
40	0,681	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,551
60	0,679	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,460
120	0,677	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,373
$\infty$	0,674	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,291

**1.5.3 Valores críticos de la distribución F de Fisher para un nivel de confianza del 95%**

**Valores críticos de  $F = s_1^2/s_2^2$  para un nivel de confianza del 95%**

Grados de libertad de $s_2$	Grados de libertad de $s_1$											$\infty$			
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15		20	30	
2	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,84	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,62	8,53	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,75	5,63	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,50	4,36	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,81	3,67	3,67
7	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,58	3,51	3,44	3,38	3,23	3,23
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,08	2,93	2,93
9	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,86	2,71	2,71
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,84	2,77	2,70	2,54	2,54
11	3,98	3,59	3,36	3,20	3,10	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,57	2,40	2,40
12	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,47	2,30	2,30
13	3,81	3,41	3,18	3,02	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,38	2,21	2,21
14	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,31	2,13	2,13
15	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,25	2,07	2,07
16	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,19	2,01	2,01
17	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,15	1,96	1,96
18	3,56	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,11	1,92	1,92
19	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,07	1,88	1,88
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,04	1,84	1,84
30	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,84	1,62	1,62
$\infty$	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,46	1,00	1,00

## 1.6 Ejercicios

- 1) Estimar la media y la desviación estándar de las siguientes mediciones: 871, 783, 834, 855 y 843u, siendo u las unidades de los valores medidos.
  - a) Diga si el valor 783u debe retenerse o rechazarse como error burdo, para un nivel de confianza del 95%
- 2) La determinación del contenido de hidratos de carbono en una glicoproteína da los siguientes resultados: 12.6, 11.9, 13.0, 12.7 y 12.5g por cada 100g de proteína. Estime el intervalo de confianza del 90%.
- 3) Se compró una muestra de material estándar que contenía 3.19% en peso de azufre. Se quería ensayar un nuevo método analítico para ver si reproducía el valor conocido. Los valores medidos fueron de 3.29, 3.22, 3.30 y 3.23% en peso de S. ¿Concuerda este resultado con el valor conocido para un nivel de confianza del 95%?
- 4) Se determinaron trazas tóxicas de hexaclorohexanos en sedimentos de las costas de Acapulco con dos procedimientos diferentes:

	<b>n</b>	$\bar{x}$ (ppm)	<b>S</b> (ppm)
Método I	6	48.9	4.2
Método II	6	51.1	4.6

¿Son ambos procedimientos equivalentes para un nivel de confianza del 95%?

- 5) El contenido de Ti (% en peso) de cinco muestras diferentes se determinó con dos métodos distintos:

<b>Muestra</b>	<b>Método I</b>	<b>Método II</b>
A	0.0134	0.0135
B	0.0144	0.0156
C	0.0126	0.0137
D	0.0125	0.0137
E	0.0137	0.0136

¿Se obtienen resultados equivalentes por ambos métodos para un nivel de confianza del 95%?

## 2 Formas de expresar la concentración

Una disolución no es más que la mezcla homogénea de dos o más sustancias. La especie mayoritaria se conoce como disolvente y las minoritarias como solutos.

Existen diferentes formas de expresar la concentración de soluciones, entre las más utilizadas se encuentran:

**Molaridad** ( $M$ ), es el número de moles (o la cantidad de sustancia en) de un soluto que hay disueltos en 1  $\ell$  de disolución:

$$M = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{disolución}}} \quad (2.1)$$

y sus unidades son mol/ $\ell$ .

La molaridad también es conocida como concentración formal cuando el soluto es un electrolito fuerte para hacer notar el hecho de que en solución se ha convertido en otras especies (disociación). Este nombre se utiliza del mismo modo que a su “masa molar” se le llama masa fórmula o masa formal.

*Nota.* De hecho se define la formalidad (F) de modo equivalente a la molaridad pero para entes abstractos llamados “fórmulas”, como puede ser el caso de los electrolitos fuertes en solución acuosa. Aunque el valor de la molaridad y la formalidad suelen coincidir, no siempre lo hacen. Siendo estrictos nos debemos referir por ejemplo a la formalidad del NaCl y a la molaridad de sus iones ( $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ).

**Molalidad** ( $m$ ) es el número de moles de un soluto que hay disueltos en 1kg de disolvente:

$$m = \frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{disolvente}}} \quad (2.2)$$

y sus unidades son mol/kg

**Porcentaje en masa** (%m/m) representa el porcentaje en masa de un componente en una mezcla y para una disolución:

$$\% p = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{disolución}}} \times 100 \quad (2.3)$$

**Porcentaje en volumen** (%v/v), es equivalente al anterior pero la proporción se analiza en términos de volúmenes, por lo que normalmente se usa para mezclas de líquidos:

$$\%v = \frac{V_{\text{solute}}}{V_{\text{disolución}}} \times 100 \quad (2.4)$$

**Concentración en partes por millón** ( $C_{ppm}$ ): expresa cuántos gramos de soluto hay disueltos en un millón de gramos de solución:

$$C_{ppm} = \frac{m_{\text{solute}} (\text{g})}{10^6 \text{ g de solución}} \quad (2.5)$$

ó bien:

$$C_{ppm} = \frac{m_{\text{solute}} (\text{g})}{m_{\text{solución}} (\text{g})} \times 10^6 \quad (2.6)$$

**Concentración en partes por billón** ( $C_{ppb}$ ): expresa cuántos gramos de soluto hay disueltos en un billón de gramos de solución:

$$C_{ppb} = \frac{m_{\text{solute}} (\text{g})}{10^9 \text{ g de solución}} \quad (2.7)$$

ó bien

$$C_{ppb} = \frac{m_{\text{solute}} (\text{g})}{m_{\text{solución}} (\text{g})} \times 10^9 \quad (2.8)$$

cabe notar que es un billón anglosajón ( $10^9$ ) y no latino ( $10^{12}$ ). También es necesario aclarar que en muchos textos se utiliza los símbolos ppm y ppb para representar tanto las concentraciones como las unidades correspondientes, a pesar de por definición estas magnitudes son por adimensionales.

Tanto porcentajes como  $C_{ppm}$  y  $C_{ppb}$  pueden estar también definidos relacionando masa de soluto con volumen de solución.

## 2.1 Ejercicios

- 1) Si una muestra de 100mℓ de agua de mar contiene 2.7g de NaCl:
  - a) ¿Cuál será la molaridad de NaCl en dicha muestra?
  - b) Si la misma muestra de agua de mar tiene una concentración de MgCl<sub>2</sub> 0.054M ¿Cuántos gramos de MgCl<sub>2</sub> habrá en 25mℓ?
  
- 2) Hallar la molaridad y la molalidad de una solución de HCl de 37.0% en peso, si su densidad es de 1.19g/mℓ.
  
- 3) ¿Cuántos gramos de sulfato de cobre pentahidratado deben disolverse en un matraz de 500mℓ para preparar una solución 8.00mM de Cu<sup>2+</sup>?
  
- 4) Si tenemos HCl 12.1M ¿Cuántos mℓ se deben diluir a 1ℓ para preparar una solución 0.1M?
  
- 5) La densidad del hidróxido amónico con 28% de amonio es 0.8999g/mℓ. ¿Qué volumen de este reactivo hay que diluir hasta 500mℓ para preparar NH<sub>3</sub> 0.250M?

### 3 Potenciometría

La potenciometría no es más que la medición de la diferencia de potencial existente entre dos o más electrodos –o celda electroquímica (y en un alto porcentaje de las veces, para aplicaciones comunes, la diferencia de potencial se mide cuando la corriente que pasa por los electrodos es igual a cero). El instrumental necesario incluye un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo para medir el esa diferencia de potencial.

Existen tres convenios diferentes para describir los potenciales de electrodo: el de la IUPAC, el europeo, y el americano, en este texto utilizaremos el primero (para detalles en las diferencias entre convenios ver el Anexo A).

#### 3.1 Electrodo de Referencia

Como lo que se mide es una diferencia de potencial entre dos electrodos muchas veces es deseable que el potencial de uno de los electrodos sea conocido, constante en el tiempo e independiente de la composición de la solución que se estudia. A este tipo de electrodos se les conoce como electrodos de referencia. El electrodo de referencia además debe obedecer la ley de Nernst,<sup>1</sup> debe retornar a su potencial original después de haber estado sometido a corrientes pequeñas, y que sus propiedades varíen poco con la temperatura.

<sup>1</sup> Ley de Nernst de la potenciometría: se utiliza para calcular el potencial de equilibrio de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (actividad 1 M, fugacidad = 1 atm, y T = 25°C), y tiene la siguiente forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ox/Rd}^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]^a}{[Rd]^b} \quad \text{para el equilibrio químico } aOx + ne^- \rightleftharpoons bRd$$

donde  $\varepsilon$  es el potencial de equilibrio del electrodo,  $\varepsilon^0$  el potencial estándar del equilibrio electroquímico,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura en escala absoluta,  $n$  el número de moles de electrones que participan en dicho equilibrio y  $F$  la constante de Faraday (96485.3383 Coulomb/ equivalente de carga eléctrica)

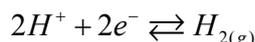
Para T=298.15K (25°C) la ecuación se reduce a:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ox/Rd}^0 + \frac{0.05916V}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Rd]^b} \approx \varepsilon_{Ox/Rd}^0 + \frac{0.06V}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Rd]^b}$$

El electrodo que más comúnmente se toma como referencia para tabular potenciales de electrodo es el electrodo estándar de hidrógeno, que se puede representar por medio de la cadena:



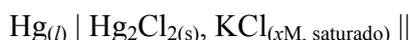
al que por convenio se le asigna el valor arbitrario de 0 V y corresponde al equilibrio electroquímico:



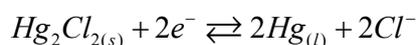
Sin embargo, el electrodo estándar de hidrógeno no se puede construir en la práctica ya que, como muchos sistemas de la termodinámica en estado estándar, son inasequibles experimentalmente. El electrodo de hidrógeno que realmente se utiliza tiene el aspecto del mostrado en la Figura 1 y se conoce como electrodo normal de hidrógeno o electrodo de hidrógeno (si la concentración de ion hidronio no es 1N). Este tipo de electrodos es difícil de construir y mantener ya que se necesita una disolución de un ácido con concentración de iones hidrógeno constante, a través de la cual, y alrededor de un electrodo de platino recubierto electrolíticamente de platino platinado (o negro de platino), hay que burbujear gas hidrógeno muy puro a una presión constante. (Recordar que el hidrógeno es un gas muy inflamable y explosivo).

Los electrodos de referencia más comúnmente utilizados en la práctica son el electrodo de calomel (o de calomelanos ya que el cloruro mercurioso tiene el nombre vulgar de calomel) y el de plata/cloruro de plata.

La cadena que representa al electrodo de calomelanos se representa como:



donde  $x$  representa la molaridad de la solución de cloruro de potasio y el equilibrio presente en el electrodo es:



El potencial de este electrodo varía con la concentración de KCl y por lo tanto ésta debe especificarse al describir el electrodo (Figura1). El electrodo de calomelanos saturado es el más utilizado por su facilidad de preparación y su potencial a 25°C es 0.244V referido al electrodo estándar de hidrógeno. La ecuación de Nernst de este electrodo será:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})}^0 + \frac{0.05916}{2} \log \left( \frac{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})]}{[\text{Hg}(\text{l})][\text{Cl}^-]^2} \right) \quad (3.1)$$

Pero como la actividad de los sólidos y los líquidos insolubles y puros es igual a la unidad:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})}^0 + \frac{0.05916}{2} \log \left( \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right) \quad (3.2)$$

Y aplicando las propiedades de los logaritmos:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})}^0 + \frac{0.05916}{2} \{ \log(1) - 2 \log[\text{Cl}^-] \} \quad (3.3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})}^0 - 0.05916 \log[\text{Cl}^-] \quad (3.4)$$

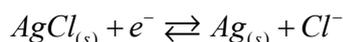
Y como por definición  $p\text{Cl} = -\log[\text{Cl}^-]$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})}^0 + 0.05916 p\text{Cl} \quad (3.5)$$

El electrodo de plata/cloruro de plata es similar y consta de un electrodo de plata sumergido en una solución acuosa de KCl saturada de cloruro de plata, la cadena que representa a este electrodo es:



y el equilibrio que ocurre en el electrodo es:

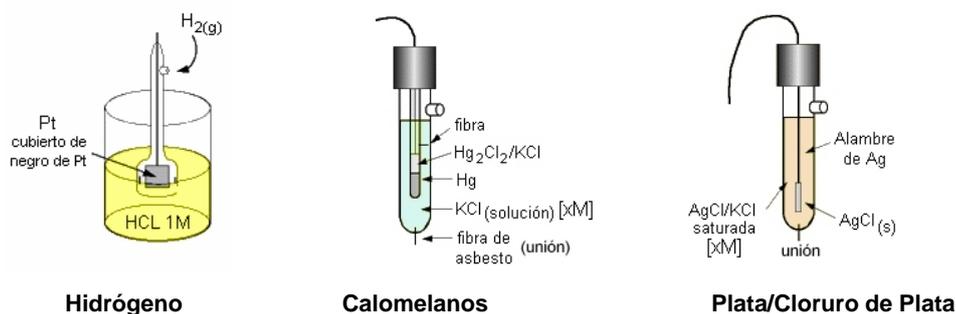


El electrodo de plata/cloruro de plata es el electrodo de referencia más ampliamente comercializado y su potencial a 25°C es 0.222V. Su ecuación de Nernst es:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})}^0 + 0.05916 \log \left( \frac{[\text{AgCl}(\text{s})]}{[\text{Ag}(\text{s})][\text{Cl}^-]} \right) \quad (3.6)$$

La cual puede simplificarse según los mismos pasos detallados anteriormente a:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})}^0 + 0.05916 p\text{Cl} \quad (3.7)$$



**Figura 1.** Electrodos de referencia

En la utilización de los electrodos de referencia tales como los de calomelanos y plata/cloruro de plata, el nivel del líquido interno debe mantenerse siempre por encima del de la disolución de la muestra para impedir la contaminación de la disolución del electrodo y la obstrucción de la unión debido a la reacción de la disolución con los iones plata o mercurio de la disolución interna. La obstrucción de la unión es probablemente la causa más frecuente del comportamiento errático de la celda en las medidas potenciométricas.

Por otra parte si se mantiene el nivel del líquido por encima del de la disolución del analito, es inevitable que se contamine algo la muestra. En la mayoría de los casos, la contaminación es tan pequeña que no tiene trascendencia. Sin embargo, en la determinación de iones tales como cloruro, potasio, plata y mercurio, se deben tomar precauciones para evitar esta fuente de error. Una posibilidad es interponer un segundo puente salino entre el analito y el electrodo de referencia. Este puente debe contener un electrolito que no interfiera, tal como nitrato de potasio o sulfato de sodio. Varios fabricantes de instrumentos ofrecen electrodos de doble unión que presentan este diseño.

### 3.2 Electrodo Indicadores.

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

### 3.2.1 Electrodos Indicadores de Membrana

Existe una gran variedad de electrodos de membrana de vidrio que permiten la determinación rápida y selectiva de numerosos cationes y aniones por medidas potenciométricas directas. Debido a su gran selectividad a menudo se les llama electrodos selectivos de iones. También se les conoce como electrodos de *pIon* debido a que su respuesta se registra generalmente como una función (un operador)  $p = -\log_{10}()$ , por ejemplo:  $pH = -\log[H^+]$ ,  $pCa = -\log[Ca^{2+}]$ ,  $pNO_3 = -\log[NO_3^-]$ , etc.

Los electrodos de membrana selectivos a iones difieren en la composición física o química de la membrana. El mecanismo general por el que son selectivos a un ion particular depende de la naturaleza de la membrana, a diferencia de los electrodos indicadores metálicos para los que el potencial tiene su origen en el establecimiento de un equilibrio electroquímico en la interfase del electrodo. En los electrodos de membrana, por el contrario, el potencial observado es un potencial de unión<sup>2</sup> que se desarrolla en la membrana que separa la disolución del analito de la disolución de referencia.

Las membranas de estos electrodos deben tener ciertas propiedades:

1. Solubilidad mínima: Esta es una propiedad muy importante ya que es necesario garantizar que la estructura de la membrana no se altere durante el análisis. Como las disoluciones del analito son generalmente acuosas, muchas membranas están formadas por moléculas grandes o agregados moleculares insolubles en agua tales como los vidrios de sílice o resinas poliméricas. Los compuestos inorgánicos iónicos de baja solubilidad, tales como los haluros de plata, también se pueden convertir en membranas.
2. Conductividad eléctrica. Una membrana debe presentar algo de conductividad eléctrica aunque sea pequeña. Generalmente, esta conducción se debe a la migración en el interior de la membrana de iones con una sola carga.

---

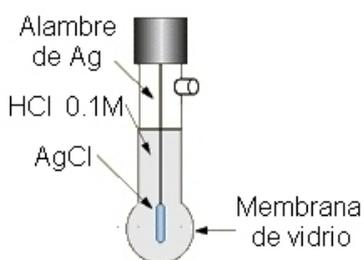
<sup>2</sup> El potencial de unión debe su origen a las diferentes movilidades de aniones y cationes. Si los aniones y cationes de un electrolito tienen diferentes movilidades, se difunden a diferentes velocidades a través de la membrana. Esto produce una separación de carga local a ambos lados de ésta y por tanto una diferencia de potencial. Este potencial depende del tipo, concentración y temperatura del electrolito. Por ejemplo si dos disoluciones de HCl 0.1 y 0.01 M están separadas por una membrana porosa se produce una difusión de iones  $H^+$  y  $Cl^-$  desde la disolución más concentrada hacia la más diluida. Como la movilidad del  $H^+$  es mayor que la del  $Cl^-$ , del lado de la membrana donde se encuentra la menor concentración de HCl aparece un exceso de  $H^+$ , y en el otro queda un exceso de  $Cl^-$ . La diferencia de potencial entre estas dos acumulaciones de carga es el potencial de unión líquida.

3. Reactividad selectiva con el analito. La membrana o alguna de las especies contenida en la matriz de la membrana deben ser capaces de unirse selectivamente con los iones del analito. Existen tres tipos de uniones: por intercambio iónico, por cristalización y por complejación. Los dos primeros son los más comunes.

### 3.2.2 Electrodos de vidrio sensibles al pH

El electrodo de vidrio es un electrodo indicador de membrana selectivo a iones hidrógeno y constituye la pieza fundamental en la medición potenciométrica del pH en la actualidad. Su uso se encuentra ampliamente difundido ya que hasta el momento no se conoce otra técnica tan precisa y sencilla como ésta. El principio del electrodo de vidrio fue descubierto accidentalmente por McInnes y Dole cuando observaron que el vidrio que estaban utilizando en sus investigaciones era sensible a variaciones de pH.<sup>3</sup> Luego de su descubrimiento estudiaron además la influencia de la composición en el comportamiento de dichos electrodos.<sup>4</sup> Su investigación constituye la base de los electrodos empleados actualmente.

El cuerpo de los electrodos de vidrio está formado por un tubo de vidrio (o plástico) no conductor y un bulbo sensible a iones  $H^+$  (membrana). En su interior hay un electrodo de referencia interno que no es sensible a los cambios de pH, por ejemplo Ag/AgCl, y una solución de concentración conocida de iones hidronio y cloruro (Figura 2).



**Figura 2.** Electrodo de vidrio.

<sup>3</sup> D. A. MacInnes, M. Dole, *Ind. and Eng. Chem. (Analytical Edition)* **1929**, 1, 57.

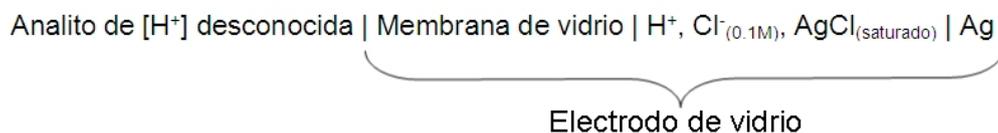
<sup>4</sup> D. A. MacInnes, M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*; **1930**, 52, 29.

<sup>4a</sup> Daniel C. Harris “Análisis Químico Cuantitativo” Sexta Edición. Editorial Reverté S.A. 2007.

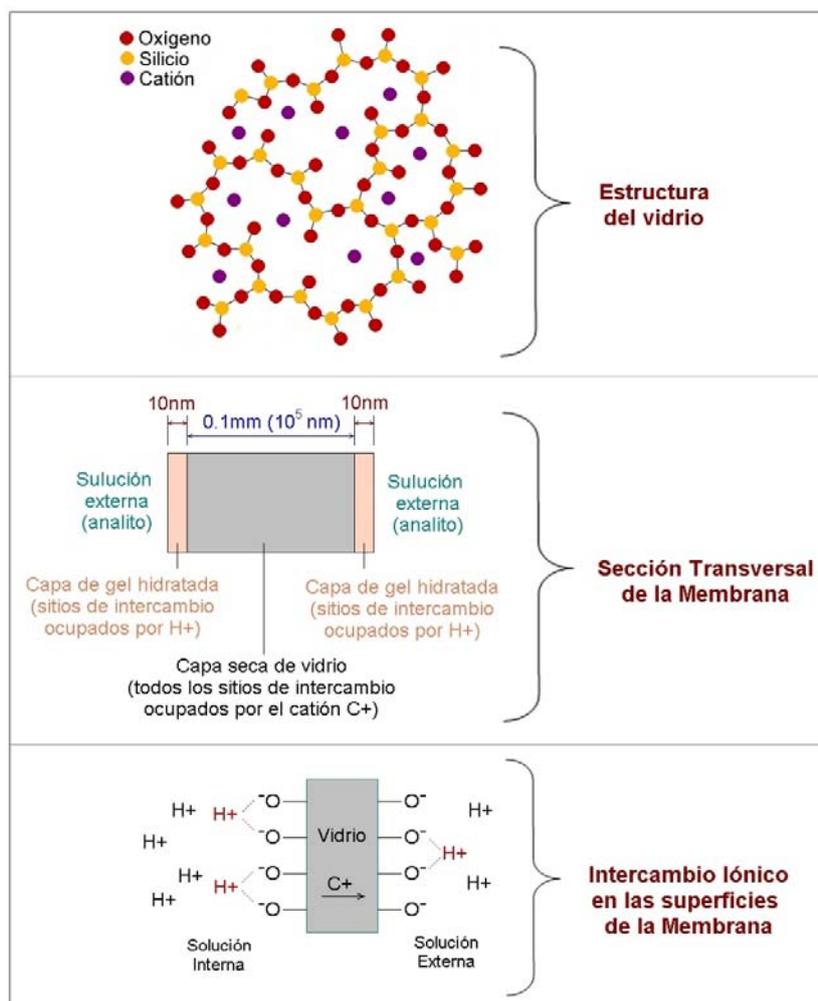
<sup>4b</sup> [http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias\\_quimicas\\_y\\_farmaceuticas/apquim-an-instr-8/](http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/apquim-an-instr-8/) “Apuntes química analítica e instrumental: Electrodos y potenciómetro” Biblioteca electrónica de la Universidad de Chile.

<sup>4c</sup> <http://ull.chemistry.uakron.edu/analytical> (Prof. James K. Hardy)

La representación esquemática de la membrana de vidrio en la Figura 2 sería:



La figura 2 muestra una representación esquemática de la membrana de vidrio. La red de silicato en el vidrio presenta una estructura irregular, donde los átomos de oxígeno cargados negativamente pueden enlazarse con cationes del tamaño adecuado. Los cationes monovalentes pueden moverse lentamente a través de la red de silicatos. Las dos superficies expuestas de la membrana se hidratan en presencia de agua, permitiendo que los cationes presentes en las regiones hidratadas del gel de la membrana difundan, pasando del vidrio a la solución. Al mismo tiempo los iones  $\text{H}^+$  de la solución pueden difundir hacia el interior de la membrana. Este proceso de intercambio de cationes entre la membrana y la solución constituye un equilibrio de intercambio iónico. Un electrodo de vidrio responde selectivamente a cationes  $\text{H}^+$  porque estas especies se enlazan significativamente a la capa de gel.



**Figura 3.** Representación esquemática de una membrana de vidrio.

Los electrodos de vidrio pueden clasificarse de acuerdo a:

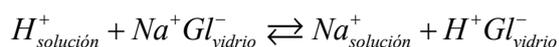
- La composición de su membrana: diferentes tipos de membrana pueden hacer que el electrodo sea más resistente, expandir su intervalo de temperaturas de trabajo o prevenir errores a valores de pH extremos. Existen diferentes tipos de vidrios utilizados en electrodos comerciales, algunos ejemplos son: vidrio para propósito general (varios intervalos de pH y temperaturas hasta  $100^{\circ}C$ ), vidrio azul (pH de 0 a 13 y temperaturas hasta  $110^{\circ}C$ ), vidrio ámbar (pH de 0 a 14, temperaturas hasta  $110^{\circ}C$  y bajo error de sodio)
- Cuerpo: Electrodos con cuerpo de vidrio (resisten altas temperaturas y materiales y solventes altamente corrosivos, pero son mecánicamente frágiles) y electrodos con

cuerpo de Epoxi (son resistentes a los golpes pero no deben ser utilizados a altas temperaturas ni para compuestos inorgánicos).

- Sustancia de relleno: Los electrodos pueden ser recargables (tienen puertos que permiten rellenar la cavidad con la solución de referencia y por tanto son económicos y duraderos) o sellados (prácticamente no necesitan mantenimiento, pero deben ser reemplazados cuando el nivel de la solución de referencia está bajo).

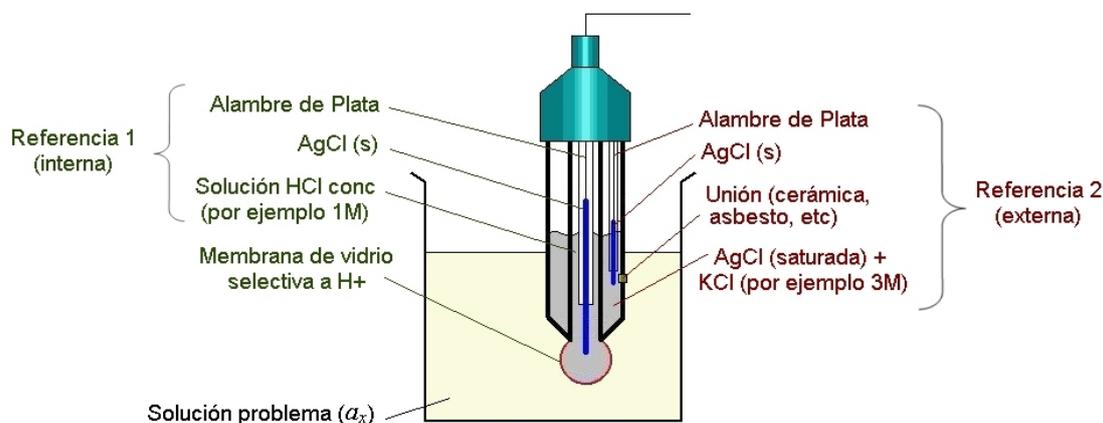
Uno de los materiales que más ampliamente se ha utilizado para la construcción de las membranas es el vidrio Corning 015, que está formado aproximadamente por un 22% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6% de  $\text{CaO}$  y 72% de  $\text{SiO}_2$ . Esta membrana tiene una respuesta específica a los iones hidrógeno hasta un pH aproximadamente 9. A valores superiores el vidrio empieza a dar una cierta respuesta al sodio, al igual que a otros cationes monovalentes, a este error se le conoce como error alcalino o error de sodio y provoca que el pH de la solución se estime en un valor más ácido que el real. A valores de pH muy ácidos, por otra parte ocurre un error equivalente pero de signo contrario, causado por la saturación de la membrana que impide una mayor protonación, dando como resultado una estimación del pH del analito menos ácida que su valor real. El intervalo de valores de pH libre de estos errores depende del electrodo en cuestión y debe ser especificado por el fabricante, por lo que es importante asegurarse antes de escoger el electrodo que el intervalo de valores de pH de interés esté libre de ambos errores o si no es así, para poder cuantificar la magnitud del error sistemático.

El intercambio iónico en la membrana ocurre entre los cationes monovalentes de la red del vidrio y los protones de la disolución. Este proceso implica exclusivamente a los cationes monovalentes ya que los cationes di y trivalentes están demasiado retenidos en la estructura del silicato para poder intercambiarse con los iones de la disolución. En general el equilibrio de intercambio iónico puede entonces escribirse como:



El sistema actual de medición de pH es, por excelencia, el electrodo de combinación o electrodo combinado. Su nombre deriva de la práctica inicial en que el electrodo sensor de  $H^+$  estaba separado del electrodo de referencia; la combinación de ambos en una sola

estructura llevó a su nombre actual. Una representación esquemática de este tipo de electrodos se muestra en la Figura 4.



**Figura 4.** Electrodo combinado de vidrio sensible a  $H^+$

El esquema del electrodo combinado de vidrio sería entonces:



Y la diferencia de potencial de la celda ( $\Delta\epsilon_{celda}$ ) dependerá de las actividades a ambos lados de la membrana de vidrio, de acuerdo con:

$$\Delta\epsilon_{celda} = \epsilon_{AgCl(s)/Ag(s)(referencia2)} - \epsilon_{AgCl(s)/Ag(s)(referencia1)} + \Delta\epsilon_j + \Delta\epsilon_a + \Delta\epsilon_b \quad (3.8)$$

donde  $\Delta\epsilon_j$  es el potencial de unión,  $\Delta\epsilon_a$  el potencial de asimetría<sup>5</sup> y tanto estos dos como los potenciales asociados a los electrodos de referencia deben mantenerse constantes.  $\Delta\epsilon_b$  es justamente la diferencia de potencial que aparece como consecuencia de la diferencia entre las actividades de las soluciones a ambos lados de la membrana, por lo tanto la ecuación anterior puede escribirse de una forma mucho más simplificada si reunimos en uno solo término todos los potenciales que permanecen constantes:

<sup>5</sup> Potencial de asimetría: Si se colocan soluciones idénticas y electrodos de referencia idénticos a ambos lados de la membrana la diferencia de potencial debería ser igual a cero. Sin embargo al realizar este experimento se ha observado un pequeño potencial al que se le llama potencial de asimetría. Éste cambia lentamente con el tiempo. Las causas del potencial de asimetría no son claras, incluyen factores como las diferencias de tensión producidas en las dos superficies del vidrio durante la fabricación de la membrana, el ataque mecánico o químico de la superficie y la contaminación de la superficie externa durante el uso. El efecto del potencial de asimetría sobre una medición del pH se elimina con la calibración frecuente del electrodo con un amortiguador patrón de pH conocido.

$$\Delta \varepsilon_{celda} = cte + \Delta \varepsilon_b \quad (3.9)$$

donde

$$cte = \varepsilon_{AgCl(s)/Ag(s)(referencia2)} - \varepsilon_{AgCl(s)/Ag(s)(referencial)} + \Delta \varepsilon_j + \Delta \varepsilon_a \quad (3.10)$$

Y como la diferencia de potenciales  $\Delta \varepsilon_b$  está relacionada con las actividades del ion hidrógeno a cada lado de la membrana por relaciones del tipo de la de Nernst obtenemos la siguiente relación

$$\Delta \varepsilon_{celda} = cte + 0.05916 \log \frac{a_x}{a_1} \quad (3.11)$$

donde  $a_1$  representa la actividad de la solución de HCl en el electrodo de referencia 1, y como este valor es constante es constante la Eq. 10 se transforma en:

$$\Delta \varepsilon_{celda} = L + 0.05916 \log a_x \quad (3.12)$$

$$\Delta \varepsilon_{celda} = L - 0.05916 \text{ pH} \quad (3.13)$$

donde el pH corresponde al de la solución del analito y  $L$  es una nueva constante dada por:

$$cte = \varepsilon_{AgCl(s)/Ag(s)(referencia2)} - \varepsilon_{AgCl(s)/Ag(s)(referencial)} + \Delta \varepsilon_j + \Delta \varepsilon_a - \log a_1 \quad (3.14)$$

De acuerdo con la Eq. 12 la relación entre el potencial del electrodo de vidrio y el pH del analito es lineal, con una ordenada al origen ( $L$ ) característica de cada electrodo en particular y una pendiente que debe ser negativa y con el valor absoluto de su pendiente igual a  $0.05916V$  a  $25^\circ C$ . Estos valores corresponderían a un electrodo ideal, sin embargo en la práctica los parámetros de la relación pueden variar con el uso del electrodo por lo que se hace necesario calibrarlos con frecuencia.

### Calibración

Como los electrodos de vidrio de pH miden la concentración de  $H^+$  relativa a sus referencias deben ser calibrados periódicamente para asegurar la precisión. Para esto se usan soluciones amortiguadoras o *buffers* de calibración; esto es, soluciones de pH constante estandarizadas contra una referencia de pH, certificada por un organismo competente (por ejemplo, el National Institute of Standard Technology de los Estados Unidos de América, NIST por sus siglas en inglés), cuyas soluciones permiten calibrar equipos de medición con una resolución de hasta 0.001 unidades de pH. Aunque por la linealidad del sistema la calibración contra un punto de referencia sería suficiente, 2 ó más

puntos aseguran también resultados confiables. Los *buffers* estándar que se utilicen deben escogerse con valores de pH en el entorno de los que se quieren determinar.

#### Precauciones en el manejo de electrodos de vidrio

- La medición se afecta cuando la superficie de la membrana de vidrio está sucia con grasa o material orgánico insoluble en agua, que le impide hacer contacto con la muestra, por lo anterior se recomienda la limpieza escrupulosa de los electrodos.
- Los electrodos deben ser enjuagados con agua destilada entre muestras.
- No hay que secarlos luego con un paño pues podríamos cargarlo electrostáticamente. Se recomienda apoyar suavemente un papel, sin pelusas, para remover el exceso de agua.
- El electrodo debe ser mantenido húmedo siempre. Se recomienda que se lo guarde en una solución de 4 M KCl; o en un buffer de solución de pH 4 ó 7. No debe guardarse el electrodo en agua destilada pues esto causaría que los iones se “escurrieran” por el bulbo de vidrio, y con el tiempo el electrodo funcionaría en forma incorrecta.

## 4 Sustancias patrones para estandarización de ácidos y bases

En química analítica un estándar es una preparación que contiene una concentración conocida de un elemento o sustancia específica.

### 4.1 Patrón primario

Un patrón primario también llamado estándar primario es una sustancia utilizada en química como referencia al momento de hacer una valoración o estandarización. Usualmente son sólidos que cumplen con las siguientes características:

1. **Tienen composición conocida.** Es decir, se ha de conocer la proporción exacta de los elementos que lo componen –esto es, ser un compuesto de estequiometría bien conocida– lo cual servirá para hacer los cálculos estequiométricos respectivos.
2. **Deben tener elevada pureza.** Para una correcta estandarización se debe utilizar un patrón que tenga la mínima cantidad de impurezas que puedan interferir con la titulación.
3. **Debe ser estable a temperatura ambiente.** No se pueden utilizar sustancias que cambien su composición o estructura por efectos de temperaturas que difieran ligeramente con la temperatura ambiente ya que ese hecho introduciría un error en las mediciones.
4. **Debe ser posible su secado en estufa.** Además de los cambios a temperatura ambiente, también debe soportar temperaturas mayores para que sea posible su secado. Normalmente debe ser estable a temperaturas mayores que la del punto de ebullición del agua.
5. **No debe absorber gases.** Ya que este hecho generaría posibles errores por interferentes así como también degeneración del patrón.
6. **Debe reaccionar rápida y estequiométricamente con el titulante.** De esta manera se puede visualizar con mayor exactitud el punto final de las titulaciones por

volumetría y entonces se puede realizar los cálculos respectivos también de manera más exacta y con menor incertidumbre.

7. **Debe tener una masa molar grande.** Ya que este hecho reduce considerablemente el error de la pesada del patrón.

## 4.2 Patrón secundario

El patrón secundario también es llamado estándar secundario y en el caso de una titulación suele ser titulante o valorante. Su nombre se debe a que en la mayoría de los casos se necesita del patrón primario para conocer su concentración exacta.

El patrón secundario debe poseer las siguientes características:

1. **Debe ser estable mientras se efectúa el análisis**
2. **Debe reaccionar rápidamente con el analito**
3. **La reacción entre el valorante y el patrón primario debe ser completa o cuantitativa**, y así también debe ser la reacción entre el valorante y el analito.
4. **La reacción con el analito debe ser selectiva** o debe existir un método para eliminar otras sustancias de la muestra que también pudieran reaccionar con el valorante.

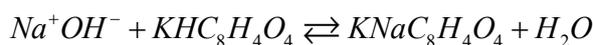
## 4.3 Ejemplos de Patrones primarios:

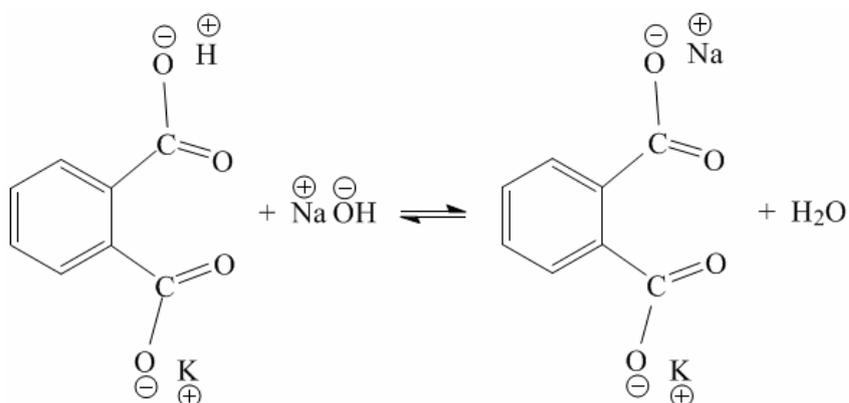
### 4.3.1 -Para estandarizar bases:

Ftalato ácido de potasio,  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  o KHP (MM=204.221g/mol)

El producto comercial se seca primero a 105°C.

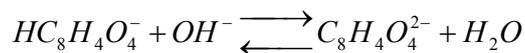
Ecuación estequiométrica:





en donde la reacción de titulación o valoración puede escribirse también, en forma más realista, sin los iones espectadores.

reacción de valoración:



Otros patrones para estandarizar bases son:

◇ Sal doble de ácido sulfosalicílico,  $\text{KHC}_7\text{H}_4\text{SO}_6 \cdot \text{K}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_6$   
(MM=550.64g/mol)

◇ Ácido benzoico,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (MM=122.12g/mol)

◇ Ácido sulfanílico,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  (MM=173.19g/mol)

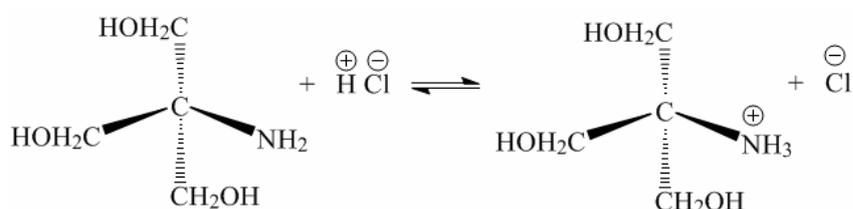
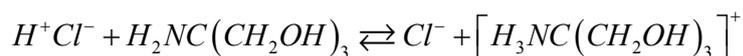
◇ Ácido sulfámico,  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (MM=173.19g/mol)

◇ Ácido oxálico,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  (MM=90.03g/mol)

### 4.3.2 -Para estandarizar ácidos:

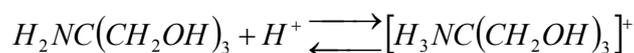
tris(hidroximetil)aminometano o TRIS (MM=121.135g/mol)

Ecuación estequiométrica:



o también, omitiendo la escritura del ion cloruro, se describe mejor el proceso real desde el punto de vista termodinámico.

reacción de valoración:



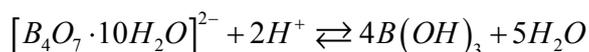
Otros patrones para estandarizar ácidos son:

- ◆ Carbonato de sodio,  $Na_2CO_3$  (MM=105.99g/mol)

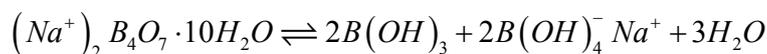


- ◆ Bórax,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (MM=381.37g/mol)

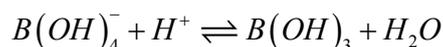
Ecuación estequiométrica:



El bórax puede considerarse una mezcla de ácido bórico y borato de sodio:

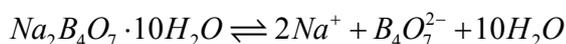


Por cada mol de bórax dos moles de borato reaccionan con el ion hidronio



Una mejor descripción de lo que le ocurre al bórax en solución acuosa, antes de iniciar la valoración es:

disociación de la sal como electrolito fuerte:



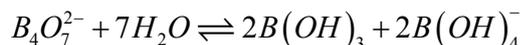
inicio C -

después de

la disociación ~0 2C C -

DDisoc

desagregación del ion tetraborato en solución acuosa:



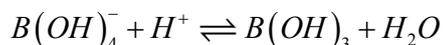
DDisoc C -

después de la

desagregación

DDesag ~0 - 2C 2C

Por lo tanto, ahora es fácil proponer que si se valora una solución de bórax, de concentración molar C, con un ácido fuerte la reacción de valoración podría representarse como:



Con estado inicial

DDesag            2C                            2C

## 5 El gráfico de Gordus y las condiciones de equilibrio de una solución acuosa de un ácido monoprótico de concentración analítica molar $C_0$

Para soluciones acuosas de ácidos o bases es de particular importancia el desarrollo de reacciones de transferencia de protones, mediante procesos que se conocen como ácido-base, de acuerdo a la definición de Brønsted. En estos sistemas el solvente mismo (agua) presenta un proceso de equilibrio químico, conocido como autoprotólisis y que puede representarse como:



Este equilibrio de autoprotólisis define una escala de pH para el agua, cuya definición más simple es:

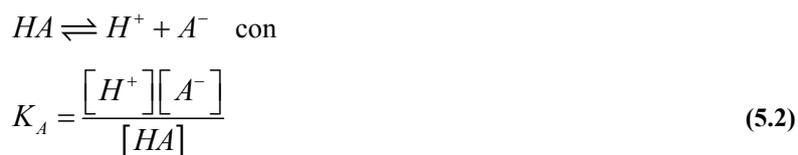
$$-2.0 \leq pH \equiv -\log[H^+] \leq 15.6$$

aunque para fines prácticos muchas veces se considera que los límites de esta escala en agua se encuentran comprendidos entre 0.0 y 14.0

### Condiciones de equilibrio termodinámico de una solución acuosa de un ácido monoprótico

De modo que cuando además de agua tenemos en el sistema una especie capaz de donar o recibir protones, aparece un segundo equilibrio correspondiente a la disociación (acidez) de la especie en cuestión:

Equilibrio de Disociación o Acidez:



En el caso de un ácido monoprotónico de concentración molar inicial  $C_0$  y si la solución fuera diluida; para conocer el estado de equilibrio del sistema a temperatura y presión constantes, es necesario estimar los valores de cuatro concentraciones molares (a saber, de las especies  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HA$  y  $A^-$ ). Gibbs demostró que la solución existe y es única, planteando para ello un conjunto de cuatro ecuaciones linealmente independientes.

En los libros de Química es frecuente utilizar las constantes de equilibrio correspondientes (5.1) y (5.2), la ecuación de balance de cantidad de sustancia para el componente A:

$$[HA] + [A^-] = \text{Concentración molar total inicial} = C_0 \quad (5.3)$$

y la ecuación de electroneutralidad:

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (5.4)$$

La solución de estas cuatro ecuaciones simultáneas lleva a plantear y resolver la raíz con significado físico para la ecuación cúbica<sup>6</sup>

$$[H^+]^3 + K_A [H^+]^2 - (K_A C_0 + K_W) [H^+] - K_A K_W = 0 \quad (5.5)$$

Observando la ecuación (5.5) no es trivial visualizar las aproximaciones correspondientes a los casos límite y sus diferentes intervalos de validez. Sin embargo, Gordus<sup>7</sup> propuso una representación gráfica que permite establecer estos dominios fácilmente. Para la construcción de esta gráfica se tienen en cuenta cuatro aproximaciones posibles que pueden aplicarse y que simplifican el tratamiento de estos sistemas:

- Aproximación de equilibrio de acidez** (*El equilibrio del agua puede despreciarse*). Si la concentración analítica de HA es grande, el equilibrio de acidez será el que más contribuya a las condiciones de equilibrio del sistema.
- Aproximación de autoprotólisis** (*Sólo es necesario considerar el equilibrio del agua*). Si la concentración analítica del ácido monoprotónico HA ( $C_0$ ) es pequeña, la autoprotólisis sería la interacción química más importante en el sistema, en cuyo caso el pH de la solución sería prácticamente igual a 7.0
- Aproximación de ácido débil** (*El porcentaje de disociación de HA es cuando más del 1%, u otro valor definido de acuerdo a la precisión deseada y en general no mayor al 10%*). Si  $(K_A/C_0)$  tiene un valor pequeño, lo que para soluciones acuosas de un mismo ácido

<sup>6</sup> Cabe notar que en el caso de un ácido de Brønsted diprotónico del tipo  $H_2A$  el polinomio resultante sería de cuarto grado y en general para un ácido poliprotónico del tipo  $H_nA$  el polinomio sería de grado  $(n+2)$ .

<sup>7</sup> (a) A. A. Gordus, "Chemical Principles Revisited", *J. Chem. Ed.* **1991**, 68, 397. (b) A. A. Gordus, "Química Analítica", Serie Schaum. (McGraw-Hill, Bogotá, 1987). Capítulo 5.

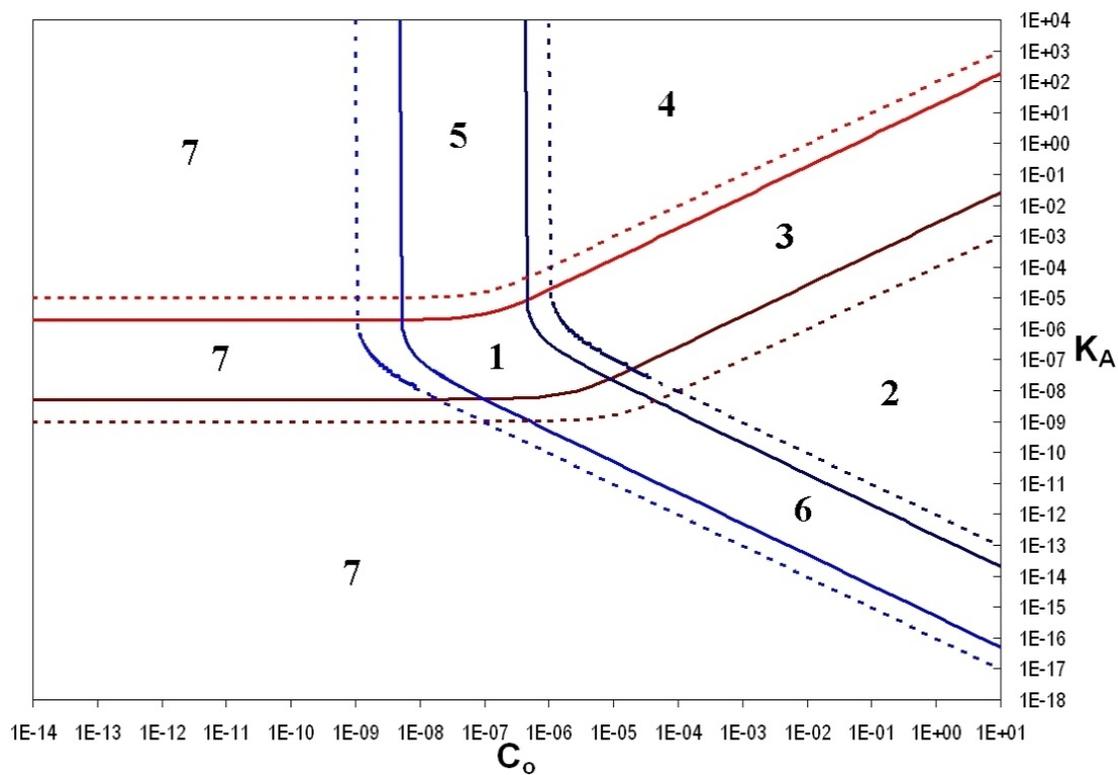
involucra concentraciones analíticas grandes, HA se disocia poco y se dice que es un ácido débil o estable.

- d) **Aproximación de ácido fuerte** (El porcentaje de disociación de HA es al menos del 99%, u otro valor definido de acuerdo a la precisión deseada y en general no menor al 90%). Si  $(K_A/C_0)$  tiene un valor grande, lo que para soluciones acuosas de un mismo ácido involucra concentraciones analíticas pequeñas (pero no tan pequeñas todavía como para considerar la autoprotólisis) HA se disocia mucho y se dice que es un ácido fuerte o inestable.

Cada una de estas aproximaciones o casos límite se corresponde con una región del gráfico de Gordus (Figura 5). Las aproximaciones válidas en cada región, con las correspondientes ecuaciones simplificadas se reportan en la tabla I. Para más detalles ver Anexo B.

**Tabla I.** Ecuaciones y aproximaciones correspondientes a cada región del gráfico de Gordus.

Región	Aproximaciones	Ecuación
1	Ninguna	$[H^+]^3 + K_A [H^+]^2 - (K_A C_0 + K_W) [H^+] - K_A K_W = 0$
2	a, b	$[H^+] = \sqrt{K_A C_0}$
3	a	$[H^+]^2 + K_A [H^+] - K_A C_0 = 0$
4	a, d	$[H^+] = C_0$
5	d	$[H^+]^2 + C_0 [H^+] - K_W = 0$
6	c	$[H^+] = \sqrt{K_A C_0 + K_W}$
7	b	$[H^+] = \sqrt{K_W} = 10^{-7} M$



**Figura 5.** —Aproximación de equilibrio de acidez —Aproximación de autoprotólisis  
 —Aproximación de ácido débil —Aproximación de ácido fuerte. Las líneas continuas corresponden a 5% de error máximo en los cálculos de concentraciones e equilibrio y las discontinuas al 1% de dicho error.

## 6 Actividades Experimentales

### 6.1 Tratamiento Estadístico de Mediciones y Calibración de Material Volumétrico de Vidrio.

#### Objetivos:

- Adquirir destrezas básicas relacionadas con la calibración del material de trabajo.
- Comprender el concepto de calibración y su importancia.
- Encontrar la incertidumbre del material volumétrico del laboratorio y de las mediciones.

#### Introducción

Todos los instrumentos de medición tienen algún tipo de escala para medir cantidades. Los fabricantes en general certifican ciertos límites de tolerancia con respecto a la cantidad verdadera. Por ejemplo una pipeta aforada tipo A de 10mℓ está certificada para verter  $(10.00 \pm 0.002)\text{m}\ell$  si se usa adecuadamente.

La calibración es el proceso de determinar la cantidad real que corresponde a la cantidad indicada en la escala del instrumento.

En el caso de los instrumentos volumétricos de vidrio, este material se expande o se contrae según las condiciones de la temperatura a las que se realiza el experimento. Si sometemos el material de vidrio a temperaturas muy elevadas las moléculas del vidrio se expanden, mientras que si lo sometemos a muy bajas temperaturas las moléculas del vidrio se contraen, descalibrando de esta manera el material de vidrio. Es por eso que se debe trabajar a temperaturas relativas a la cual fue hecho el material, por lo que algunas piezas de vidrio vienen marcadas a la temperatura que se deben utilizar.

Cuando se quiere la máxima exactitud en un determinado análisis debemos empezar por el procedimiento de calibración de estos instrumentos de medida. La calibración suele hacerse midiendo el agua vertida por el recipiente o contenida en él, también se puede utilizar la densidad de ese líquido para convertir la masa en volumen o con un factor de corrección que veremos más adelante, tomando en cuenta que el líquido usado sea agua destilada, la cual se expande 0.02% por grado Celsius en la vecindad de los 20°C.

## Material

Pipeta aforada de 10 mL  
Bureta de 25ml  
Fracos  
Balanza  
Termómetro

## Procedimiento

### I.- Calibración de una pipeta aforada de 10mℓ

Debe determinarse la masa de un frasco vacío ( $m_i$ ), luego transferir el volumen de agua total a temperatura ambiente de la pipeta volumétrica a calibrar (10mℓ) al frasco y volver a pesar el frasco con el volumen transferido ( $m_f$ ). Calcular la masa de agua transferida por diferencia de masa ( $m_a = m_f - m_i$ ). Calcular el volumen de agua con ayuda de la Tabla 1, luego de medir la temperatura real del agua, y determinar el volumen corregido a 20°C. Realizar al menos cuatro repeticiones. Determinar si la pipeta está correctamente calibrada. Utilizar en todos los casos un nivel de confianza del 95% para el análisis estadístico.

Temperatura (°C)					
<i>n</i>	<i>m<sub>f</sub></i> (g)	<i>m<sub>i</sub></i> (g)	<i>m<sub>a</sub> ± Δ<i>m<sub>a</sub></i></i> (g)	<i>V'<sub>a</sub> ± Δ<i>V'<sub>a</sub></i></i> (a T°C) (mℓ)	<i>V<sub>a</sub> ± Δ<i>V<sub>a</sub></i></i> corregido a 20°C (mℓ)
1					
2					
3					
4					
<b>Media</b>					
<b>Desviación estándar</b>					
<b>Intervalo de confianza</b>					

## II.- Comparación de dos métodos diferentes para determinar la masa de agua correspondiente a 10mℓ de esta sustancia a temperatura ambiente.

Se utilizarán los datos del inciso a como uno de los juegos de datos el otro se obtendrá de forma similar pero utilizando una bureta graduada. El volumen a medir será el mismo (10mℓ). Determinar si ambos métodos son equivalentes para un nivel de confianza del 95%. ¿Cuál de los instrumentos utilizados será el más conveniente para medir 10mℓ? ¿Por qué?

Temperatura (°C)					
<i>n</i>	<i>m<sub>f</sub></i> (g)	<i>m<sub>i</sub></i> (g)	<i>m<sub>a</sub></i> ± Δ <i>m<sub>a</sub></i> (g)	<i>V'<sub>a</sub></i> ± Δ <i>V'<sub>a</sub></i> (a T°C) (mℓ)	<i>V<sub>a</sub></i> ± Δ <i>V<sub>a</sub></i> corregido a 20°C (mℓ)
1					
2					
3					
4					
<b>Media</b>					
<b>Desviación estándar</b>					
<b>Intervalo de confianza</b>					

**Tabla 1.**

T (°C)	Densidad (g/mℓ)	Volumen de 1g de agua (mℓ)	
		Para T	Corregido a 20°C
10	0.9997026	1.0013	1.0016
11	0.9996084	1.0014	1.0016
12	0.9995004	1.0015	1.0017
13	0.9993801	1.0016	1.0018
14	0.9992474	1.0018	1.0019
15	0.9991026	1.0019	1.0020
16	0.9989460	1.0021	1.0022
17	0.9987779	1.0022	1.0023
18	0.9985986	1.0024	1.0025
19	0.9984082	1.0026	1.0026
20	0.9982071	1.0028	1.0028
21	0.9979955	1.0030	1.0030
22	0.9977735	1.0033	1.0032
23	0.9975415	1.0035	1.0034
24	0.9972995	1.0037	1.0036
25	0.9970479	1.0040	1.0037
26	0.9967867	1.0043	1.0041
27	0.9965162	1.0045	1.0043
28	0.9962365	1.0048	1.0046
29	0.9959478	1.0051	1.0048
30	0.9956502	1.0054	1.0052

**Bibliografía:**

-Daniel C. Harris “Análisis Químico Cuantitativo” Sexta Edición. Editorial Reverté S.A. 2007.

## 6.2 Preparación de Soluciones de Concentración Deseada

### Objetivos:

- Recordar las diferentes formas de expresar las concentraciones de una solución
- Familiarizarse con la preparación de soluciones de concentración deseada.
- Reconocer las diferencias en la preparación de soluciones dependiendo de las características específicas de las diferentes sustancias.

### Procedimiento:

1) Preparación de 250mℓ de HCl 0.8M a partir de una solución 36.5% en peso de HCl, con densidad 1.185g/mℓ. Rotular y guardar para la siguiente actividad experimental.

2) A partir de la solución anterior preparar 100mℓ de solución HCl 0.08M (por triplicado). Rotular y guardar para la siguiente actividad experimental.

a) A partir de la solución anterior preparar 100mℓ de solución HCl 0.008M (por triplicado). Rotular y guardar para la siguiente actividad experimental.

b) A partir de la solución anterior preparar 100mℓ de solución HCl 0.0008M (por triplicado). Rotular y guardar para la siguiente actividad experimental.

3) Preparar una solución de NaOH de concentración aproximada de 50% en peso a partir de perlas de 98.2% de NaOH. Rotular y guardar para la siguiente actividad experimental.

### Materiales

(A completar por los estudiantes)

### Bibliografía:

-Daniel C. Harris “Análisis Químico Cuantitativo” Sexta Edición. Editorial Reverté S.A. 2007.

### 6.3 Determinación Potenciométrica de pH

#### Conocimientos previos necesarios:

1. ¿Qué es el pH?
2. ¿Cuáles son las razones de la importancia que se ha dedicado a medir el pH?
3. ¿Qué técnicas experimentales se conocen para estimar el pH de una solución?
4. ¿Cómo funciona un electrodo de membrana de vidrio selectivo al ion  $H^+$ ?
5. ¿Cuáles son las ventajas que representa su uso?
6. ¿Cuáles son las desventajas que representa su uso?
7. ¿De qué sirve conocer la exactitud y precisión de una medida analítica?
8. ¿Cómo se evalúan ambas características estadísticamente?
9. ¿Qué es la Prueba t (de Student) y para qué sirve?
10. ¿Qué es la Prueba Q y para qué sirve?
11. ¿Qué es la Prueba F y para qué sirve?

#### Objetivos:

- Aprender a usar correctamente el electrodo de membrana de vidrio y el potenciómetro para medir pH de diferentes soluciones.
- Recordar las pruebas estadísticas de significancia para comparar errores aleatorios y sistemáticos.

#### Sustancias a utilizar:

- Soluciones de ácido clorhídrico de diferente concentración preparadas en la actividad anterior.
- Solución de hidróxido de sodio preparada en la actividad anterior
- Buffer (Amortiguador) pH = 4 para calibrar el electrodo de vidrio
- Buffer (Amortiguador) pH = 7 para calibrar el electrodo de vidrio
- Buffer (Amortiguador) pH = 10 para calibrar el electrodo de vidrio

## Procedimiento

- Preparar una solución de NaOH de concentración aproximada 0.0016M a partir de la solución al 50% preparada en la actividad anterior.
- Calibrar el electrodo de vidrio con la solución buffer de pH = 10.
- Medir y registrar el pH de la solución de hidróxido de sodio (cinco repeticiones).
- Volver a calibrar el electrodo de vidrio con la solución buffer de pH = 4.
- Medir y registrar el pH de las soluciones de ácido clorhídrico de diferentes concentraciones (cinco repeticiones para cada concentración).

## Aspectos importantes a tener en cuenta en la elaboración del informe de trabajo:

- Calcule el promedio de las 5 mediciones de cada muestra medida.
- Use las pruebas t y F para evaluar los resultados experimentales y compararlo con el pH teórico de cada solución.
- Expresa los resultados obtenidos teniendo en cuenta los intervalos de confianza correspondientes.
- Discuta las diferencias entre el pH teórico y el pH experimental registrado (promedio obtenido).

## 6.4 Estandarización de titulantes para valoraciones ácido-base.

### 6.4.1 Parte 1: Estandarización de un titulante ácido.

#### Conocimientos previos necesarios:

1. ¿Qué significa “estandarización”?
2. ¿Qué es un “estándar primario”?
3. ¿Qué es un “estándar secundario”?
4. ¿Qué estándares se usan comúnmente para titulaciones ácido-base?
5. ¿Qué es y para qué sirve un indicador?
6. ¿Cuál es el principio de funcionamiento de los indicadores para titulaciones ácido-base?

#### Objetivos:

- Conocer la importancia de estandarizar un titulante en valoraciones ácido-base
- Aprender el procedimiento experimental para estandarizar un titulante en valoraciones ácido-base
- Conocer la importancia del bórax para estandarizar ácidos de Brønsted y en particular al ácido clorhídrico

#### Sustancias a utilizar:

- Soluciones de ácido clorhídrico preparadas en la actividad anterior
- Bórax
- Verde de Bromocresol

#### Materiales:

1 vaso de precipitados de 25mℓ

4 matraces Erlenmeyer de 50 mℓ

4 vasos de precipitados de 50 mL

1 buretas de 25 mL

1 pipeta volumétrica de 20 mL

1 soporte universal

1 pinzas para bureta

1 espátula

1 propipeta

1 piseta con agua destilada

1 plancha de agitación

1 agitador magnético

1 potenciómetro

1 electrodo combinado de vidrio

### ***Procedimiento:***

#### *Por titulación con indicador:*

1. En un vaso de precipitados de 25 mL limpio y seco, pesar aproximadamente 3.50g de bórax, poner en un desecador y dejarlo ahí por al menos 30 min y hasta que se vaya a utilizar.
2. Pesar cuatro muestras de aproximadamente 0.38g de bórax en sendos matraces erlenmeyer de 50 mL cada uno.
3. Agregar 20 mL de agua destilada a cada uno; disolver por completo.
4. Agregar 5 gotas de indicador verde de bromocresol (o hasta que se observe un ligero color azul persistente) a cada erlenmeyer.

5. Llenar una bureta con la solución de HCl a estandarizar ( $\sim 0.8M$ ). NOTA: Hacer una estimación aproximada del volumen de HCl necesario para escoger una bureta de capacidad adecuada.
6. Titular cada solución de bórax con el ácido clorhídrico preparado con anterioridad.
7. Registrar el punto final (punto donde se note un cambio de color del indicador y éste sea persistente).
8. -Reservar la solución restante de HCl para la siguiente actividad experimental.

*Por titulación potenciométrica:*

Pesar cuatro muestras de aproximadamente 0.38g de bórax en sendos vasos de precipitado de 50 ml cada uno.

1. Agregar 20 ml de agua destilada a cada uno; disolver por completo.
2. Colocar el vaso de precipitado sobre una plancha de agitación y agregar un agitador magnético
3. Colocar dentro un electrodo de vidrio previamente calibrado.
9. Llenar una bureta con la solución de HCl a estandarizar ( $\sim 0.8M$ ).
4. Titular cada solución de bórax con el ácido clorhídrico y tabular el pH registrado por el electrodo por cada adición de ácido. ¡IMPORTANTE! Pregunte a su asesor la mejor forma de distribuir los volúmenes a agregar durante la titulación. Es conveniente ir construyendo una gráfica pH vs volumen agregado durante la titulación para poder visualizar la forma aproximada de la curva.

**Aspectos importantes a tener en cuenta en la elaboración del informe de trabajo:**

- Investigue por qué el bórax funciona como estándar del ácido clorhídrico.
- Investigue la reacción de titulación del bórax y el HCl .
- Determine mediante cálculos la concentración teórica de cada una de las soluciones estandarizadas.

- Aplique la prueba t para determinar si existen diferencias significativas entre la concentración teórica y las concentraciones encontradas experimentalmente.
- Explique cualitativamente la forma obtenida para las curvas potenciométricas y si ya es posible también cuantitativamente.
- Compare los resultados obtenidos por titulación con indicador y por titulación potenciométrica.
- Compare además con la concentración obtenida en la actividad anterior a partir del pH de la solución.

#### 6.4.2 Parte 2: Estandarización de un titulante básico.

##### **Objetivos:**

- Conocer la importancia de estandarizar un titulante en valoraciones ácido-base
- Aprender el procedimiento experimental para estandarizar un titulante en valoraciones ácido-base
- Conocer la importancia del ftalato ácido de potasio (KHP) para estandarizar bases de Brønsted y en particular al hidróxido de sodio.

##### **Sustancias a utilizar:**

- Solución de NaOH al 50% preparada en la actividad anterior
- Ftalato ácido de potasio
- Fenolftaleína

##### **Materiales**

1 Horno

1 Desecador

1 vaso de precipitados de 25mℓ

4 matraces erlenmeyer de 50 mL

4 vasos de precipitado de 50 mL

1 buretas de 25 mL

1 pipeta volumétrica de 20 mL

1 soporte universal

1 pinzas para bureta

1 espátula

1 propipeta

1 piseta con agua destilada

1 plancha de agitación

1 agitador magnético

1 potenciómetro

1 electrodo de vidrio

***Procedimiento:***

- En un vaso de precipitados de 25 mL pesar aproximadamente 1.2g de ftalato ácido de potasio.
- Calentar en un horno a 105°C por 30 minutos.
- Dejar enfriar dentro de un desecador y mantenerlo allí *Preparación de la disolución de NaOH*

-Preparar 100 mL de una solución de NaOH de concentración aproximada 0.16 M a partir de la solución 50% en peso preparada en la actividad anterior (considere que la densidad de la solución concentrada es de 1.53g/mL,<sup>8</sup> aproximadamente).

*Estandarización por titulación con indicador:*

1. Pesar cuatro muestras de aproximadamente 0.1g de ftalato ácido de potasio en sendos matraces erlenmeyer de 50 ml cada uno.
2. Agregar 20 ml de agua destilada a cada uno; disolver por completo.
3. Agregar 5 gotas de indicador Fenolftaleína a cada erlenmeyer.
4. Llenar una bureta con la solución de NaOH a estandarizar. NOTA: Hacer una estimación aproximada del volumen de NaOH necesario para escoger una bureta de capacidad adecuada.
5. Titular cada solución de ftalato ácido de potasio con la solución de NaOH.
6. Registrar el punto final (punto donde se note un cambio de color del indicador y este sea persistente).
7. -Reservar la solución restante de NaOH para la siguiente actividad experimental.

*Por titulación potenciométrica:*

2. Pesar cuatro muestras de aproximadamente 0.1g de ftalato ácido de potasio en sendos vasos de precipitado de 50 ml cada uno.
3. Agregar 20 ml de agua destilada a cada uno; disolver por completo.
4. Colocar el vaso de precipitado sobre una plancha de agitación y agregar un agitador magnético
8. Llenar una bureta con la solución de NaOH a estandarizar.

---

<sup>8</sup> Catalog 2007, ACME Analytical Solutions Inc.

5. Colocar dentro un electrodo de vidrio previamente calibrado.
6. Titular y tabular el pH registrado por el electrodo por cada adición de ácido. ¡IMPORTANTE! Pregunte a su asesor la mejor forma de distribuir los volúmenes a agregar durante la titulación. Es conveniente ir construyendo una gráfica pH vs Volumen agregado durante la titulación para poder visualizar la forma aproximada de la curva.

### **Aspectos importantes a tener en cuenta en la elaboración del informe de trabajo:**

- Investigue por qué el ftalato ácido de potasio funciona como estándar del hidróxido de sodio.
- Investigue la reacción de titulación del ftalato con el NaOH
- Determine mediante cálculos la concentración teórica de cada una de las soluciones estandarizadas.
- Aplique la prueba t para determinar si existen diferencias significativas entre la concentración teórica y las concentraciones encontradas experimentalmente.
- Explique cualitativamente la forma obtenida para las curvas potenciométricas y si ya es posible también cuantitativamente.
- Compare los resultados obtenidos por titulación con indicador y por titulación potenciométrica.
- Compare además con la concentración obtenida en la actividad anterior a partir del pH de la solución.

## 6.5 *Relaciones funcionales entre el pH y la concentración inicial de diferentes sustancias.*

### OBJETIVO POSIBLE

El objetivo de la presente actividad experimental es verificar experimentalmente alguna(s) de las relaciones funcionales entre el pH de soluciones de un ácido monoprótico (o monobase) con su concentración molar inicial, así como explicar la relación obtenida mediante modelos de equilibrio químico. Que el estudiante sea capaz de elaborar la guía metodológica para la actividad experimental.

### CONOCIMIENTOS PREVIOS

Definición de pH

Esquema reaccional ácido-base de Brønsted

$K_A/C_0$  y  $K_B/C_0$  como criterios de fuerza ácida y fuerza básica, respectivamente

Ley de acción de masas

Equilibrio químico en sistemas monorreaccionantes

Ley de Hess

Mediciones de pH en soluciones acuosas

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El problema que se plantea en la presente actividad involucra el análisis de la importancia relativa de los equilibrios químicos, representados por las ecuaciones (1) y (4) o (5), como función de los valores de  $pK_A$  ( $pK_B$  en su caso),  $pK_w$  y la concentración molar inicial de las sustancias estudiadas.

### EXPERIMENTACIÓN POSIBLE

Se propone que, después de seleccionar la(s) sustancia(s) que se estudiarán experimentalmente, se realicen mediciones de pH de soluciones con diferente concentración molar inicial. Dichas soluciones podrían prepararse directamente o por el procedimiento de diluciones sucesivas (más conveniente por su rapidez). Se sugiere seleccionar un intervalo de concentraciones iniciales que cubra de 8 a 10 órdenes de magnitud. Para establecer las consecuencias contrastables para este

experimento es posible establecer modelos diferentes con los equilibrios representados por las ecuaciones (1), (4) o (5), considerando para ello que los sistemas evolucionan hacia una condición de equilibrio químico. Estos modelos permitirán tener una hipótesis del tipo de comportamiento que se esperaría obtener en el experimento para las mediciones, así como para procesar la información a través de gráficos, procedimientos estadísticos, etc.

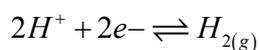
El experimento resulta más interesante si se seleccionan ácidos monopróticos (o monobases) con valor de  $pK_A < 5.0$  (o  $pK_B < 5.0$ ), ya que el bióxido de carbono (que satura la solución por la presencia del aire de acuerdo a la Ley de Henry y que alcanza concentraciones molares del orden de  $10^{-4}M$ ) confiere un  $pH \approx 5.6$  al agua destilada. Un procedimiento típico para desgasificar agua es hervirla durante 30 a 60 min, dejarla enfriar tapada y después guardarla en recipientes cerrados lo más herméticamente posible.

## 7 Anexo A: Convenios de potenciales de electrodo

### 7.1 Convenio IUPAC de potenciales de electrodo (similar al europeo)

#### 7.1.1 1<sup>er</sup> Punto del convenio

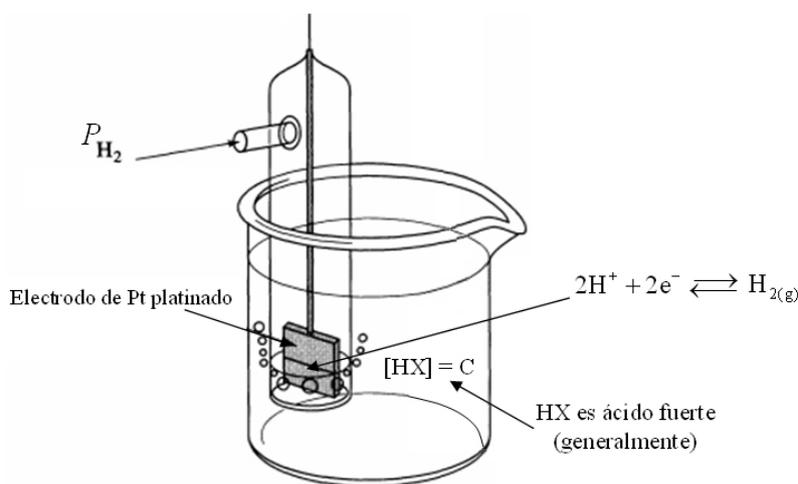
El Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH) tiene un potencial de electrodo de 0.0 V. Es un electrodo en condiciones estándar (condiciones ideales). El equilibrio electroquímico asociado a este electrodo es:



Y de acuerdo a la ley de Nerst y en condiciones ideales:

$$\varepsilon = \varepsilon_{H^+/H_{2(g)}}^0 + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

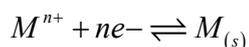
donde  $\varepsilon = \varepsilon_{EEH} = \varepsilon_{H^+/H_{2(g)}}^0 = 0.0 V$



**Representación esquemática del electrodo de hidrógeno**  
(éste no es el estándar, sino el que realmente puede construirse)

### 7.1.2 2<sup>do</sup> Punto del convenio

Los potenciales de electrodo se definen como potenciales de reducción. Esto significa que no importa si a la interfase se asocia el equilibrio electroquímico escrito en el sentido de la reducción:



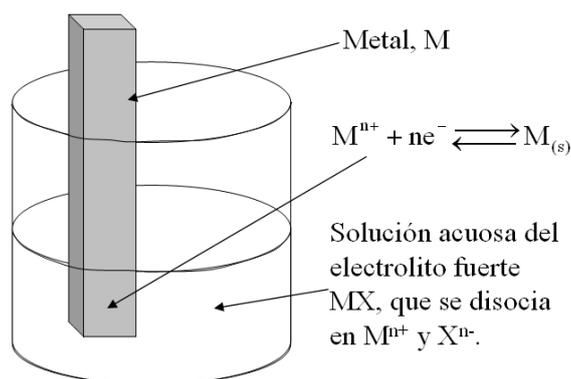
o escrito en el sentido de la oxidación:



la ley de Nernst se escribe siempre igual:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

Ni el potencial del electrodo ni el potencial estándar del par redox cambian de signo en este convenio.



Representación esquemática del equilibrio redox en un electrodo

### 7.1.3 3<sup>er</sup> Punto del convenio

Siendo una celda un arreglo de dos electrodos, a la derecha de la celda se asocia un equilibrio electroquímico en el sentido de reducción y a la izquierda se asocia un equilibrio electroquímico en el sentido de oxidación. La diferencia de potencial asociada a la celda cuando no pasa corriente, muchas veces es llamada fuerza electromotriz o *fem*, o también diferencia de potencial de celda ( $\Delta\varepsilon_{\text{celda}}$ ) y es:

$$fem = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_{Ox_2/Rd_2} - \varepsilon_{Ox_1/Rd_1} = \varepsilon_{redn} - \varepsilon_{oxdn}$$

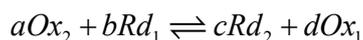
donde

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{Ox_2/Rd_2}^0 + \frac{2.303RT}{n_2F} \log \frac{[Ox_2]}{[Rd_2]}$$

y

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{Ox_1/Rd_1}^0 + \frac{2.303RT}{n_1F} \log \frac{[Ox_1]}{[Rd_1]}$$

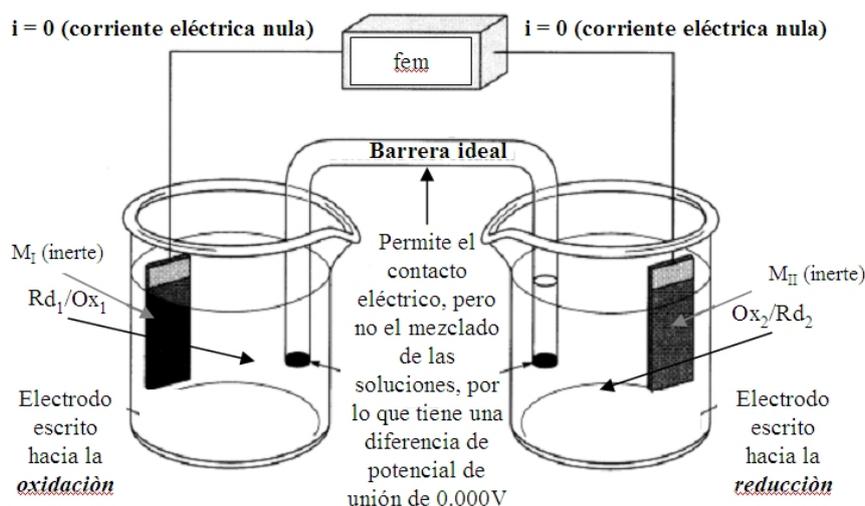
Hay una reacción química asociada a la celda, que es:



con una constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) tal que:

$$\log(K_{eq}) = \frac{(\varepsilon_{Ox_2/Rd_2}^0 - \varepsilon_{Ox_1/Rd_1}^0)nF}{2.303RT}$$

siendo  $n$  el número de electrones intercambiado en la ecuación tal como está escrita.

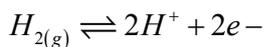


Representación esquemática de una celda electroquímica

## 7.2 Convenio americano de potenciales de electrodo

### 7.2.1 1<sup>er</sup> Punto del convenio

El Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH) tiene un potencial de electrodo de 0.0 V. El equilibrio electroquímico asociado a este electrodo en este convenio sería:

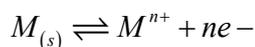


Y la ley de Nerst se escribiría como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{H_{2(g)}/H^+}^0 - \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

### 7.2.2 2<sup>do</sup> Punto del convenio

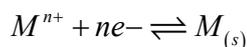
Los potenciales estándar de electrodo se definen como potenciales de oxidación. Esto significa que si a la interfase se asocia el equilibrio electroquímico escrito en el sentido de la oxidación:



la ley de Nernst se escribe como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M_{(s)}/M^{n+}}^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

Mientras que si se escribe en el sentido de la reducción:



la ley de Nernst se escribe como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

El potencial del par redox cambia de signo al cambiar el sentido en este convenio, ya que:

$$\varepsilon_{M^{n+}/M_{(s)}}^0 = -\varepsilon_{M_{(s)}/M^{n+}}^0$$

### 7.2.3 3<sup>er</sup> Punto del convenio

Considerando una celda con el mismo arreglo de dos electrodos descrito anteriormente (a la derecha de la celda se asocia un equilibrio electroquímico en el sentido de reducción y a la izquierda se asocia un equilibrio electroquímico en el sentido de oxidación), en este convenio la *fem* se define como

$$fem = \varepsilon_2 + \varepsilon_1 = \varepsilon_{Ox_2/Rd_2} + \varepsilon_{Ox_1/Rd_1} = \varepsilon_{redn} + \varepsilon_{oxdn}$$

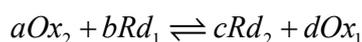
donde

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{Ox_2/Rd_2}^0 + \frac{2.303RT}{n_2F} \log \frac{[Ox_2]}{[Rd_2]}$$

y

$$\varepsilon_1 = -\varepsilon_{Ox_1/Rd_1}^0 - \frac{2.303RT}{n_1F} \log \frac{[Ox_1]}{[Rd_1]}$$

Hay una reacción química asociada a la celda, que es:



con una constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) tal que:

$$\log(K_{eq}) = \frac{(\varepsilon_{Ox_2/Rd_2}^0 - \varepsilon_{Ox_1/Rd_1}^0)nF}{2.303RT}$$

siendo  $n$  el número de electrones intercambiado en la ecuación tal como está escrita.

## 8 Anexo B: La importancia relativa de los equilibrios químicos y el gráfico de Gordus

En este anexo se analiza someramente como se obtienen las líneas de frontera en el gráfico de Gordus. Para más información sobre este enfoque de la importancia relativa de los equilibrios químicos se pueden consultar los trabajos de Pérez Arévalo<sup>9</sup>.

Para entender las aproximaciones relacionadas con la fuerza del ácido llamemos a la fracción disociada  $\alpha$  y al error que cometemos  $\varepsilon$  (este es el error asociado a considerar por ejemplo que un ácido es fuerte o débil). En principio para un ácido fuerte  $\alpha = 1$ , lo que significa que se disocia completamente. Si estamos dispuestos a cometer un error digamos del 5% en nuestros cálculos ( $\varepsilon_{\max} = 0.05$ ) entonces si  $\alpha \geq 0.95$  consideramos que el ácido es fuerte y de forma más general siempre que  $\alpha \geq (1-\varepsilon)$ . Lógicamente si  $\alpha \leq \varepsilon$ , entonces lo consideraremos débil. Por otra parte en la comparación de dos equilibrios diferentes, donde las fracciones de disociación serían  $\alpha$  y  $\gamma$ , consideraremos que la primera disociación es la más importante (podemos despreñar la segunda) si

<sup>9</sup> (a) J. F. Pérez Arévalo, "Aplicación del Modelo de Perturbaciones al Estudio de Diácidos en Agua.", *Tesis de Maestría*. 1997. (b) J. F. Pérez Arévalo y M. E. Carbajal Arenas, "Valoraciones en donde ocurren reacciones ácido-base", 2007. (c) J. F. Pérez Arévalo y M. E. Carbajal Arenas, "Manual de Laboratorio de la Asignatura de Química Analítica II de la Carrera de Química", 2007. *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México*.

$\gamma \leq (\varepsilon\alpha)$  y que podemos despreciarla frente a la segunda si  $\alpha \leq (\varepsilon\gamma)$ . Establecidos estos convenios veamos ahora el desarrollo matemático que permite construir el gráfico de la Figura 5.

### 8.1 Ecuaciones para la construcción del gráfico de Gordus

Puede demostrarse que para una solución acuosa diluida de un ácido monoprótico  $HA$  de concentración analítica molar  $C_0$ , el estado de equilibrio termodinámico puede describirse de acuerdo a la siguiente tabla:

	$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-, K_A$	y	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-, K_W$
Inicio	$C_0$		-
Equilibrio	$C_0(1-\alpha) \quad C_0(\alpha+\gamma) \quad C_0\alpha$		- $C_0(\alpha+\gamma) \quad C_0\gamma$

$\alpha$  representa la fracción disociada del ácido en tanto que  $\gamma$  es una medida del avance de la autoprotólisis, referidas a la concentración analítica molar del ácido, al llegar al equilibrio.

La importancia relativa de los equilibrios puede llevar a dos aproximaciones para el estado de equilibrio del sistema.

#### 8.1.1 a) Aproximación de equilibrio de acidez con autoprotólisis despreciable

Condición:  $\gamma \leq \varepsilon\alpha$

Esta condición nos lleva a:

$$[HA] = C_0(1-\alpha)$$

$$[H^+] \leq C_0\alpha(1+\varepsilon)$$

$$[A^-] = C_0\alpha$$

$$[OH^-] \leq C_0\varepsilon\alpha$$

Y en la frontera de validez de la aproximación ( $\gamma = \varepsilon\alpha$ ):

$$K_A = \frac{C_0\alpha^2(1+\varepsilon)}{(1-\alpha)} \quad (8.1)$$

$$y \quad K_W = 10^{-14} = C_0^2\alpha^2\varepsilon(1+\varepsilon) \quad (8.2)$$

y despejando  $\alpha$  de la ecuación 20:

$$\alpha = \frac{10^{-7}}{C_0 \sqrt{\varepsilon(1+\varepsilon)}} \quad (8.3)$$

Si sustituimos ahora la expresión 7.3 en la ecuación 7.1 obtenemos:

$$K_A = \frac{C_0 \left[ \frac{10^{-7}}{C_0 \sqrt{\varepsilon(1+\varepsilon)}} \right]^2 (1+\varepsilon)}{\left( 1 - \frac{10^{-7}}{C_0 \sqrt{\varepsilon(1+\varepsilon)}} \right)} = \frac{C_0 \left[ \frac{10^{-14}}{C_0^2 \varepsilon(1+\varepsilon)} \right] (1+\varepsilon)}{\left( 1 - \frac{10^{-7}}{C_0 \sqrt{\varepsilon(1+\varepsilon)}} \right)} \quad (8.4)$$

$$K_A = \frac{10^{-14}}{\left( C_0 \varepsilon - \frac{10^{-7} \varepsilon}{\sqrt{\varepsilon(1+\varepsilon)}} \right)} \quad (8.5)$$

Donde para que el valor de  $K_A$  tenga sentido, o sea para que  $K_A$  sea mayor que cero tiene que cumplirse que:

$$C_0 \geq \frac{10^{-7}}{\sqrt{\varepsilon(1+\varepsilon)}} \quad (8.6)$$

Y según la ecuación 7.2 y la definición de  $pK_A$ :

$$pK_A = 14 + \log \left( C_0 \varepsilon - \frac{10^{-7} \varepsilon}{\sqrt{\varepsilon(1+\varepsilon)}} \right) \quad (8.7)$$

### 8.1.2 b) Aproximación de autoprotólisis con equilibrio de acidez despreciable

Condición:  $\alpha \leq \varepsilon\gamma$

Esta condición nos lleva a:

$$[HA] \geq C_0 (1 - \varepsilon\gamma)$$

$$[H^+] \leq C_0 \gamma (1 + \varepsilon)$$

$$[A^-] \leq C_0 \varepsilon \gamma$$

$$[OH^-] = C_0 \gamma$$

Y en la frontera de validez de la aproximación ( $\alpha = \varepsilon\gamma$ ):

$$K_A = \frac{C_0 \gamma^2 \varepsilon (1 + \varepsilon)}{(1 - \varepsilon \gamma)} \quad (8.8)$$

$$\text{y } K_W = 10^{-14} = C_0^2 \gamma^2 (1 + \varepsilon) \quad (8.9)$$

y despejando  $\gamma$  de la ecuación 7.9:

$$\gamma = \frac{10^{-7}}{C_0 \sqrt{(1 + \varepsilon)}} \quad (8.10)$$

Si sustituimos ahora la expresión 8.10 en la ecuación 8.8 obtenemos:

$$K_A = \frac{C_0 \varepsilon \left[ \frac{10^{-7}}{C_0 \sqrt{(1 + \varepsilon)}} \right]^2 (1 + \varepsilon)}{\left( 1 - \varepsilon \frac{10^{-7}}{C_0 \sqrt{(1 + \varepsilon)}} \right)} = \frac{C_0 \varepsilon \left[ \frac{10^{-14}}{C_0^2 (1 + \varepsilon)} \right] (1 + \varepsilon)}{\left( 1 - \varepsilon \frac{10^{-7}}{C_0 \sqrt{(1 + \varepsilon)}} \right)} \quad (8.11)$$

$$K_A = \frac{10^{-14} \varepsilon}{\left( C_0 - \frac{10^{-7} \varepsilon}{\sqrt{(1 + \varepsilon)}} \right)} \quad (8.12)$$

Donde para que el valor de  $K_A$  tenga sentido, o sea para que  $K_A$  sea mayor que cero tiene que cumplirse que:

$$C_0 \geq \frac{10^{-7} \varepsilon}{\sqrt{(1 + \varepsilon)}} \quad (8.13)$$

Y según la ecuación 8.12 y la definición de  $pK_A$ :

$$pK_A = 14 - \log(\varepsilon) + \log \left( C_0 - \frac{10^{-7} \varepsilon}{\sqrt{(1 + \varepsilon)}} \right) \quad (8.14)$$

### 8.1.3 c) Aproximación de ácido débil

Condición:  $\alpha \leq \varepsilon$

Esta condición nos lleva a:

$$[HA] \geq C_0 (1 - \varepsilon)$$

$$[H^+] \leq C_0 (\varepsilon + \gamma)$$

$$[A^-] \leq C_0 \varepsilon$$

$$[OH^-] = C_0 \gamma$$

Entonces

$$K_A \leq \frac{C_0 \varepsilon (\varepsilon + \gamma)}{(1 - \varepsilon)} \quad (8.15)$$

$$\text{y } K_W = 10^{-14} = C_0^2 \gamma (\varepsilon + \gamma) \quad (8.16)$$

y en la frontera de validez de la aproximación ( $\alpha = \varepsilon$ ):

$$K_A = \frac{C_0 \varepsilon (\varepsilon + \gamma)}{(1 - \varepsilon)} \quad (8.17)$$

Despejando  $\gamma$  de la ecuación 8.17:

$$\gamma = \frac{K_A}{C_0} \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) - \varepsilon \quad (8.18)$$

Si sustituimos ahora la expresión 8.18 en la ecuación 8.16 y reordenamos obtenemos:

$$\frac{10^{-14}}{C_0^2} = \left[ \frac{K_A}{C_0} \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) - \varepsilon \right] \left[ \frac{K_A}{C_0} \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \right] \quad (8.19)$$

$$\frac{10^{-14}}{C_0^2} = \frac{K_A^2}{C_0^2} \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 - \varepsilon \frac{K_A}{C_0} \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (8.20)$$

$$10^{-14} = K_A^2 \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 - \varepsilon K_A C_0 \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (8.21)$$

$$K_A^2 \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 - K_A C_0 (1 - \varepsilon) - 10^{-14} = 0 \quad (8.22)$$

Que es una ecuación cuadrática en  $K_A$  de solución:

$$K_A = \frac{C_0 (1 - \varepsilon) + \sqrt{C_0^2 (1 - \varepsilon)^2 + 4 \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 10^{-14}}}{2 \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2} \quad (8.23)$$

Y según la ecuación 8.23 y la definición de  $pK_A$ :

$$pK_A = \log \left( 2 \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 \right) - \log \left( C_0 (1-\varepsilon) + \sqrt{C_0^2 (1-\varepsilon)^2 + 4 \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 10^{-14}} \right) \quad (8.24)$$

#### 8.1.4 d) Aproximación de ácido fuerte

Condición:  $\alpha \geq (1-\varepsilon)$

Esta condición nos lleva a:

$$[HA] \leq C_0 \varepsilon$$

$$[H^+] \geq C_0 (1-\varepsilon + \gamma)$$

$$[A^-] \geq C_0 (1-\varepsilon)$$

$$[OH^-] = C_0 \gamma$$

Entonces

$$K_w = 10^{-14} = C_0^2 \gamma (1-\varepsilon + \gamma) \quad (8.25)$$

$$y \quad K_A \geq \frac{C_0 (1-\varepsilon) C_0 (1-\varepsilon + \gamma)}{C_0 \varepsilon} \quad (8.26)$$

$$\frac{K_A}{C_0} \geq \frac{(1-\varepsilon)(1-\varepsilon + \gamma)}{\varepsilon} \quad (8.27)$$

$$\frac{K_A}{C_0} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \geq (1-\varepsilon + \gamma) \quad (8.28)$$

$$\frac{K_A}{C_0} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} - (1-\varepsilon) \geq \gamma \quad (8.29)$$

y en la frontera de validez de la aproximación ( $\alpha = 1-\varepsilon$ ):

$$\frac{K_A}{C_0} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} - (1-\varepsilon) = \gamma \quad (8.30)$$

Substituyendo ahora la expresión 8.30 en la ecuación 8.25:

$$10^{-14} = C_0^2 \left[ \frac{K_A}{C_0} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} - (1-\varepsilon) \right] \left[ 1-\varepsilon + \frac{K_A}{C_0} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} - (1-\varepsilon) \right] \quad (8.31)$$

$$\frac{10^{-14}}{C_0^2} = \left[ \frac{K_A}{C_0} \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \right]^2 - \frac{K_A}{C_0} \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) + \varepsilon \frac{K_A}{C_0} \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \quad (8.32)$$

$$\frac{10^{-14}}{C_0^2} = \left[ \frac{K_A}{C_0} \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \right]^2 - \frac{K_A}{C_0} \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) (1-\varepsilon) \quad (8.33)$$

$$\frac{K_A^2}{C_0^2} \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^2 - \frac{K_A}{C_0} \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) (1-\varepsilon) - \frac{10^{-14}}{C_0^2} = 0 \quad (8.34)$$

$$\frac{K_A^2}{C_0^2} \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^2 - \frac{K_A}{C_0} \varepsilon - \frac{10^{-14}}{C_0^2} = 0 \quad (8.35)$$

$$K_A^2 \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^2 - K_A \varepsilon C_0 - 10^{-14} = 0 \quad (8.36)$$

Que es una ecuación cuadrática en  $K_A$  de solución:

$$K_A = \frac{\varepsilon C_0 + \sqrt{\varepsilon^2 C_0^2 + 4 \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^2 10^{-14}}}{2 \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^2} \quad (8.37)$$

Y según la ecuación 8.37 y la definición de  $pK_A$ :

$$pK_A = \log \left( 2 \frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)^2} \right) - \log \left( \varepsilon C_0 + \sqrt{\varepsilon^2 C_0^2 + 4 \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^2 10^{-14}} \right) \quad (8.38)$$