



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL**

**PRÁCTICAS DE ELECTROANALÍTICA
Parte I
Conductimetría y Potenciometría**

**Profa. Yris Martínez
Prof. Ricardo Hernández
Prof. Reynaldo Ortíz R.**

Mérida – 2006

ELECTROQUIMICA

Durante el desarrollo del curso se realizaran una serie de prácticas orientadas a capacitar al estudiante en el manejo adecuado del instrumental electroquímico y del desarrollo de las habilidades necesarias para llevar delante de manera exitosa el análisis químico de analitos diversos por medio de técnicas electroanalíticas.

Los estudiantes deben presentar antes de la realización de cada práctica, un examen corto; en el cual se evaluarán los objetivos de la práctica, el fundamento de la técnica a utilizar, y los cálculos a realizar. **El porcentaje que aporta este examen a la práctica es del 40%.**

Los estudiantes deben entregar **antes de cada práctica un preinforme** el cual constará de una introducción breve de la técnica a realizar, los objetivos de la práctica, la metodología a emplear, las propiedades y aspectos de seguridad (manejo apropiado y toxicidad) de los reactivos a utilizar y los cálculos para preparar las soluciones. Es imprescindible llevar un cuaderno donde se anoten detalladamente todos los datos y observaciones de la práctica, así como el tratamiento de muestras si es el caso, y los cálculos de las soluciones a preparar. **El porcentaje que aportaría este preinforme más la evaluación del cuaderno a la nota definitiva será de 20%.** *El protocolo de la práctica y el fundamento teórico de la misma deben haber sido estudiados por el estudiante antes del ingreso a la práctica.*

Durante el desarrollo de cada práctica se estará evaluando adicionalmente, la técnica utilizada por los estudiantes, para la realización del trabajo y su iniciativa. **El porcentaje aportado por la técnica será el 10% a la nota final.**

Los estudiantes deben presentar adicionalmente un informe sobre la(s) práctica(s) concluida(s) en la fecha que sea requerido por el profesor. Este informe debe incluir un resumen sobre lo realizado en la práctica (tipo artículo científico, **no el procedimiento**); los datos experimentales, con sus respectivas tablas; resultados y tablas; análisis; conclusiones y referencias consultadas. **El porcentaje aportado en este caso será el 30%.**

LA EVALUACIÓN DEL INFORME SE REALIZARA POR DEBAJO DE 20 PTOS DE ACUERDO A LOS DÍAS DE RETRASO.

En la guía se presenta una variedad de prácticas de las cuales se pueden seleccionar el número adecuado para que se cumpla con los requisitos del programa del laboratorio.

Las prácticas han sido probadas con anterioridad para lo cual hemos contado con la valiosa colaboración del Lic. Jesús Araujo y el Br. Ender Lacruz

PROGRAMA DE PRÁCTICAS DE ELECTROQUÍMICA

1. Determinaciones Conductimétricas.
2. Determinación Potenciométrica Directa y Titulaciones Potenciométricas
3. Voltametría de Barrido Lineal.
4. Determinación De Trazas Metálicas Mediante Polarografía DC, Pulso Diferencial.
5. Aplicación De Técnicas Polarográficas A Compuestos Orgánicos.
6. Determinación de Metales por Voltametría de Redisolución Anódica con Electrodo Capa Fina de Mercurio o Bismuto Electro-depositado sobre Carbón Vítreo.

SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

Cuando se trabaja en un laboratorio existe el peligro potencial de un ACCIDENTE, en virtud de las sustancias y elementos que se utilizan, y la posibilidad de cometer algún error al realizar un experimento.

SUSTANCIA PELIGROSA + ERROR HUMANO = ACCIDENTE

Por eso, cuando se trabaja en el laboratorio, deben tenerse presente una serie de reglas o consejos que disminuyen y en algunos casos logran evitar los accidentes.

Como primera regla, para empezar a trabajar:

EL LUGAR DE TRABAJO DEBE ESTAR EN ORDEN

Es conveniente no olvidar estas **REGLAS / CONSEJOS** entre otros que debe conocer de acuerdo a la práctica que vaya a realizar:

- 1) **INDICACIONES** *siga todas las indicaciones que le han sido dadas*
- 2) **ESTUDIE CADA EXPERIENCIA ANTES DE CLASE** *Ahorrrará tiempo y evitará errores y accidentes innecesarios*
- 3) **SEGURIDAD DE SUS COMPAÑEROS** *El laboratorio es un lugar para trabajar con seriedad.*
- 4) **COMUNICAR LOS ACCIDENTES** *al profesor o ayudante de laboratorio.*
- 5) **VERTIDO DE SUSTANCIAS** *Trabaje con precaución. Avisar al profesor o ayudante de laboratorio si algo se derrama.*
- 6) **PREPARACIÓN DE ÁCIDOS DILUIDOS** *Nunca agregue agua sobre un ácido. Agregue siempre el ácido concentrado, en pequeñas cantidades, sobre el agua y agite continuamente.*
- 7) **SUSTANCIAS CORROSIVAS** *Manipule las mismas con máximo cuidado.*
- 8) **NUNCA COMER, BEBER O FUMAR** *ni apoyar comida sobre la mesada del laboratorio.*
- 9) **CABELLO LARGO** *Atarse el cabello para evitar accidentes con la llama del mechero.*
- 10) **SUSTANCIAS CORROSIVAS EN CONTACTO CON PIEL y/u OJOS** *Lavar inmediatamente con abundante agua.*
- 11) **LIMPIEZA DEL MATERIAL** *Todo el material que se utiliza debe ser limpiado al finalizar el práctico a fin de evitar contaminaciones y/o reacciones no deseadas en posteriores experimentos.*

CONTENIDO

	Pag
PARTE I: CONDUCTIMETRÍA Y POTENCIOMETRÍA	
CONDUCTIMETRIA	
Introducción	5
Titulaciones Conductimétricas	9
TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS	
Introducción	11
Valoraciones Potenciométricas	
1. Determinación de Fósforo en bebidas gaseosas	15
2. Cuantificación Potenciométrica Del Ácido Oxálico En Una Muestra Real	18
3. Determinación de la acidez de una muestra de vinagre	19
4. Determinación de cloruros en orina mediante valoración. Potenciométrica con plata	21
5. Determinación del contenido de fluoruro en preparados farmacéuticos, crema dental, orina mediante Potenciometría con electrodo selectivo de iones	23
6. Determinación de Vitamina C por técnicas potenciométricas	29
PARTE II: VOLTAMPEROMETRÍA	
VOLTAMETRÍA	
Introducción	33
1. Determinación de ácido ascórbico en Jugo de Naranja, por Voltametría de Barrido Lineal	40
2. Determinación de plomo por Voltametría de Redisolución Anódica con electrodo capa fina de mercurio electrodepositado sobre carbón vítreo	43
3. Determinación de plomo y zinc en una muestra desconocida por voltametría de redisolución anódica con electrodo capa fina de mercurio electrodepositado sobre carbón vítreo	44
POLAROGRAFÍA	
Introducción	46
1. Determinación de trazas metálicas mediante polarografía DC y de pulso diferencial	50
2. Optimización y determinación del limite de detección para plomo por Polarografía de pulso diferencial	51
3. Determinación de compuestos orgánicos Polarografía dc y de pulso diferencial	53
4. Determinación de Ácido Ascórbico Por Polarografía Dc y de Pulso Diferencial	55
5. Determinación de nicotina Por Polarografía DC y de Pulso Diferencial	57
APÉNDICE I .- Electrodos de Referencia	59
REFERENCIAS	

CONDUCTIMETRÍA

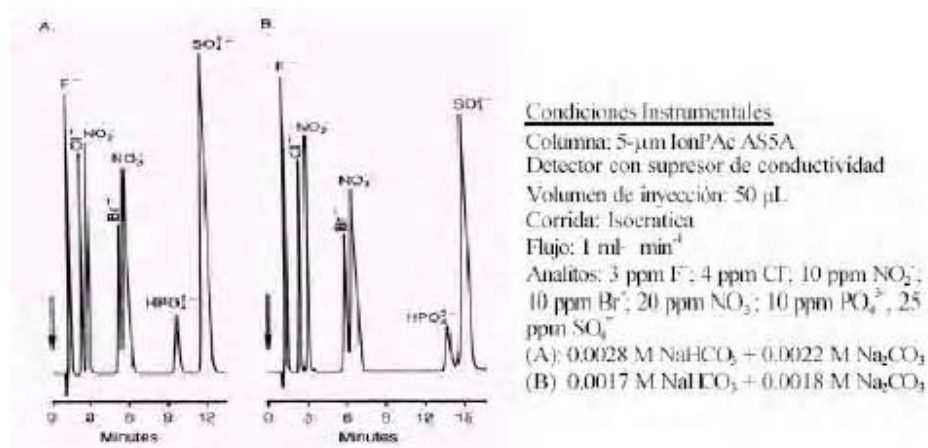
Introducción

La determinación conductimétrica es una técnica ampliamente difundida para las determinaciones de control de calidad. Estas determinaciones sencillas, económicas y tienen una serie de aplicaciones. En primer lugar está el control de la calidad del agua, ya sea potable o de uso industrial, seguido por la determinación de la conductividad de las soluciones en aplicaciones industriales tales como en las electrólisis; ya que el consumo de energía eléctrica durante la electrólisis depende en gran medida de ella. Asimismo, las determinaciones conductimétricas se usan ampliamente en los laboratorios de análisis ; por ejemplo, para determinar el contenido de salino de soluciones durante la evaporación de agua en calderas, la determinación de las solubilidades de electrólitos y sus concentraciones, y las constantes de los ácidos y bases. Algunas determinaciones son del tipo indirecto, tales como la determinación de CO_2 en agua expuesta a atmósferas cargadas del gas [1] y la determinación de SO_2 atmosférico absorbido en soluciones de peróxido de hidrógeno.

Un método práctico muy importante es la titulación conductimétrica, es decir, la determinación de la concentración de un electrolito en solución, sea este fuerte o débil, por medio de la medición de su conductividad durante la titulación. Este método resulta especialmente valioso para este propósito cuando las soluciones son turbias o fuertemente coloreadas y que con frecuencia no pueden ser tituladas con el empleo de indicadores. Las aplicaciones prácticas de estas medidas pueden ser agrupadas en tres tipos: a) *análisis directo*, b) *seguimiento de la composición de flujos* y c) *valoraciones conductimétricas*.

Este es último es un método práctico sumamente importante y resulta especialmente valioso para las soluciones turbias o fuertemente coloreadas que con frecuencia no pueden ser tituladas con el empleo de indicadores.

El análisis conductimétrico es una técnica sencilla, de gran sensibilidad, respuesta rápida, poco mantenimiento. La mayor desventaja de la técnica es su susceptibilidad a interferentes. Sin embargo, cuando se acopla a otra técnica como la cromatografía líquida, como medio de detección, puede dar excelentes resultados, tal como se muestra en la figura siguiente:



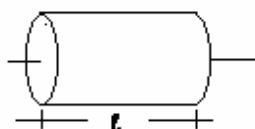
La confiabilidad y exactitud de las medidas depende de varios factores, entre los que se encuentran: la concentración y movilidad de los iones, la presencia de compuestos orgánicos tales como alcoholes y azúcares, la valencia de los iones, la temperatura, etc.

Definiciones fundamentales: Conductividad y resistividad

La *resistencia* de una porción de solución electrolítica puede ser definida de la misma forma que es definida para un conductor metálico por

$$R = \rho (l / A)$$

Donde ρ (ρ) es la *resistencia específica* o *resistividad*, l la longitud (m) del medio conductor y A (m^2) su área transversal.



$$A = \pi r^2$$

El inverso de la resistencia, $1/R$, se conoce como *conductancia* del medio, G , y el inverso de la resistencia específica se conoce como la *conductividad*:

$$\kappa = 1 / \rho = 1 / RA$$

La conductividad se expresa en $\Omega^{-1}m^{-1}$ ($OHM^{-1} metro^{-1}$) o $S.m^{-1}$ (Siemens/metro); La unidad de medida de la conductancia en el *Sistema internacional de unidades* es el Siemens. Tanto la conductividad como la resistividad son *propiedades intensivas*; mientras la conductancia (G) y la resistencia (R) son *propiedades extensivas*. Así, en términos sencillos la conductividad eléctrica, κ , se puede definir como la capacidad de un medio o espacio físico para permitir el paso de la corriente eléctrica.

Cuando una diferencia de potencial eléctrico es impuesta entre los extremos de un conductor, las cargas que tienen libertad de movimiento comienzan a fluir, dando lugar a una corriente de cargas eléctricas; es decir, una corriente eléctrica. En este sentido, la conductividad κ se define como la razón o cociente entre la densidad de corriente y la fuerza del campo eléctrico, E .

$$i = I/A ; I = (dq/dt); A, \text{ es el área transversal del conductor}$$

La conductividad es una propiedad natural característica de cada sustancia o material y es más o menos dependiente de la temperatura. En metales, la conductividad disminuye al aumentar la temperatura, mientras en semiconductores, la conductividad se incrementa con el aumento de temperatura. En solución, el comportamiento es similar al de los metales; al aumentar la temperatura, aumenta la conductividad.

La conductividad en medios líquidos (Disolución) está relacionada con la presencia de sales en solución, cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica si se somete el líquido a un campo eléctrico. Estos conductores iónicos se denominan electrolitos o conductores electrolíticos.

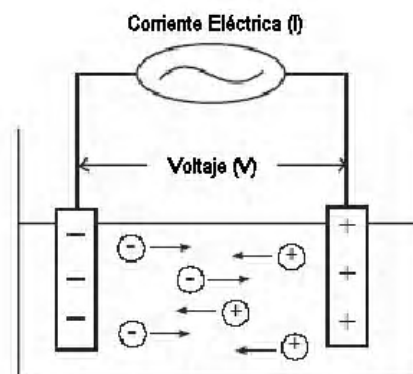
Temp. (°C)	KCl ²⁵ 1 D	KCl ¹⁵ 0.1 D	KCl ¹⁰ 0.01 D
0	65.14	7.13	0.773
5	73.84	8.20	0.891
10	82.85	9.31	1.014
15	92.13	10.46	1.142
20	101.63	11.64	1.273
21	103.56	11.89	1.300
22	105.49	12.12	1.327
23	107.42	12.36	1.354
24	109.36	12.61	1.381

Instrumental

La conductividad puede ser determinada mediante la aplicación de una corriente alterna (I) óptima determinada, entre dos electrodos, generalmente de platino, sumergidos en la solución en estudio, y el voltaje resultante es medido (V). Durante este proceso, los cationes migran hacia el electrodo negativo (cátodo) y los aniones migran hacia el electrodo positivo (ánodo); así, la solución actúa como un conductor eléctrico. El

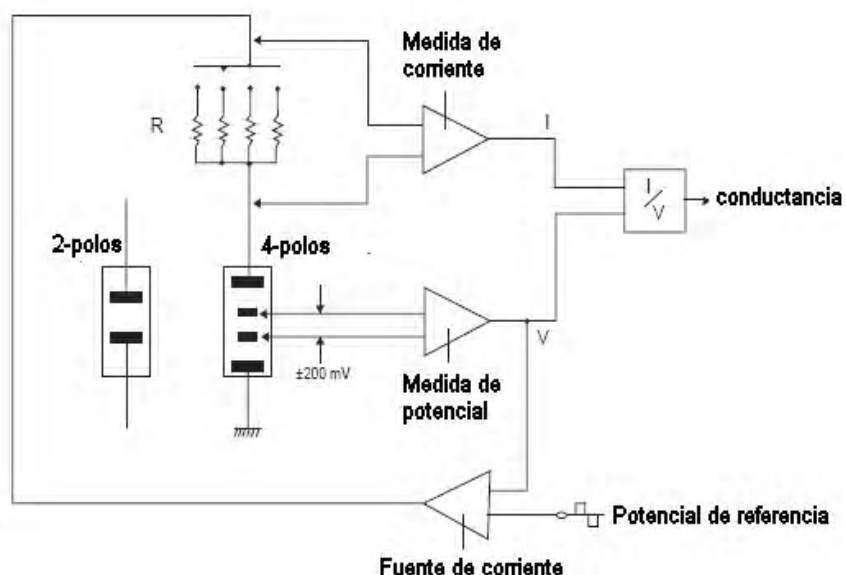
$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V}$$

conductímetro en realidad mide la conductancia; empleando para esto los valores de corriente y potencial:



La conductividad es entonces calculada a partir del valor de conductancia y el valor de constante de celda.

$$\text{Conductividad} = \text{constante de celda} \times \text{conductancia.}$$



Nota: La corriente circulante se ajusta de tal forma que el potencial medido (E) es igual a el potencial de referencia (Er). (aproximadamente ± 200 mV).

Glosario de términos importantes:

Constante de Celda:

La constante de celda es el cociente entre la distancia (d) entre los electrodos y el área de los mismos.

$$K(\text{Const. de Celda}/\text{cm}^{-1}) = \frac{d(\text{cm})}{A(\text{cm}^2)}$$

Calibración:

La calibración constituye la determinación de la constante de celda; requerida para la conversión de las medidas de conductancia a conductividad.

Solución estándar:

Esta es una solución de conductividad conocida que es empleada para determinar la constante de celda.

Total de sólidos disueltos (Total Dissolved Solids - TDS):

Es una medida de la concentración total de especies iónicas de una muestra. Es una cantidad relativa a la solución estándar empleada para la calibración.

Factor TDS:

Las medidas de conductividad son convertidas a valores TDS mediante multiplicación con un factor matemático conocido. El valor del factor depende del material empleado para la preparación del estándar.

Salinidad:

Es una medida adimensional correspondiente al cociente entre la conductancia observada y la conductancia correspondiente al peso de sales marinas en agua de mar.

Solución DEMAL

En 1940, Jones and Bradshaw² definieron el Demal como el cociente entre el peso de KCl y el peso de la solución. Dado que el peso atómico (molar) puede ser redefinido, dependiendo de los avances de la tecnología, causando la necesidad de redefinir la conductividad para una dada molaridad, se resolvió emplear una masa dada de KCl en una masa definida de agua; lo cual conduce a una conductividad invariable para tal concentración de KCl.

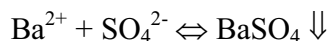
Solución Tipo	Masa de KCl (g)	Conductividad a 25°C por cada 1000 g de solución
1 D	71.1352 g	111.3 mS/cm
0.1 D	7.4191 g	12.85 mS/cm
0.01 D	0.745263 g	1408 µS/cm

La conductividad del agua desmineralizada empleada no debe exceder 2 µS/cm. El peso de la solución debe ser corregido para eliminar el efecto del aire disuelto. (Reference for the preparation of standards: OIML "The International Organization of Legal Metrology" Recommendation No. 56, June 1980.)

Sección Experimental: Titulaciones Conductimétricas

Determinación de sulfatos en agua potable:

Un gran número de métodos analíticos para la determinación de sulfatos se basan en la precipitación de sulfato de bario (BaSO_4) y sulfato de plomo (PbSO_4); entre otros se han empleado métodos gravimétricos y turbidimétricos. La determinación de sulfatos en agua potable se basa en una titulación conductimétrica durante la cual el sulfato es precipitado como sulfato de bario.



Sin embargo, este proceso no está libre de interferentes; Ca^{2+} y Mg^{2+} pueden coprecipitar, los carbonatos y bicarbonatos también pueden precipitar como BaCO_3 y H^+ puede interferir si el contra-ión (ión indiferente) del Ba^{2+} es la base de un ácido débil. Para superar estos inconvenientes se debe realizar un pre-tratamiento eficiente. La interferencia de Ca^{2+} y otros cationes se resuelve mediante un sistema (resina) de intercambio iónico. Los carbonatos se eliminan mediante acidificación del medio. Luego de esto se debe neutralizar el exceso de H^+ para disminuir los efectos adversos de posibles ácidos débiles, pero de mayor importancia es la disminución de la conductividad de fondo. Este último aspecto es de fundamental importancia al momento de seleccionar al titulante; el cual debe aportar una conductancia relativamente baja. Si se consultan los valores de conductancia de las sales de la tabla siguiente, se apreciará que el acetato es el de menor aporte.

Tabla 1: Conductividades equivalentes a dilución infinita a 25°C ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)

Catión	Conductividad	Anión	Conductividad
H^+	350	OH^-	198
Li^+	38,7	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	Br^-	78,4
K^+	73,5	NO_3^-	71,4
Rb^+	76,4	CH_3COO^-	40,9
Cs^+	76,8	ClO_4^-	68
		$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	80

El producto de solubilidad del BaSO_4 en solución acuosa es moderadamente baja ($\cong 10^{-10}$) y determina el límite de detección del método. A objeto de incrementar el límite de detección, la titulación debe efectuarse en presencia de una alta concentración de alcohol etílico dado que la solubilidad disminuye fuertemente en alcohol. Sin embargo se debe tomar en cuenta que la cinética de precipitación de BaSO_4 es lenta.

Procedimiento Experimental

Aunque no es estrictamente necesario, conviene conocer y saber determinar el valor de la constante de celda. Para esto, proceda a lavar la celda con una pequeña cantidad de una solución 10 mM de KCl. Llene la celda con la misma solución y mida la conductancia. Calcule la constante de celda. La conductancia específica de la solución anterior a 20 °C es 1,278 mS/cm.

Prepare tres soluciones para estudiar el efecto de los interferentes:

0,500 mM de Na_2SO_4

0,500 mM de Na_2SO_4 + 2 mM Ca^{2+}

0,500 mM de Na_2SO_4 + 2 mM HCO_3^{2-}

Titule la primera solución en presencia de etanol en tres proporciones diferentes de agua/etanol: 1/0,5; 1/1 y 1/1,5. ¿Cuál de estas mezclas da la mejor curva de titulación? ¿Por qué?

Titule las otras dos soluciones en la mezcla 1/1. La concentración del titulante debe ser de 5 a 10 veces superior a la esperada de sulfato. ¿Por qué? Tome nota de la temperatura de cada solución.

Repita la titulación de 0,500 mM de Na_2SO_4 en un baño con algunos trozos de hielo y a una temperatura entre 30 - 35°C. Discuta cada efecto.

Repita la titulación de la solución de 0,500 mM de Na_2SO_4 + 2 mM HCO_3^{2-} pero acidificando suficientemente, eliminando el CO_2 y luego neutralizando la solución previa.

Tome una muestra de agua de su elección de entre las muestras a disposición. Acidifique suficientemente para eliminar los carbonatos y bicarbonatos. Elimine el CO_2 resultante burbujeando con algún gas inerte. Neutralice la solución resultante y titule el sulfato posiblemente existente con la solución titulante. Tome nota de la temperatura y del volumen empleado. Tome una muestra de agua desionizada y simule el proceso de neutralización anterior. Discuta los resultados.

POTENCIOMETRIA

INTRODUCCIÓN GENERAL A LAS TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS.

La detección del punto equivalente en un método analítico debe ser rápido, preciso y simple. Para ello se emplean sustancias llamadas indicadores, que se añaden en pequeña cantidad a la disolución que va a valorarse y que, por intercambio de alguna partícula específica, permite la detección del punto equivalente.

En el caso específico de una valoración ácido-base, la partícula específica que se mencionó antes es el H^+ . Por lo tanto, estas sustancias indicadoras son sensibles al H^+ , de manera que por ganancia o pérdida del mismo se transforman en otra sustancia que posee un color diferente de la de partida. Este cambio de color determinará el *punto final* de la valoración.

El advenimiento de técnicas instrumentales de análisis permitió incorporar nuevas formas de detección del punto equivalente, que son más exactas que las que utilizan sustancias indicadoras. Estas técnicas determinan alguna propiedad fisicoquímica asociada a alguna especie química de interés para la determinación que se está realizando. Para el caso de una reacción ácido-base, se utiliza el potencial eléctrico como propiedad fisicoquímica a medir.

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una solución mediante la determinación del potencial que se genera entre dos electrodos. La

medición del potencial se efectúa bajo condiciones reversibles y esto implica que se debe permitir que el sistema alcance el equilibrio, extrayendo la mínima cantidad de intensidad de corriente ($i \approx 0$), para no intervenir sobre el equilibrio que se establece entre el electrodo y el analito.

Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia. Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo,

llamado Electrodo Indicador.

Los métodos potenciométricos están basados en la medida de la diferencia de potencial entre dos electrodos introducidos en una solución. Los electrodos y la solución constituyen lo que se conoce con el nombre de *celda electroquímica*. El potencial entre ambos electrodos es normalmente medido con la ayuda de un equipo conocido como potenciómetro. Uno de los electrodos involucrado en el proceso se denomina indicador, el cual tiene una respuesta respecto de una especie particular presente en el seno de la solución y cuya actividad se mide durante el experimento y el otro recibe el nombre de referencia, cuya característica más importante es que el potencial de semicelda de este electrodo permanece siempre constante. El potencial de una celda electroquímica, viene dado por:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{u.l}}$$

E_{cel} potencial de la celda electroquímica

E_{ind} potencial de semicelda del electrodo indicador (función de la actividad de la especie)

E_{ref} potencial de semicelda del electrodo de referencia (constante y conocido)

$E_{\text{u.l}}$ potencial de unión líquida.

El potencial de unión líquida se establece entre la interfase de dos electrolitos, considerándose en general la unión o interfase entre el electrodo de referencia y la solución que le rodea. Esta

diferencia de potencial suele ser pequeña, pero casi siempre de magnitud desconocida. El potencial de unión líquida impone una limitación fundamental a la exactitud de las mediciones potenciométricas directas, puesto que no se conoce su contribución a la diferencia de potencial medida.

Los potenciales de semicelda de la mayoría de los electrodos indicadores responden como ya se ha comentado a los cambios en la actividad de las especies a ser determinadas de acuerdo a la ecuación de Nernst. Así por ejemplo, un electrodo de plata introducido en una solución de iones Ag^+ .



La Ecuación de Nernst,

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag^0} + \frac{RT}{nF} \ln(a_{Ag^+})$$

en función de la concentración molar de la especie electroactiva:

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag^0} + \frac{RT}{nF} \ln(f_{Ag^+} [Ag^+])$$

siendo f_{Ag^+} el coeficiente de actividad y $[Ag^+]$ la concentración molar de la especie Ag^+ . Esta expresión de la ecuación de Nernst puede escribirse en logaritmos de base 10 y a 25° C como:

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag^0} + \frac{0.059}{n} \log(f_{Ag^+}) + \frac{0.059}{n} \log[Ag^+]$$

y por tanto el potencial de la celda electroquímica en todo momento vendría expresado por:

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag^0} + \frac{0.059}{n} \log(f_{Ag^+}) + \frac{0.059}{n} \log[Ag^+] - E_{ref} + E_{ul}$$

en condiciones normales, se considera que los potenciales del sistema Ag^+/Ag^0 , el coeficiente de actividad y el potencial del electrodo de referencia así como el potencial de unión líquida son constantes durante el experimento y por lo tanto:

$$E_{cel} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log[Ag^+]$$

donde E^0 es una constante que puede ser determinada por calibración con disoluciones estándar.

La relación lineal entre el E_{cel} y el logaritmo de la concentración (o actividad, si el coeficiente de actividad no es constante) es la base de los métodos analíticos potenciométricos.

Tipos de Mediciones Potenciométricas:

Podemos dividir en dos grandes grupos los tipos de medidas potenciométricas; por un lado las *Valoraciones Potenciométricas* y por otro las *Potenciometrías Directas*. De manera breve se puede decir que la *Potenciometría Directa* es aquella técnica en que los dos electrodos, indicador y referencia, son introducidos en una solución a analizar y cuya actividad es calculada por una lectura de potencial de la misma. La calibración del electrodo indicador es totalmente necesaria y suele realizarse con soluciones de concentración conocida. En las *Valoraciones Potenciométricas* se titula una muestra con una solución de concentración conocida de agente titulante y se realiza un seguimiento del potencial entre el electrodo indicador y el electrodo de referencia. El punto final de la valoración se observa cuando se produce un cambio brusco en el valor de ese potencial.

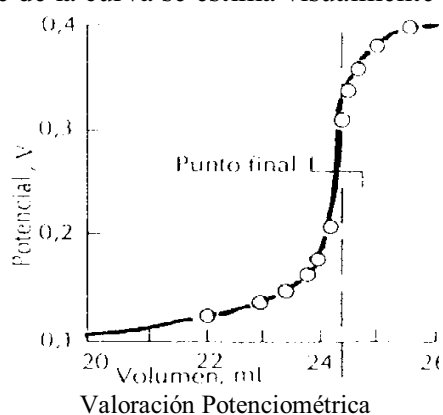
VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS

Dentro de los métodos potenciométricos de análisis nos encontramos con las valoraciones potenciométricas, entendiendo por valoración potenciométrica, una valoración basada en medidas de potenciales de un electrodo indicador adecuado en función del volumen de agente valorante adicionado.

Una valoración potenciométrica implica dos tipos de reacciones: Una reacción química clásica, base de la valoración y que tiene lugar al reaccionar el reactivo valorante añadido a la solución, o generado coulombimétricamente, con la sustancia a valorar y una o varias reacciones electroquímicas indicadoras de la actividad, concentración, de la sustancia a valorar, del reactivo o de los productos de reacción. De esta forma, el valor del potencial medido por el electrodo indicador varía a lo largo de la valoración, traduciéndose el punto de equivalencia por la aparición de un punto singular en la curva: potencial vs. cantidad de reactivo añadido. La detección de este punto, *punto final*, puede establecerse de distintas formas:

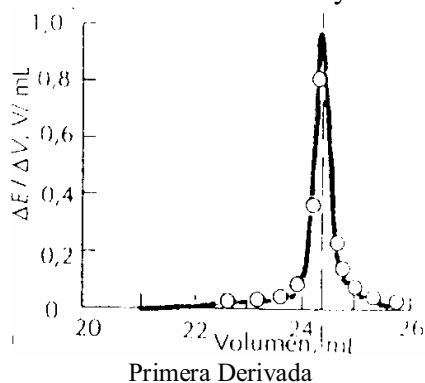
Método directo:

Consiste en graficar los datos de potencial en función del volumen de reactivo. El punto de inflexión en la parte ascendente de la curva se estima visualmente y se toma como punto final.

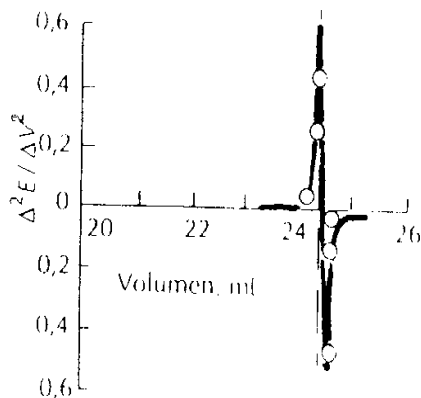


Método de la primera derivada:

Implica calcular el cambio de potencial por unidad de volumen de titulante ($\Delta E/\Delta V$). El gráfico de estos datos en función del volumen promedio V produce una curva con un máximo que corresponde al punto de inflexión. Si la curva es simétrica, el punto máximo de la pendiente coincide con el de equivalencia. Las curvas asimétricas dan un pequeño error de titulación si el punto máximo se toma como el final. Estas curvas son comunes cuando el número de electrones transferidos es diferente en las semireacciones del analito y titulante.

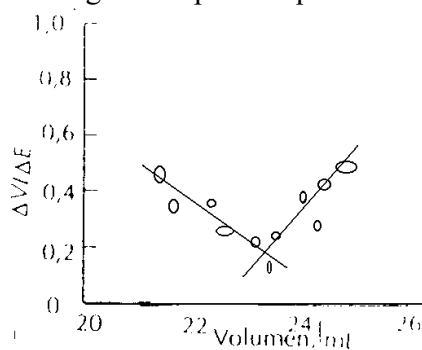


Método de la segunda derivada: En este caso se grafica $\Delta^2 E / \Delta V^2$ de la figura puede verse que la segunda derivada de los datos cambia de signo en el punto de inflexión. Este cambio de signo es tomado en algunos casos como punto final. El punto final de la titulación se toma en el punto de intersección de la segunda derivada con cero. Este punto puede ser ubicado con mucha precisión.



Segunda Derivada

Método de Gran: Consiste en graficar $\Delta V / \Delta E$ en función del volumen promedio de titulante. Antes y después del punto de equivalencia $\Delta V / \Delta E$ varía linealmente con el volumen, las dos líneas se interceptan y el punto de equivalencia es el punto de intersección. Este método no requiere datos muy cercanos al punto de equivalencia es muy preciso. Este procedimiento alternativo es más preciso ya la ventaja de requerir menos puntos experimentales que un gráfico convencional, y proporcionan puntos finales más precisos en aquellos casos que la variación del potencial medido sea pequeña en la región del punto equivalente.



Grafica de Gran

En función del tipo de reacción química que tiene lugar durante la valoración potenciométrica, podemos dividir a estas de una forma sencilla en valoraciones potenciométricas de:

- Ácido-base
- Precipitación
- Formación de complejos
- Oxido - Reducción

PRÁCTICA I
TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA ACIDO – BASE
DETERMINACIÓN DE FÓSFORO EN BEBIDAS GASEOSAS

Objetivos:

Análisis de un sistema ácido base mediante titulaciones potenciométricas.

Evaluación del punto de equivalencia utilizando los métodos analíticos de la primera derivada, segunda derivada y método de Gran.

Determinar cuantitativamente el fósforo y la concentración de ácido fosfórico, en bebidas de cola.

Introducción

Las bebidas de cola, son muy populares, su consumo es muy frecuente sobre todo en la población juvenil.

Actualmente sé esta prestando atención a las posibles consecuencias del consumo excesivo de estas bebidas que puedan afectar a la salud humana; para ello se están haciendo esfuerzos intensivos como la evaluación del potencial erosivo en los dientes debido a la acidez de las bebidas; los efectos secundarios adversos a la -ingesta de altas concentraciones de caféina (hipertensión, reacciones alérgica, las perturbaciones gastrointestinales) y los efectos adversos en el metabolismo del calcio debido al alto volumen del ácido fosfórico, él cual si se combina con el calcio necesario para el organismo (en bajas proporciones) puede aumentar el riesgo de sufrir enfermedades de los huesos, tal como la osteoporosis.

La concentración de H_3PO_4 en colas previamente desgasificadas (ya sea calentando la solución por 45 min. a 50 °C, o mediante un sistema de reflujo; los cuales permiten la eliminación del dióxido de carbono de las muestras), es bastante grande que incluso puede ser determinada, por lo menos aproximadamente por titulación con una base normal, tal como KOH o NaOH (0.01 ó 0.02N). Los puntos de equivalencia deben ser determinados por métodos potenciométricos, ya que la intensidad de color de las muestras disimulará cualquier indicador de ácido-base. Esta parte del experimento señala un uso importante del pH en la titulación.

Electrodos de pH

El electrodo de pH pertenece al grupo de electrodos de membrana sólida, siendo el mejor de los electrodos selectivos y es sensible a los iones hidrógeno. La composición de los electrodos de vidrio usados para la medida del pH corresponde a, silicatos con modificadores iónicos. La naturaleza del vidrio usado para la construcción de los electrodos es un factor muy importante, como veremos más adelante. Existen dos grandes tipos:

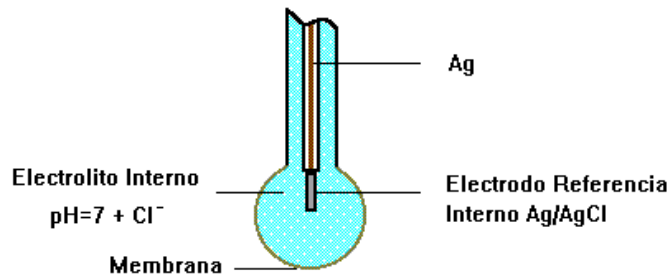
- **Membrana T: $Na_2O - CaO - SiO_2$ (22 : 6 : 72)%**
- **Membrana U: $Li_2O - Cs_2O_2 - BaO - La_2O_3 - SiO_2$ (28 : 2 : 4 : 3 : 63)%**

Estos modificadores iónicos retardan la hidrólisis del silicato.

Cuando se sumerge el electrodo en agua, en la capa superficial existe un proceso de intercambio iónico entre el H^+ de la disolución externa y el Na^+ ó Li^+ de la membrana.

La actividad del agua en la disolución juega un papel muy importante en la respuesta del pH en la membrana de vidrio. Por ello, todos los electrodos de vidrio deben ser acondicionados durante un tiempo en agua, tampón diluido ó KCl, formándose un gel sobre la membrana. Con ésta capa sobre la membrana disminuyen los errores cuando medimos el pH en disoluciones de fuerza iónica extremadamente alta, ó cuando puedan estar presentes disolventes no acuosos.

El electrodo de pH tiene un electrodo de referencia interna (Ag / AgCl) sumergido en un tampón con sales de Cl⁻ (pH = 7), con una membrana de vidrio.



En los electrodos de vidrio sensibles a H⁺, la estabilidad química y la resistencia eléctrica están siempre ligadas. La resistencia eléctrica de los electrodos de pH, en función de la composición de la membrana, tamaño y forma, puede variar entre 5 - 500 MW. Así los electrodos con buena estabilidad química a elevadas temperaturas, tienen una resistencia eléctrica excesiva para bajas temperaturas. Contrariamente, electrodos con buena respuesta a bajas temperaturas degeneran rápidamente a altas temperaturas.

Debido a ésta contraposición, los electrodos son diseñados de forma específica para ciertos rangos de temperatura y pH.

Error Alcalino Positivo

El error alcalino es debido al intercambio de otros cationes, distintos al H⁺, presentes en las disoluciones de análisis. El error puede ser grande con muestras que contienen cationes monovalentes comunes a los existentes en la membrana de vidrio.

La influencia de estos iones interferentes en el potencial del electrodo es descrita por la ecuación de Nikolsky. Esta ecuación es una extensión de la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + S \log (a_{H^{+}} + S k_{ij} a_{j^{z}}) \quad (z = n_i / n_j)$$

Para un electrodo ideal $k_{ij} = 0$, cuando responde únicamente a un ión. El coeficiente de selectividad $k_{H,Na}$ es aproximadamente 10^{-13} . Por ejemplo, el pH de una muestra que tenga las siguientes concentraciones:

$$pH = 12 \quad a_{H^{+}} = 10^{-12} \text{ mol / l}$$

$$a_{Na^{+}} = 1 \text{ mol / l}$$

$$pH = - \log (10^{-12} + 1 \cdot 10^{-13}) = 11.96$$

Para muchos trabajos, el potencial medido fijándonos en la actividad, sería erróneo un 10% de error: $a_{H^{+}} = 1.1 \cdot 10^{-12}$ mol / l frente al real $a_{H^{+}} = 1 \cdot 10^{-12}$ mol / l. Para valores de pH inferiores a 11, el error alcalino es prácticamente despreciable:

$$pH = 11 \quad a_{H^{+}} = 10^{-11} \text{ mol / l}$$

$$a_{Na^{+}} = 1 \text{ mol / l}$$

$$pH = - \log (10^{-11} + 1 \cdot 10^{-13}) = 10,996$$

Estaríamos leyendo $a_{H^{+}} = 1.01 \cdot 10^{-11}$ mol / l frente al real de $a_{H^{+}} = 10^{-11}$ mol / l. Para cometer errores de un 10% para valores de pH = 11, tendríamos que tener una $a_{Na^{+}} = 10$ mol / l.

Existen electrodos de pH que tienen una composición en la membrana para que el error alcalino lo tengamos que tener en cuenta pero a valores más altos, a partir de pH's de 13. La membrana de estos electrodos se le designa como Membrana del Tipo U, frente a la Membrana de Tipo T cuyo error alcalino empieza a pH de 11.

Error Acido Negativo

En disoluciones fuertemente ácidas, $(H^+) > 1\text{ M}$, la actividad del agua en la disolución se reduce afectando a la capa hidrata sobre la membrana, ya que se disminuye la zona donde verdaderamente tiene lugar las reacciones de intercambio iónico.

Sección Experimental

Equipos:

Balanza analítica.

Plancha de calentamiento con sistema de agitación.

pHmetro, Electrodo combinado de vidrio

Materiales:

Material volumétrico, espátula, propipetas, agitador magnético, y termómetro. :

Reactivos:

Fosfato monobásico de potasio (100ml, 0.02N) Hidróxido de sodio (250 ml, 0.02N)

Botellas de 250 mL de bebidas comerciales (Ejemplo: Pepsi-Cola®, Coca-Cola®)

Procedimiento:

1) Desgasifique las muestras de cola (Pepsi-Cola® y la Coca-Cola®),

Colocando la muestra de aproximadamente 100 ml de la solución en baño de María por 20 minutos a 50°C para eliminar el dióxido de carbono (CO_2); Presente en la misma.

2) Se estandariza una solución 0.02N de NaOH con una solución estándar de KH_2PO_4 0.02N.

3) Determine la concentración de H_3PO_4 presente en las muestras de Pepsi-Cola®, y Coca-Cola®. Titulando 25ml de la muestra con la solución estandarizada de NaOH (repetir 3 veces por lo menos)

Tratamiento de los resultados

Reporte los valores de los puntos de equivalencia y sus respectivas ecuaciones

Dibuje las curvas de interés y determine la concentración de la muestra problema.

Determine la precisión, desviación estándar y sensibilidad y límites de detección en sus experimentos.

Cuestionario

Defina: Electrodo indicador, Electrodo de referencia.

Explique las diferentes curvas que se utilizan para determinar el punto de equivalencia y dibuje la respuesta que usted espera observar en cada una de ellas.

¿Cuales son los criterios para seleccionar esta técnica?

¿Cuál es el límite de detección de la potenciometría

Proponga mejora a la práctica

PRACTICA II

CUANTIFICACION POTENCIOMÉTRICA DEL ACIDO OXALICO EN UNA MUESTRA REAL

Objetivos:

Análisis de un sistema ácido base mediante titulaciones potenciométricas.
Evaluación del punto de equivalencia utilizando los métodos analíticos de la primera derivada, segunda derivada y método de Gran.
Determinar la concentración ácido oxálico una muestra real.

Reactivos:

Solución de hidróxido de sodio 0.1N

Ftalato ácido de potasio, previamente desecado a 110°C

Procedimientos:

a) Valoración de una solución de NaOH 0.1N con una solución de Ftalato ácido de potasio 0.1M, Tal como lo realizó en la práctica anterior.

b) Valoración de la muestra: Si la muestra es sólida, pese 0.5grs y luego disuélvala en 10 ml de agua. Finalmente diluya la muestra a 50 ml con agua destilada. Se toman alícuotas de 20 ml y se precede a titular con el NaOH, como en el caso anterior. Tenga la precaución de agregar el Hidróxido de Sodio en pequeñas cantidades. Si la muestra es líquida tome 10 ml y lleve a 50 diluyendo como en caso anterior. Proceda a realizar las titulaciones.

Tratamiento de los resultados incluir:

Estudio teórico de los sistemas en las condiciones de trabajo (curvas teóricas de titulación)

Reporte los valores de los puntos de equivalencia y sus respectivas ecuaciones

Dibuje las curvas de interés obtenidas y determine la concentración de la muestra problema.

Determine la precisión, desviación estándar y sensibilidad y límites de detección en sus experimentos.

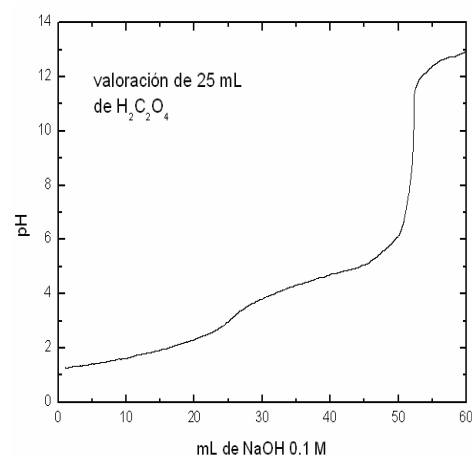
Las referencias y cuestionario son las mismas de la práctica anterior

Para obtener la concentración real del ácido oxálico

En el punto de equivalencia, según la estequiometría de la reacción, se tiene que cumplir:

$$\text{n}^\circ \text{ de moles de NaOH} = \text{n}^\circ \text{ de moles de ácido oxálico}$$

La relación entre K_{a1} y K_{a2} para el ácido oxálico dihidratado es aproximadamente 1000. La curva de titulación (ver figura) muestra una inflexión correspondiente al primer punto de equivalencia. Sin embargo, la magnitud del cambio de pH es muy pequeña para permitir una determinación precisa del punto final. Por lo tanto la segunda es perfectamente adecuada para la cuantificación del ácido.



PRÁCTICA III
TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA ACIDO – BASE
DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ TOTAL DE UNA MUESTRA DE VINAGRE

Objetivos:

Análisis de un sistema ácido base mediante titulaciones potenciométricas.
Evaluación del punto de equivalencia utilizando los métodos analíticos de la primera derivada, segunda derivada y método de Gran.
Determinar la concentración de ácido total en una muestra de vinagre.

Reactivos:

- ✓ Solución de hidróxido de sodio 0.1N
- ✓ Ftalato ácido de potasio, previamente desecado a 110°C

Procedimientos:

a) Valoración de una solución de NaOH 0.1N con una solución de Ftalato ácido de potasio 0.1M. Sumergir el electrodo en 20 ml de la disolución a titular, ajustar el agitador de manera que no lo golpee, y añadir NaOH 0.1N desde la bureta en porciones de 1 ml, salvo cerca del punto de equivalencia donde se añaden porciones de 0.2 a 0.3 ml. Después de cada adición, se espera a que se estabilice el pH, en el pHmetro, 1 ó 2 minutos y se lee este. Una vez acabada la adición de NaOH, se traza la gráfica de los valores de pH en función de los ml de NaOH añadidos y la gráfica $\Delta\text{pH}/\Delta V$ en función del volumen añadido y se calcula la concentración de NaOH en la disolución. Se repite al menos dos veces, de manera que la divergencia entre dos normalidades no sea mayor de 2 ó 4 partes por mil.

b) Acidez de un vinagre: Se pipetea 20 ml de muestra y se diluye en un matraz de 100 ml y se diluye con agua destilada. Se toman alícuotas de 20 ml y se precede a titular como en el caso anterior.

Tratamiento de los resultados:

Incluir:

1. Estudio teórico de los sistemas en las condiciones de trabajo (curvas teóricas de titulación)
2. Reporte los valores de los puntos de equivalencia y sus respectivas ecuaciones
3. Dibuje las curvas de interés y determine la concentración de la muestra problema.
4. Determine la precisión, desviación estándar y sensibilidad y límites de detección en sus experimentos.

Las referencias y cuestionario son las mismas de la práctica anterior

Para obtener la concentración real del ácido acético:

En el punto de equivalencia, según la estequiometría de la reacción, se tiene que cumplir:

$$\mathbf{n^{\circ} \text{ de moles de NaOH} = n^{\circ} \text{ de moles de ácido acético}}$$

por tanto:

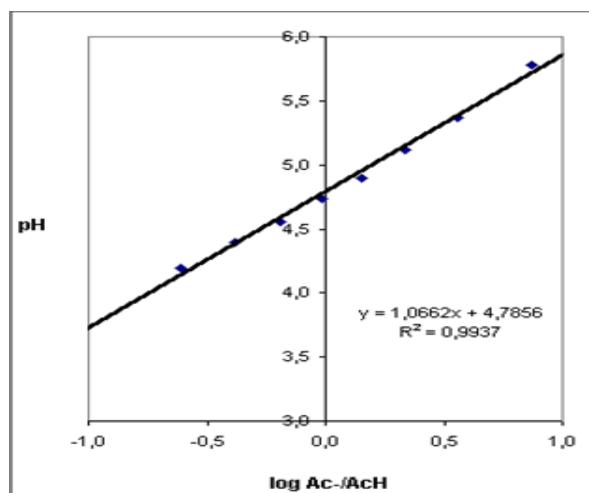
$$V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} = V_{\text{H}^+} \times M_{\text{H}^+}$$

Cálculo del pK del si la solución a titular es ácido acético directamente:

1. Trazar, en la gráfica de valoración, el punto de semiequivalencia (1/2 del V de NaOH consumido en el punto de equivalencia), momento en que prácticamente coinciden las concentraciones de HA y A⁻, lo que implica que el $\log (A^-/HA) = 0$ y según la **Ec.de Henderson Hasselbalch**, el valor del pH en ese punto será el pKc del ácido. Este valor del pK se ha obtenido considerando un solo punto de la ecuación, cuando el valor de las concentraciones de HA y A⁻ coinciden. Consideremos ahora toda la ecuación
2. Obtener los valores de concentración de acético y acetato a lo largo de la titulación hasta el punto anterior al de equivalencia, calcular el $\log (A^-/AH)$ y juntamente con los valores de: pH iniciales, volumen de NaOH añadido que permite calcular los milimoles de NaOH, milimoles de Ac⁻ formado y milimoles de HAc que quedan sin reaccionar, recoger en una tabla. Representar gráficamente pH Vs. $\log (A^-/AH)$ y, utilizando un programa de regresión lineal, obtener la ecuación de la recta que pasa por estos puntos. El valor del termino independiente será el pKc (valor de la ordenada en el origen, si se obtiene directamente de la gráfica).

Observaciones: Con el fin de simplificar cálculos, suponer que en la disolución inicial de ácido acético la concentración de Ac⁻ es despreciable, por tanto la concentración de Ac⁻ en la disolución será la que se va obteniendo como consecuencia de la reacción del ácido con el NaOH.

pH	V NaOH/mL	mmoles NaOH	mmoles Ac ⁻	mmoles HAc	Ac ⁻ /H Ac	log Ac ⁻ /H Ac
4,19	2,00	0,1978	0,1978	0,8122	0,244	-0,613
4,39	3,00	0,2967	0,2967	0,7133	0,416	-0,381
4,56	4,00	0,3956	0,3956	0,6144	0,644	-0,191
4,74	5,00	0,4945	0,4945	0,5155	0,959	-0,018
4,90	6,00	0,5934	0,5934	0,4166	1,424	0,154
5,12	7,00	0,6923	0,6923	0,3177	2,179	0,338
5,37	8,00	0,7912	0,7912	0,2188	3,616	0,558
5,78	9,00	0,8901	0,8901	0,1199	7,424	0,871



PRÁCTICA III

DETERMINACIÓN DE CLORUROS EN ORINA MEDIANTE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA CON PLATA.

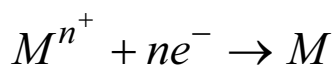
Objetivos:

Con esta práctica se pretende que el alumno se familiarice con las valoraciones potenciométricas, así como con la determinación de haluros con electrodos de Ag^0 en muestras reales. También se determinara la cantidad de ion cloruro presente en una muestra de orina humana.

Introducción

Nos centraremos en las valoraciones potenciométricas de precipitación y más concretamente en las que utilizan un electrodo de Ag^0 para la determinación de haluros utilizando como agente valorante disoluciones de ion Ag^+ .

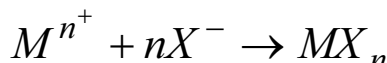
En general podemos decir que un metal, M, introducido en una solución que contiene iones del mismo metal M^{n+} , puede ser utilizado como un electrodo indicador para hacer un seguimiento de la concentración de M^{n+} en la solución. El potencial de dicho electrodo responderá de forma Nernstiana para la reacción electródica siguiente:



y por tanto la ecuación de Nernst, será:

$$E_{ind} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \left[M^{n+} \right]$$

Este electrodo por tanto será capaz de seguir una valoración de precipitación de un anión X^{-} que reaccione químicamente con el metal M^{n+} , según la reacción:



Si todo esto lo traducimos a un caso concreto, como es el caso que nos ocupa en nuestra práctica, donde el electrodo es de Ag^0 y la solución de Ag^+ , podremos determinar haluros, como el ion Cl^{-} . La curva de valoración teórica se podría construir teniendo en cuenta que el potencial de un electrodo de plata en una valoración potenciométrica de cloruros vendrá dado por la ecuación de Nernst siguiente:

$$E_{ind} = E_{AgCl/Ag^0} - 0.059 \log(Cl^{-}) = 0.222 - 0.059 \log[Cl^{-}]$$

o bien se puede utilizar el potencial normal del sistema Ag^+/Ag^0 y la expresión sería:

$$E_{ind} = E_{Ag/Ag^0} - 0.059 \log(Ag^+)^{-1} = 0.799 + 0.059 \log[Ag^+]$$

El primer potencial es más útil cuando existe un exceso de ión cloruro en el medio y el segundo es preferible cuando lo que existe en el medio es un exceso de ión plata.

Sección Experimental

Reactivos:

Prepare 250 ml de una solución 0.0100 M de nitrato de plata, a partir del reactivo puro, previamente secado a $110^{\circ}C$ en estufa durante 1 hora,

Prepare 25 ml de una solución de gelatina al 0.4%.

2 ml de ácido nítrico concentrado

Prepare 100 ml de una solución de KCl 0.0100M.

Equipos y Materiales:

- ✓ Potenciómetro Orion
- ✓ Electrodo combinado de Ag^0
- ✓ Agitador magnético y barrita agitadora
- ✓ Bureta de 50 ml
- ✓ Vasos de precipitados de 250 y 500 ml
- ✓ Matraz volumétrico de 1 litro
- ✓ Pipetas de 1 ml graduada y 10 ml aforada
- ✓ Tubo graduado de 25 ml
- ✓ Probeta de 500 ml

Procedimiento:

1 *Valoración de una cantidad conocida de solución patrón de ión Cl^-* : Se pipetea 10.0 ml de la solución de KCl en un vaso de 250 ml. Se añaden 10 ml de la solución de gelatina al 0.4% y se llevan a un volumen aproximado de 200 ml con agua destilada. Tras esto, se adicionan 2 ml de ácido nítrico concentrado. Se toman alícuotas de 25 ml y luego se sumerge el electrodo en el sistema y se regula la agitación de forma que no se produzcan remolinos. Se conecta el equipo en lectura de mV y se espera hasta su equilibrado (2 a 3 minutos), leyendo el potencial que marca el electrodo en la solución de cloruros. A continuación se comienza con las adiciones de AgNO_3 desde la bureta (previamente se llena la bureta con la solución de nitrato de plata patrón), primero en porciones de 1.0 ml y en la zona cercana al punto de equivalencia de 0.2 ml, sobrepasado el cual volveremos a realizar adiciones de 1.0 ml. En cada una de las adiciones de agente valorante, esperaremos a que el potencial se estabilice antes de realizar la lectura del mismo. En el caso de que el potencial tarde en estabilizarse, realizaremos la medida a un tiempo fijo, por ejemplo 1 minuto. Una vez terminadas las adiciones de reactivo, se construyen las curvas de valoración E v.s. cantidad de agente valorante adicionado, la primera y segunda derivada y grafica de Gran.

2^a *Determinación de cloruros en una muestra de orina humana*: Se toman 2 ml de la muestra de orina y se colocan en un vaso de 250 ml, se añaden 10 ml de la solución de gelatina al 0.4% y se lleva a un volumen aproximado de 200 ml. Tras esto se adicionan 2 ml de ácido nítrico concentrado. Se realiza la valoración de la misma forma que en el caso anterior, (alícuotas de 25 ml) efectuándose adiciones de Ag^+ hasta que no se produzca modificación significativa del valor del potencial, registrándose la curva de valoración experimental, así como la primera derivada. Esta determinación se realizará por duplicado.

Nota: El potencial del electrodo de referencia, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KNO}_3(\text{sat})$, utilizado en esta práctica tiene un valor de 480 mV

Resultados Y Cálculos:

Tabla de valores de potencial v.s. volumen de Ag^+ adicionado.

Curva de valoración experimental y primera derivada de la curva.

Calcular la concentración en mg/l de ión cloruro en la muestra de orina.

Calcular el valor teórico del potencial del sistema antes de la adición de Ag^+ , considerando una concentración de ión cloruro de 0.01M

Discusión Y Preguntas:

1.- Comentar brevemente la diferencia existente entre el valor calculado y el experimental (leído en el potenciómetro) antes de la primera adición de Ag^+ .

2.-¿Qué habría ocurrido en la determinación de cloruros, si la muestra de orina contuviera bromuro en una cantidad superior a la normal? (relación Br/Cl en orina de una persona adulta normal 1/2150).

3.-Teniendo en cuenta el resultado obtenido en la práctica. Estimar cuantos miligramos de ión cloruro se excretan en 24 horas, si el volumen medio de orina diario es de 1500 ml.

PRÁCTICA IV

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FLUORURO EN PREPARADOS FARMACÉUTICOS, MEDIANTE POTENCIOMETRÍA CON ELECTRODO SELECTIVO DE IONES.

Objetivos:

En esta práctica se pretende que el alumno adquiera los conocimientos necesarios para el manejo de electrodos selectivos de iones, así como de las técnicas potenciométricas directas. Por otra parte se pretende que el alumno aprenda a determinar la concentración de iones utilizando electrodos selectivos en muestras reales.

Introducción

Potenciometría Directa Y Electrodos Selectivos De Iones:

Como su nombre indica y como se comentó en la introducción de la práctica 4, un método potenciométrico de análisis no es nada más que la medida de un potencial con el fin de conocer la actividad (concentración) de una sustancia en disolución.

La técnica conocida con el nombre de potenciometría directa, consiste en la medida de la actividad (o concentración) de una especie química, midiendo directamente el potencial con el que está directamente relacionada, mediante una conocida función logarítmica conocida como ecuación de Nernst.

La aplicación más conocida de las potenciometrías directas es la utilización de lo que se conoce con el nombre de Electrodos Selectivos de Iones (ISE). Podemos decir que un electrodo selectivo de iones, consiste en una membrana que responde más o menos selectivamente a un ión determinado, y que está en contacto, por una parte, con la disolución del ión a determinar, y por otra, generalmente, con una disolución del mismo ión a una actividad fija, la cual está a su vez en contacto con un electrodo de referencia apropiado.

La modificación del transporte de materia debido a la presencia de la membrana puede dar lugar a diferencias de potencial electrostático, estos potenciales de membrana son función de la composición de las disoluciones y pueden por tanto relacionarse con las actividades de los iones de las mismas.

Una de las principales ventajas de este tipo de electrodos es que pueden construirse, en principio, para cualquier especie iónica, aunque las dificultades de la obtención de un electrodo específico provienen de las técnicas que se necesiten para su preparación. Constituyen una herramienta importante para la determinación de iones, debido a la capacidad que tienen para obtener selectiva y de forma continua la actividad de un ión en disolución.

Los electrodos selectivos de iones, se pueden clasificar de acuerdo con el estado físico de la sustancia (compuesto electroactivo) que forma la membrana del electrodo, en:

- ✓ Electrodo selectivo de iones de membrana sólida.
- ✓ De membrana homogénea, monocristal de una sustancia muy insoluble como el LaF_3 (electrodo selectivo de ión F^-) o de vidrio (utilizado en la medida de pH).
- ✓ De membrana heterogénea o de membrana precipitada, la muestra en este caso se forma cuando una sustancia activa o mezcla de sustancias, se incorporan a un material inerte.

- ✓ Electrodo selectivo de iones de membrana líquida, en estos electrodos, un soporte inerte saturado con una especie iónica, o no cargada, separa una fase acuosa de otra no acuosa.
- ✓ Electrodo selectivo de iones especiales
- ✓ Para gases
- ✓ Enzimáticos

En general, podemos decir que los electrodos de membrana tienen en común:

1. Se basan en el establecimiento de una diferencia de potencial entre las dos caras de la membrana que separa dos disoluciones de concentración diferente de la especie a determinar. Una de estas disoluciones es de concentración conocida, determinándose la de la otra por diferencia de potencial.
2. La diferencia de potencial establecida tiene como principal componente el cambio de energía libre asociada a la transferencia de masa a través de la membrana. Son fundamentalmente distintas a los electrodos que implican transferencia electrónica.
3. Todos ellos cumplen la Ley de Nernst.

Electrodo Selectivo De Fluoruros:

Quizás sea el electrodo selectivo de estado sólido más común, está basado en la utilización de un cristal de fluoruro de lantano impurificado con europio (II). En este caso, la impurificación (o dopaje) consiste en añadir pequeñas cantidades de Eu(II) en vez de La(III). La solución de relleno interna del electrodo consiste en NaF y NaCl 0.1M. Su fundamento consiste en que el ion fluoruro en solución está selectivamente absorbido en las dos caras del cristal; por lo que los iones F^- pueden moverse a través del cristal de LaF_3 . Al impurificar el LaF_3 con EuF_2 se producen lagunas reticulares de aniones en el cristal. Esto provoca que un ión F^- de un sitio adyacente a un hueco puede saltar a éste, dejando a su vez un nuevo hueco en el sitio que ocupaba. Así el fluoruro puede migrar de un lado a otro de la membrana y establecer una diferencia de potencial entre las caras del cristal, necesaria para el funcionamiento del electrodo.

La respuesta del electrodo de ión F^- viene dado por la ecuación:

$$E_{ind} = K - 0.059 \log(F^-)$$

Esta respuesta es casi Nernstiana (cumple la ecuación de Nernst) para un intervalo de concentración comprendido entre aproximadamente 10^{-6} y 1 M. Es importante que el pH sea controlado ya que a pH menores de 5 se forma HF o HF_2^- los cuales no pueden ser detectados por el electrodo. Ver manual del instrumento.

Reactivos:

1. Disolución de NaOH 5M. Preparar la disolución pesando aproximadamente 10 g de NaOH, disolviéndolos y llevándolos a un volumen final de 50 ml.
2. TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). Solución que se prepara disolviendo: 14,5 gramos de NaCl y 1 gramo de AEDT (sal disódica) en aproximadamente 125 ml de agua destilada, se añaden 14,25 ml de ácido acético glacial y se ajusta a pH 5.0-5.5 con NaOH 5 M y diluyendo finalmente a un volumen de 250ml. Pasar la solución a un envase de polietileno
3. Solución estándar de ión fluoruro 0.100M. Secar aproximadamente unos 0,2 gramos de NaF a 110°C durante 1 hora, enfriar en desecador. **(NOTA: EL NaF ES ALTAMENTE**

TOXICO lave con abundante agua si tiene contacto con el mismo) Pesar exactamente entre 0,11 y 0,12 gramos de NaF seco. Transferirlos una vez disueltos a un matraz volumétrico de 25 ml y enrasar con agua destilada. Una vez enrasado, pasar la solución a un envase de polietileno (que se enjuagará con una pequeña porción de la solución).

- Estándares de calibración. Se diluye en serie la solución estándar anterior (0.100M de ión F⁻) con agua destilada en matraz de 50 ml para preparar las siguientes concentraciones: 10⁻², 5x10⁻³, 10⁻³, 5x10⁻⁴, 10⁻⁴, 5x10⁻⁵, 10⁻⁵ y 10⁻⁶ M de ión F⁻. Una vez preparadas se guardarán en envases de polietileno actuando igual que en el punto anterior.
- Tomar 2.0 ml del producto farmacéutico, Listerine para niños, y enrasar a 50.0 ml con agua destilada. La solución es trasvasada a un frasco de polietileno.

Material Y Aparatos:

- ✓ pH-metro (con electrodo combinado de vidrio)
- ✓ Potenciómetro
- ✓ Electrodo selectivo de ión Fluoruro
- ✓ Electrodo de referencia externo (preferiblemente un calomel)
- ✓ Matraces volumétricos de 250, 50 y 25 ml.
- ✓ Vasos de precipitados de 250, 100 y 50 ml.
- ✓ Agitador magnético y barrita agitadora
- ✓ Pipetas de 25 y 50 ml
- ✓ Frascos de polietileno.

Procedimiento:

Limpie la superficie del electrodo de fluoruro suavemente sobre un papel de filtro humedecido. Enjuague con agua pura y séquelo con papel suave. Antes de cada uso

1°.- Determinación del rango de respuesta y linealidad del electrodo selectivo: Conectar los terminales de los electrodos al potenciómetro. En un vaso de precipitados de 50 ml colocar 25 ml de TISAB. Situar los electrodos en el interior del vaso que contiene el TISAB y conectar el potenciómetro en lectura de mV. Mientras se realiza la lectura, agitar la disolución con la ayuda de una barrita agitadora y un agitador magnético. Una vez obtenida la lectura constante (5 min. aprox.) de potencial, anotar el valor (es posible que alcanzar una lectura constante de potencial en este primer caso sea tedioso, por lo cual, de no alcanzarse esa constancia de potencial, tomar el valor del potencial pasados los primeros 5 minutos). Enjuagar y secar el electrodo. Repetir el procedimiento descrito para las soluciones estándar de fluoruro, siempre empezando por la más diluida 10⁻⁶ y terminando por la más concentrada 10⁻² M. De forma que se tomarán 25.0 ml de la solución de concentración conocida de ión F⁻ y se enrasa a un volumen final de 50.0 ml con la solución de TISAB. La solución se colocará en un vaso de precipitados de 50 ml, hasta cubrir los electrodos. Una vez obtenidas las lecturas de potencial, representar una curva de calibrado: potencial (mV) frente al logaritmo de la concentración de ión F⁻. La grafica debe consistir de dos líneas rectas, una de ellas horizontal. Este segmento indica que el electrodo ya no es sensible a esas concentraciones. Si se extrapola estas dos líneas hasta donde se intercepten podrá obtener un estimado de límite de detección del método. De no obtener estas dos líneas siga midiendo pF se soluciones mas diluidas hasta que al menos dos puntos consecutivos sean iguales. Todas las medidas deben repetirse 3 veces en la misma solución.

2°.- Análisis de una muestra problema: Se toman 25.0 ml de la solución problema previamente preparada y se enrasan a 50.0 ml con solución de TISAB. Se realiza la medida de potencial de esta solución de igual manera a como se ha descrito anteriormente. Se tomará la lectura media de

las tres realizadas y se llevará a la curva de calibrado anteriormente preparada, calculando la concentración de fluoruros en la muestra.

3.- Si la muestra problema es pasta dental tiene que dar un tratamiento diferente:

- Pese en vasos de 250mL separados y previamente pesados, dos muestras de pasta dental de 0,2 gramos cada una. A una de las muestras (muestra 1) es necesario dejarla secar por una hora a 105C y luego dejar enfriar a temperatura ambiente, pese nuevamente para obtener el peso de la muestra seca. Añádale 50 ml de TISAB e hierva por dos minutos con agitación. Enfríe la solución la solución y transfiera la solución a un matraz volumétrico de 100ml y complete con agua ultra pura. Mida el potencial de una porción de esta muestra
- La segunda muestra (muestra 2) sométala al siguiente tratamiento: añádale 50 ml de TISAB e hierva por dos minutos con agitación. Enfríe la solución la solución y transfiera la solución a un matraz volumétrico de 100ml y complete con agua ultra pura. Pequeñas cantidades de sólido pueden permanecer sin afectar la lectura ya que el fluoruro esta en solución (sí prefiere filtre antes de enrasar) Mida el potencial de una porción de esta muestra

4.- Si la muestra es orina o agua, se pipetea 20 ml de la muestra y se le adicionan 20 ml de la solución TISAB se agita durante 2 minutos y se realiza la lectura.

5.- Si la muestra es sal se pesan 5 gramos de la muestra y se disuelven en 200ml, de esta muestra se toman 20 ml y se le adicionan 20 ml de la solución TISAB se agita durante 2 minutos y se realiza la lectura.

(Las medidas potenciométricas de estas soluciones deben hacerse durante el mismo período del laboratorio en que son preparadas).

Cuando termine las medidas enjuague el electrodo con agua ultra pura y guárdelo con un pedazo de kimwipe humedecido.

Resultados, Cálculos y Discusión:

1. Concentración exacta del patrón de fluoruros preparado.
2. Representación gráfica de la curva de calibrado y margen de linealidad del electrodo.
3. Cálculo de la pendiente de la curva de calibrado.
4. Calcular los miligramos de NaF en cada 100 ml de preparado farmacéutico.
5. Discute los resultados obtenidos con respecto al contenido real de fluoruros en el preparado farmacéutico.
6. Comentar cuales han podido ser las causas de error, si es que han existido, así como los comentarios oportunos al respecto.

Preguntas:

1. ¿Qué valor se obtiene para la pendiente de la curva de calibrado?.
2. ¿Tienen relación el valor de la pendiente de la curva de calibrado y la ecuación de Nernst?
¿Por qué?
3. ¿Cuál es la razón para la utilización de TISAB?

4. Representar el esquema de una célula electroquímica para el electrodo selectivo de ion fluoruro utilizado en la práctica.
5. Dar una respuesta razonada sobre la utilización de frascos de polietileno en el proceso de almacenaje de las disoluciones que contienen fluoruros.

PRÁCTICA IV

DETERMINACIÓN DE ÁCIDO ASCORBICO (VITAMINA C) MEDIANTE POTENCIOMETRÍA

Objetivos:

En esta práctica se pretende que el alumno aplique los conocimientos adquiridos, relativos a las técnicas potenciométricas (potenciometría directa y valoración potenciométrica), y adquiera destrezas en el manejo de electrodos selectivos de iones para la cuantificación de especies en muestras reales.

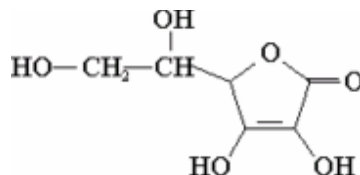
Introducción

El enantiómero L del ácido ascórbico (*ascórbico* procede de su capacidad para prevenir y curar el escorbuto), también conocido como **vitamina C**, es un ácido orgánico y un antioxidante perteneciente al grupo de vitaminas hidrosolubles. No se sintetiza en el organismo, por lo cual tiene que ser aportada en la dieta. Se encuentra, principalmente en verduras y frutas frescas y en los zumos de cítricos. La mayoría de las especies animales y vegetales sintetizan su propia vitamina C; por lo cual no constituye una vitamina para ellos. La síntesis se realiza en etapas catalizadas por cuatro enzimas que convierten la glucosa en ácido ascórbico.

Producto	mg /100 g de producto fresco
Guayaba	273
Pimentón	131
Brócoli	110
Kiwi	90
Fresa	60
Limón y Naranja	50

Contenido de vitamina C por cada 100 g

Se considera que las necesidades diarias de ácido ascórbico para un adulto no exceden de los 60 mg y que cantidades superiores a los 3 g diarios causan acidificación de la orina e incrementan el consiguiente riesgo de cálculos urinarios.

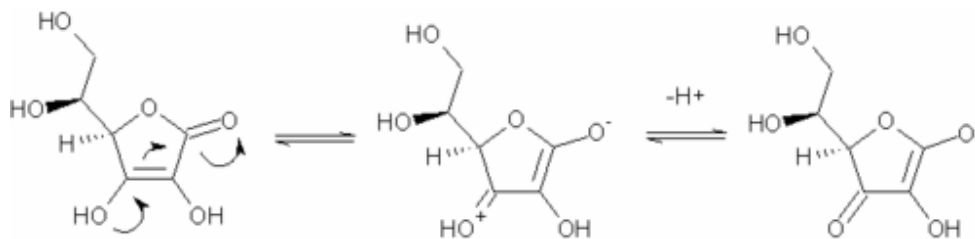


La fórmula molecular de la vitamina C es $C_6H_8O_6$ y su masa molecular: 176,1 g/mol. Se presenta en forma cristales blancos con ligero tono amarillo y posee un sabor ácido característico. La vitamina C se disuelve rápidamente en agua y etanol, pero es insoluble en cloroformo y éter. Una solución acuosa del 5% tiene un pH de 2,2-2,5. El ácido ascórbico se oxida fácilmente en

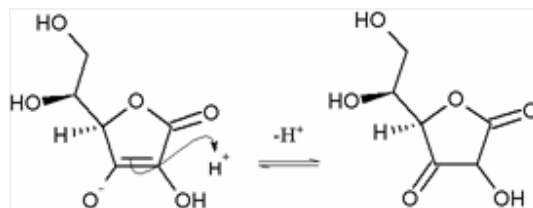
presencia de la luz y del aire por lo que se utiliza (entre otros), como revelador fotográfico y como conservante. El ácido ascórbico y sus sales de sodio, potasio y calcio (ascorbatos minerales) son solubles en agua por lo que no protegen a las grasas de la oxidación. Los ascorbatos minerales se preparan a partir de reacción del ácido con los respectivos carbonatos y bicarbonatos de calcio, magnesio, potasio y sodio. Los ascorbatos minerales pueden ser mejor tolerados que la vitamina en su forma ácida.

El ascorbato actúa como antioxidante debido a que su oxidación es menos energética que la de otras especies. Las especies oxidantes, tales como el radical hidroxilo formado a partir del peróxido de hidrógeno, contienen un electrón no apareado que las hace extremadamente reactivas y dañinas a nivel molecular, tanto para el ser humano como para las plantas. Esto se debe a su interacción con los ácidos nucleicos, las proteínas y los lípidos. Las especies oxidantes con oxígenos reactivos pueden abstraer un átomo de hidrógeno del ascorbato, que se convierte en monodeshidroascorbato que inmediatamente pierde otro electrón para convertirse en deshidroascorbato.

La vitamina C debe su acidez a los grupos -OH próximos al doble enlace. Uno de estos, el que se encuentra sobre el carbono más alejado del grupo carbonilo, forma un doble enlace con el carbono próximo (carbono gamma) cediendo un par de electrones, y convirtiéndose en un grupo oxonio ($=OH^+$). Simultáneamente, el doble enlace $C=C$ se mueve hacia el carbono del grupo ester de la lactona, y consecuentemente, el par de electrones del doble enlace carbonilo ($C=O$) se transfieren al átomo de oxígeno para formar un enolato ($C-O^-$). Una vez formada, la especie oxonio-enolato se desprotona dando a un carbonilo en el carbono gamma; este protón es el causante de la acidez del ácido ascórbico. Este enolato resultante entra en resonancia con la especie oxonio-enolato, lo cual le da gran estabilidad.



El ácido ascórbico también posee dos tautómeros inestables que se interconvierten rápidamente con intervención del protón; tal como se muestra en el esquema siguiente. Las especies dicetona pueden ser dos: la 1,2 dicetona y la 1,3 dicetona.



Cuantificación.

La cuantificación de la concentración de ácido ascórbico en una solución puede ser realizada empleando varias metodologías y técnicas; de las cuales las más comunes suelen ser las titulaciones con un agente oxidante.

1. Método del 2,6-diclorofenol-indofenol. (DCPIP por sus siglas en inglés)

Este es un agente oxidante de uso común. La solución azul del compuesto se añade a la solución de vitamina C hasta que se desarrolla un color rosa pálido que persiste por unos 15 segundos.

2. Iodo.

Este método incluye el uso de iodo e indicador de almidón. El iodo reacciona con el ácido ascórbico y cuando todo el ácido ascórbico ha reaccionado, el iodo queda en exceso, formando un complejo azulado con el indicador de almidón. La aparición de este color indica el punto final de la titulación.

3. Yodato/Iodo

El método anterior implica la preparación y estandarización de la solución de iodo. Una vía alternativa consiste en la generación de yodo en presencia de ácido ascórbico mediante reacción con iones yodato en solución ácida.

4. N-Bromosuccinamida (NBS)

Este es un agente oxidante menos común. En ésta titulación la NBS oxida al ácido ascórbico (en presencia de yoduro de potasio y almidón). Cuando la reacción se completa y la NBS se encuentra en exceso, ésta reacciona con el yoduro para liberar yodo, a partir del yoduro de potasio, que reacciona con el almidón para formar el complejo azulado característico, indicando el punto final de la titulación.

Reactivos:

- ✓ Hidróxido de sodio
- ✓ Ftalato ácido de potasio, previamente desecado a 110°C
- ✓ Ácido Ascórbico
- ✓ Muestra

Procedimientos:

Primera parte: Determinación potenciométrica directa.

Se disuelve la muestra problema en 100 ml de agua desionizada. Seguidamente se prepara una curva de calibración sencilla, empleando el ácido puro (en matraces de 50 ml), en el intervalo de concentraciones apropiado, con una extensión no mayor a tres ordenes de magnitud por arriba y por debajo del valor de concentración esperado; para esto es necesario tener una idea de cuál es la concentración del analito en la muestra.

Una vez preparadas estas soluciones, se procede a determinar el pH de cada una de las soluciones de la primera curva calibración sencilla, y se grafican los mismos en contra de la concentración de las soluciones patrón. Posteriormente, se determina el pH de la muestra y se interpola para determinar el intervalo de concentración para la siguiente curva de calibración. Esta última curva de calibración se prepara con un intervalo de un solo orden de magnitud alrededor de la concentración esperada para la muestra; de esta manera se ajusta la sensibilidad. Finalmente, se

preparan las correspondientes soluciones del patrón para la segunda curva de calibración, y se procede igual que antes para la determinación de la concentración del ácido en la muestra.

Segunda parte: Valoración de una solución preparada a partir de la muestra.

a) Valoración de una solución de NaOH de concentración apropiada con una solución de Ftalato ácido de potasio:

Se preparan las correspondientes soluciones de NaOH y ftalato de potasio. Se sumerge el electrodo en 20 ml de la disolución a titular, ajustando el sistema de agitación de manera que no lo golpee, y se añade NaOH desde la bureta en porciones de 1 ml hasta que se observa la aproximación del punto de inflexión; en este momento se añaden porciones de 0.2 a 0.3 ml. Después de cada adición, se permite que el sistema se estabilice y se toma lectura del valor de pH. Una vez acabada la adición de NaOH, se traza la gráfica de los valores de pH en función de los ml de NaOH añadidos y la gráfica $\Delta\text{pH}/\Delta V$ en función del volumen añadido y se calcula la concentración de NaOH en la disolución. Se repite al menos dos veces más, afinando la adición de NaOH, de manera que la divergencia entre dos normalidades no sea mayor de 2 ó 4 partes por mil.

b) Valoración de una solución de ácido ascórbico: Se transfieren 20 ml de muestra y se diluye en un matraz de 100 ml y se diluye con agua destilada. Se toman alícuotas de 20 ml y se precede a titular como en el caso anterior.

Tratamiento de los resultados:

Se debe incluir:

1. Estudio teórico de los sistemas en las condiciones de trabajo (curvas teóricas de titulación)
2. Reporte los valores de los puntos de equivalencia y sus respectivas ecuaciones
3. Dibuje las curvas de interés y determine la concentración de la muestra problema.
4. Determine la precisión, desviación estándar y sensibilidad y límites de detección en sus experimentos.

REFERENCIAS

1 (a) Determination of differential carbon dioxide concentration by conductimetric analysis Agronomy Journal, Vol 90, Issue 5 612-616, Copyright © 1998 by American Society of Agronomy. (<http://agron.scijournals.org/cgi/content/abstract/90/5/612>): There are many applications in such disciplines as agronomy, plant physiology, and ecology where it is necessary to measure the difference in atmospheric CO₂ concentration between two points. This is commonly done with an infrared gas analyzer, but such instruments are expensive, representing a substantial and sometimes prohibitive share of the cost.

(b) Catalogo Agua - Industria Crison, Crison Instruments SA, Barcelona, España.
http://www.crison.es/cast_indice_general_indu.html#

2 K. W. Pratt‡, W. F. Koch, Y. C. Wu, And P. A. Berezansky, Molality-Based Primary Standards Of Electrolytic Conductivity (Iupac Technical Report), Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 11, pp. 1783–1793, 2001.