

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA
UNAN- LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



“ESTUDIO DEL FUNCIONAMIENTO DE UN ELECTRODO DE GRAFITO COMO ELECTRODO INDICADOR MEDIANTE LA COMPARACION DE RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS VALORACIONES POTENCIOMETRICAS ACIDO-BASE.”

**TRABAJO MONOGRAFICO PARA OPTAR AL TITULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA**

PRESENTADO POR:

**Br. DIANA JOSE MEDRANO FUENTES
Br. YESSICA ISABEL VANEGAS OVIEDO**

TUTOR:

MSc. VERNON URIEL SANDOVAL RAMOS

LEÓN - NICARAGUA, ABRIL DEL 2016

“A LA LIBERTAD POR LA UNIVERSIDAD”



AGRADECIMIENTO

Primeramente damos gracias a Dios, por brindarnos la vida, por permitirnos culminar esta meta con éxito, llenándonos siempre de bendiciones, sabiduría y fortaleza ante toda adversidad.

A nuestra familia, que nos incentivaron y apoyaron en todo momento para seguir adelante y concluir esta meta propuesta.

A nuestro tutor MSc. Vernon Sandoval, por habernos guiado en el desarrollo de nuestro trabajo, demostrando su paciencia y preocupación por nosotras.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron en un momento determinado del proceso, a la realización del presente trabajo.

A todos nuestros maestros, por siempre apoyarnos en el camino de nuestra formación y compartir sus valiosos conocimientos con nosotras.



DEDICATORIA

A Dios, por brindarnos la sabiduría y la fuerza para culminar esta etapa muy importante de nuestra vida.

A nuestra familia y a todas las personas que nos ayudaron, por su sacrificio, comprensión y apoyo incondicional en el trayecto de nuestra carrera.

A nuestros maestros por enseñarnos el verdadero valor del estudio.



TEMA

“ESTUDIO DEL FUNCIONAMIENTO DE UN ELECTRODO DE GRAFITO COMO ELECTRODO INDICADOR MEDIANTE LA COMPARACION DE RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS VALORACIONES POTENCIOMETRICAS ACIDO-BASE.”



INDICE

I. RESUMEN	1
II. INTRODUCCIÓN	2
III. JUSTIFICACIÓN	3
IV. ANTECEDENTES	4
V. OBJETIVOS	6
VI. MARCO TEÓRICO	7
VI.1 VALORACIONES ACIDO-BASE.....	7
VI.2 ESTANDARIZACION DEL HIDROXIDO DE SODIO	9
VI.3 TITULACION DE ACIDO ACÉTICO CON HIDRÓXIDO DE SODIO	11
VI.4 TEORÍA DE LOS INDICADORES.....	12
VI.5 POTENCIOMETRÍA	13
VI.6 ELECTRODOS	15
VI.7 MÉTODOS PRINCIPALES PARA REALIZAR MEDICIONES POTENCIOMETRICAS	18
VI.8 GRAFITO	20
VI.9 TECNICAS PARA ESTIMAR EL VOLUMEN EN EL PUNTO FINAL DE UNA CURVA DE VALORACION.....	23
VII. METODOLOGÍA	24
VII.1 CRISTALERIA	24
VII.2 REACTIVOS	24
VII.3 EQUIPOS	25
VII.4 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	25



VII.5 PROCEDIMIENTOS	26
VIII. ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
VIII.1 LIMPIEZA DEL GRAFITO	30
VIII.2 FABRICACION DEL ELECTRODO DE GRAFITO	30
VIII.3 ACTIVACION DEL GRAFITO.....	31
VIII.4 ESTANDARIZACION DE LA SOLUCION VALORANTE (HIDRÓXIDO DE SODIO 0.200M).	32
VIII.5 VALORACION DE SOLUCION DE ACIDO ACETICO 0.02 M.....	33
VIII.6 COMPARACION DE LOS PROMEDIOS DE LAS VALORACIONES	44
VIII.7 VALORACIONES DE ACIDO ACETICO 0.02M PREPARADO CON CLORURO DE POTASIO 0.01M.....	46
VIII.8 COMPARACION DEL pH MEDIDO CON ELECTRODO DE CALOMEL, VIDRIO Y pH TEORICO CALCULADO.....	49
VIII.9 CONCENTRACION DE LAS VALORACIONES.	62
IX. CONCLUSIONES.....	64
X. RECOMENDACIONES	65
XI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	66
XII. ANEXOS.....	69



I. RESUMEN

El objetivo fundamental del presente trabajo, consistió en estudiar el funcionamiento de un electrodo de grafito, el cual fue fabricado por los estudiantes aplicando una serie de pasos para la preparación del mismo. Para realizar dicho estudio, se hizo una comparación de los resultados obtenidos a partir de las valoraciones potenciométricas ácido-base, las cuales se realizaron tanto con un electrodo de vidrio (Calomel) y uno de grafito.

En todas las valoraciones se siguió el mismo procedimiento, sin realizar cambios ya sea en las concentraciones u otros factores, esto debido a que se buscó determinar las diferencias que se dan al utilizar los diferentes electrodos en las mismas condiciones. Estas valoraciones se realizaron en diferentes periodos de tiempo, todo con el fin de verificar si el electrodo de grafito tiene un tiempo de vida para su funcionamiento. Lo cual se pudo observar mediante tablas en las que las lecturas de potencial disminuían, por lo que al graficar los valores, las curvas fueron disminuyendo, dependiendo de los días de uso.

Para llevar a cabo la comparación de los resultados de ambos electrodos, se procedió a representar gráficamente los datos obtenidos, visualizando así la diferencia que tiene un electrodo con respecto a otro. Basado en un estudio sencillo, se logró determinar que el electrodo de grafito presentó un funcionamiento aceptable. Ya que dichos resultados nos demuestran que es capaz de brindarnos lecturas, que al ser graficadas nos proporcionan curvas de valoración del mismo comportamiento que las de un electrodo de vidrio.



II. INTRODUCCIÓN

La electroquímica es una parte importante de la química, ayuda a comprender las relaciones entre los cambios químicos y la energía eléctrica, lo cual tiene importancia a nivel teórico y práctico.

Los métodos potenciométricos comprenden dos tipos fundamentales de análisis: uno implica la medición directa de un potencial de electrodo y el otro comprende la medición de los cambios de la fuerza electromotriz originados por la adición de un titulante a la muestra.

El equipo requerido para la aplicación de los métodos potenciométricos, incluye un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo para medir el potencial.

El uso de este equipo para realizar mediciones de las propiedades eléctricas de un sistema, se ve restringido en muchos laboratorios de enseñanza de química, debido a que los equipos comerciales fabricados con este fin tienen un alto costo y son frágiles.

En este caso, se propone la fabricación de un electrodo de grafito como indicador, utilizando materiales y reactivos disponibles en el laboratorio o fácilmente accesibles, a un bajo costo.

Con el electrodo de grafito fabricado por los mismos estudiantes, se podrán realizar mediciones de potenciales y seguir el curso de una valoración potenciométrica ácido-base. Se pretende integrar principios químicos y conocimientos de varias ramas de la química, que permitirá que los laboratorios de enseñanza cuenten con mayores números de instrumentos de medición.



III. JUSTIFICACIÓN

El estudio de los procesos electroquímicos, lleva a la comprensión y a la sistematización de los fenómenos óxido-reducción que ocurren en las valoraciones ácido-base. Sin embargo, los equipos comerciales usados con este fin, suelen ser frágiles y tienen un alto costo, haciéndolos poco adecuados, para su uso por estudiantes con poca experiencia, en el manejo de equipos. Pero, existe la necesidad de contar con estos equipos en los laboratorios para poder integrar los conocimientos de electroquímica.

Pocas publicaciones científicas, sugieren la sustitución de estos costosos electrodos indicadores, por un electrodo de grafito de bajo costo en diversas técnicas electro analíticas, una de las técnicas es la potenciométrica. La preparación de éste electrodo indicador de grafito, puede realizarse en el laboratorio por los mismos estudiantes. Para la preparación de éste electrodo, se necesita tiempo, pero es una buena opción para realizar las prácticas en los laboratorios, al no contar con los instrumentos necesarios. Mejorando de esta manera la habilidad que obtenemos, al ensamblar nuestros propios instrumentos, teniendo un mayor aprendizaje, ya que se tiene que saber lo que se está creando.

En lo que respecta al costo, de la fabricación del electrodo indicador de grafito, es una ventaja, ya que no requiere de materiales costosos y a la vez se pueden tomar materiales que se encuentre ya en el laboratorio, minimizando así gastos en la compra de estos.

Tanto el ensamblaje del electrodo indicador, como el manejo del mismo, se puede destacar que es sencillo ya que al prepararlo, el mismo estudiante, aprende acerca del uso de este electrodo.

El método que se utilizó para el estudio del electrodo indicador de grafito fueron las valoraciones potenciométricas ácido-base, ya que solo requiere comprobar el funcionamiento de este, mediante un análisis sencillo de comparación de datos.



IV. ANTECEDENTES

El uso de equipos, para realizar mediciones de las propiedades eléctricas de un sistema, se ve restringido, en muchos laboratorios de enseñanza de química, debido a que los equipos comerciales fabricados con este fin, tienen un alto costo y son frágiles. La determinación potenciométrica, requiere la utilización de un electrodo de vidrio acoplado a un potenciómetro. Estos electrodos de vidrio al ser muy frágiles, se dañan muy fácilmente debido a diferentes acciones. Por lo que se sugirió encontrar una solución a dicha problemática.

En muchas aplicaciones, es deseable que la medida de potencial de uno de los electrodos sea conocido, constante y completamente insensible a la composición de la solución en estudio.

Estudios potenciométricos, han sido documentados, utilizando un novedoso electrodo de grafito para la determinación selectiva de iones uranilo. En dichas investigaciones se concluye que, el electrodo propuesto, posee muy buenas selectividades, además de una amplia variedad de otros cationes que pueden ser estudiados, incluyendo metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición y de iones de metales pesados. [1]

Otros artículos publicados de potenciometría, indican la creación y utilización, de un nuevo electrodo, recubierto de grafito, para la determinación de plomo, sobre la base de una nueva síntesis del ionóforo, 1-hidroxi-2-{2 - [2 - (2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etoxi} metil-antraceno-9,10-diona. [2]

En lo que respecta al grafito, también puede participar, en la elaboración de electrodos que se basan, en la preparación del material compuesto por grafito, resina y los sólidos obtenidos de la síntesis de sílice dopada con hierro y con pares metálicos.



Partiendo de polvos sólidos de silica gel dopados con hierro y combinaciones de pares metálicos hierro-cobre y hierro-níquel, es posible fabricar electrodos de material compuesto de grafito/resina-epoxi, mezclados con dichos sólidos y en proporciones 99:1. [3] Los electrodos contruidos así, tienen posibilidades de obtener respuestas potenciométricas ante variaciones de concentraciones de iones arseniato ácido.

Un sistema potenciométrico, con un electrodo de grafito/epoxi, propuesto para la determinación de ácido L-ascórbico, en muestras farmacéuticas, muestra la simplicidad, rapidez y eficiencia, en relación con otros métodos, obtenido buenos resultados para su aplicación en investigaciones. [4]



V. OBJETIVOS

Objetivo General

- ❖ Estudiar el comportamiento de un electrodo de grafito como indicador y uno de vidrio mediante la comparación de las curvas de valoración potenciométrica ácido-base.

Objetivos específicos

- ❖ Elaborar un electrodo de grafito a partir de minas de grafito para su uso en valoraciones potenciométricas ácido-base.
- ❖ Comparar las curvas de valoración graficando los valores de potencial obtenidos en función del volumen agregado de NaOH.
- ❖ Determinar el punto de equivalencia de las titulaciones haciendo uso de las gráficas.
- ❖ Obtener los valores de pH mediante el cálculo de los volúmenes agregados.
- ❖ Determinar la concentración de ácido por cada adición de la base.



VI. MARCO TEÓRICO

VI.1 VALORACIONES ACIDO-BASE

La naturaleza de las sustancias es uno de los temas más estudiados por la química, ya que de acuerdo a ésta, los tipos de reacciones se determinan de acuerdo a la forma en que se presentan los reactivos en un proceso.

Habitualmente se trabaja con tres teorías de ácidos y bases. La teoría de Arrhenius, la teoría de Bronsted-Lowry y la teoría de Lewis.

- Según Arrhenius: llamamos ácido a la sustancia que produce iones H^+ en solución acuosa. Llamamos base a la sustancia que produce iones OH^- en solución acuosa.
- Según Bronsted-Lowry: llamamos ácido a una sustancia capaz de donar un protón a otra sustancia. Llamamos base a una sustancia capaz de aceptar un protón.
- Según Lewis: llamamos ácido a una sustancia capaz de aceptar un par de electrones. Llamamos base a una sustancia capaz de donar un par de electrones.

Los estudios cuantitativos de las reacciones de estequiometría conocida, se llevan a cabo de modo conveniente por medio de un procedimiento llamado valoración. La titulación o valoración es un método para determinar la cantidad de una sustancia presente en solución.

Las valoraciones constituyen un amplio y valioso conjunto de procedimientos cuantitativos que se usan mucho en química analítica. [5]



VI.1.1 SOLUCIÓN VALORANTE

En el experimento de valoración, una disolución de concentración conocida exactamente, se le denomina solución o reactivo valorante, se agrega de forma gradual a otra disolución de concentración desconocida, hasta que la reacción química entre las dos disoluciones sea completa.

VI.1.2 SOLUCIÓN VALORADA

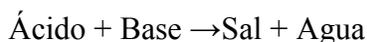
Es la solución o reactivo a ser valorado por la solución valorante, ésta es de concentración desconocida. [6]

VI.1.3 PUNTO DE EQUIVALENCIA

En el caso ideal, la adición se detiene cuando se agrega la cantidad de reactivo determinada y especificada por la siguiente ecuación.

$$C_A V_A = C_B V_B$$

A esta condición se le llama punto de equivalencia. En términos generales, la reacción entre cantidades equivalentes de ácidos y bases, se llama neutralización o reacción de neutralización. La característica de una reacción de neutralización es siempre la combinación de hidrogeniones que proceden del ácido, con hidroxiliones procedentes de la base, para dar moléculas de agua sin disociar, con liberación de energía calorífica como calor de neutralización y formación de una sal, generalmente de acuerdo a la expresión general siguiente. [7]



Así pues, la titulación (Figura 1), es un proceso en el cual la solución estándar que se encuentra en la bureta, se combina con una solución que contiene un beaker de concentración desconocida, esto para determinar dicha concentración.



La curva de titulación, es la gráfica que indica cómo el pH de la solución cambia durante el transcurso de la misma. [8]

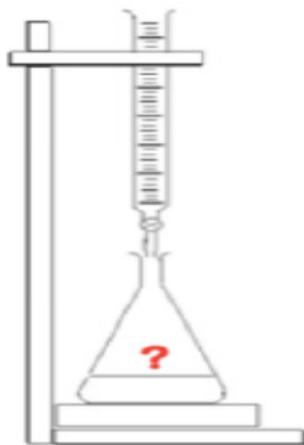


Figura 1. Montaje para realizar una titulación

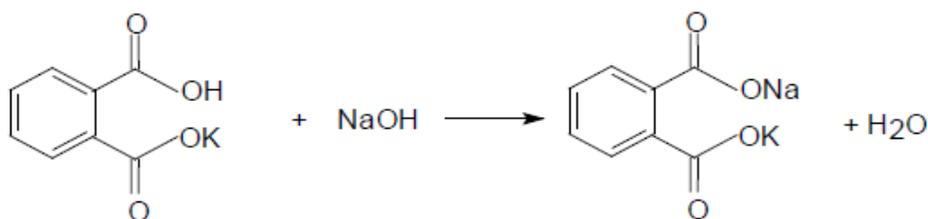
VI.2 ESTANDARIZACION DEL HIDROXIDO DE SODIO

Se conoce como estandarización, al proceso mediante el cual se realiza una actividad de manera standard o previamente establecida. El término estandarización proviene del término standard, aquel que refiere a un modo o método establecido, aceptado y normalmente seguido para realizar determinado tipo de funciones. Un estándar, es un parámetro esperable para ciertas circunstancias o espacios y es aquello que debe ser seguido en caso de recurrir a algunos tipos de acción.

Para poder llevar a cabo el proceso de titulación, primeramente se tiene que estandarizar la base que es el hidróxido de sodio, esto con el fin de saber su concentración real. Es una forma de verificar que el proceso se está llevando a cabo a la misma concentración estipulada en el procedimiento. [9]



La estandarización puede realizarse con ftalato ácido de potasio, que es un patrón primario. Como indicador en la titulación se emplea fenolftaleína. La reacción de neutralización que tiene lugar en esta valoración es:



Para realizar el cálculo de la concentración de NaOH, se tiene que realizar el procedimiento por triplicado, de los tres valores obtenidos se procede a calcular una media. La cual será aplicada a la siguiente ecuación. [10]

Calculo de la Molaridad (Concentracion) :

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{\left(\frac{M_{\text{KHP}}}{PM_{\text{KHP}}} \right)}{V_{\text{NaOH}}}$$

donde

M_{KHP} es la masa promedio de Ftalato acido de potasio.

PM_{KHP} es el peso molar del Ftalato acido de potasio.

V_{NaOH} es el volumen de NaOH gastado en la valoracion.



VI.3 TITULACION DE ACIDO ACÉTICO CON HIDRÓXIDO DE SODIO

En la valoración de un ácido débil con una base fuerte, como el caso del ácido acético (HAc) con el hidróxido de sodio (NaOH), el punto de equivalencia se produce a $\text{pH} > 7$, en el mismo la disolución es básica, al sufrir hidrólisis el anión acetato de la sal, pues proviene de un ácido débil y una base fuerte. En la gráfica 2, se observa que al ir añadiendo los mL de base, antes del punto de equivalencia hay exceso de HAc y la disolución es ácida, en el punto de equivalencia se ha producido la neutralización, aunque la disolución es básica, por el tipo de sal formada, y después del punto de equivalencia hay exceso de NaOH, la disolución es más básica. [11]

La reacción que se obtiene es esta titulación es la siguiente:

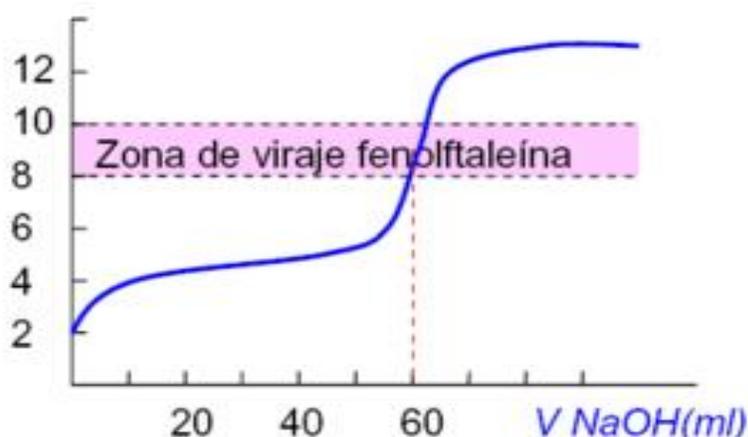


Figura 2. Valoración Ácido Débil- Base Fuerte (HAc y NaOH)



VI.4 TEORÍA DE LOS INDICADORES

Una forma de detectar el punto final de una valoración, es hacerla en presencia de un indicador, es decir una sustancia cuyo color depende del medio en el que se encuentre.

La fenolftaleína y azul de metileno son indicadores que se usan muy a menudo en las titulaciones ácido-base, ya que presentan características diferentes con respecto a la coloración en la forma básica y la ácida.

Dado que los indicadores tienen como función manifestar el punto de equivalencia de una reacción, debemos tener en cuenta que esta operación se realiza por un operador, cuyo ojo no está capacitado para diferenciar pequeñas variaciones de color. Para ello existe un rango, en el cual el ojo humano percibe el cambio de color, y por tanto da por terminada la reacción, a esto se le llama intervalo de viraje del indicador.

Al realizarse una valoración, determinamos que indicador se debe utilizar por medio de su intervalo en el cual se da el viraje o cambio de coloración, el que está dado por un rango de pH. A continuación se presentan ejemplos de este en la tabla 1. [12]

Tabla 1. Indicadores con su intervalo de viraje y coloración.

Nombre del indicador	Intervalo de viraje	Color en medio	
		Ácido	Básico
Anaranjado de metilo	3,8 a 4,4	Rojo	Amarillo
Fenolftaleína	8,0 a 10	Incoloro	Rojo-fucsia
Azul de bromotimol	6,0 a 7,6	Amarillo	Azul



VI.4.1 EXIGENCIAS DE UN INDICADOR

- 1) A valores cercanos de pH, el color del indicador debe diferenciarse claramente.
- 2) El cambio de color del indicador debe ser un proceso plenamente reversible.
- 3) El color del indicador debe ser lo más intenso posible.
- 4) La cantidad de álcali o ácido necesaria para hacer cambiar el color del indicador, debe ser tan insignificante que altere los resultados de la titulación.
- 5) El color del indicador debe cambiar bruscamente en un pequeño intervalo de valores de pH. [13]

Las principales soluciones patrón en este método son las soluciones de ácidos (HCl) o de álcali (NaOH). El hidróxido de sodio es una de las bases más utilizadas en el laboratorio. Esta base es afectada por el dióxido de carbono (CO_2) carbonatándose. Como consecuencia de esta reacción disminuye la concentración de la solución. Se debe contener bien tapada en frasco.

VI.5 POTENCIOMETRÍA

Para realizar un esbozo de las principales técnicas electro analíticas, es preciso tener en cuenta las propiedades que se están midiendo. Por ello, los métodos básicos que deben listarse son: las técnicas voltamétricas, la conductrimetría, la electrogravimetría y la coulombimetría. Estas dos últimas opciones, son conocidas como técnicas crono, justamente porque tienen la capacidad de medir la magnitud electroquímica en función directa con el tiempo.

En general, es importante destacar que todas estas técnicas tienen en común su gran selectividad, así como también una adecuada sensibilidad. El costo, a la hora de ser aplicadas es infinitamente inferior al de otros métodos disponibles.

La potenciometría, es una de las tantas técnicas abarcadas por la electro analítica, para la determinación de la cantidad de sustancia presente en una solución.



Antes de referirnos a ella en detalle, es importante conocer en qué consiste efectivamente un método electro analítico, que por otra parte, pueden subdividirse en diferentes sistemas o procedimientos. [14]

VI.5.1 FUNCIÓN PRIMORDIAL DE LA POTENCIOMETRÍA

Esta técnica, es utilizada para determinar la concentración de una especie electro activa o de una disolución, empleando dos elementos fundamentales. Por un lado, utiliza un electrodo de referencia. Así mismo, se requiere de la presencia de un electrodo de trabajo. Este tipo de electrodo, se caracteriza por contar con una gran sensibilidad en relación con la especie electro activa. Estos electrodos de trabajo, presentan una amplia gama de variedades, los podemos encontrar con distintos modelos y clases.

En esta técnica también entra en juego otro factor indispensable. Se trata de los electrodos selectivos, que también son denominados como electrodos de membrana. Además de esta opción hay otra más que se emplea en la potenciometría: los electrodos de pH.

Cabe mencionar que éstos comenzaron a ser empleados a comienzos del siglo XX y evolucionaron tanto que actualmente se constituyen en el modelo más requerido a la hora de emplear la técnica electro analítica.

Otros electrodos que son considerados como apropiados para aplicar la potenciometría son, por mencionar algunos ejemplos, los electrodos de membrana de cristal, los electrodos confeccionados en vidrio, los que cuentan con una membrana en estado líquido, los que tienen una membrana polimérica y aquellos que son metálicos. [15]



VI.6 ELECTRODOS

La potenciometría, es el único método electroquímico, en el que se mide directamente un potencial de equilibrio termodinámico y en el cual esencialmente no fluye corriente neta. El instrumental necesario para las medidas potenciométricas, comprende un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo de medida de potencial. [16]

VI.6.1 TIPOS DE ELECTRODOS

VI.6.1.1 ELECTRODOS DE REFERENCIA

En muchas aplicaciones, es deseable que el potencial de media celda de uno de los electrodos sea conocido, constante y completamente insensible a la composición de la solución en estudio. Un electrodo con estas características, se denomina electrodo de referencia.

Un electrodo de referencia, debe ser fácil de montar, proporcionar potenciales reproducibles y tener un potencial sin cambios con el paso de pequeñas corrientes. Dos electrodos comúnmente utilizados, que satisfacen estos requisitos son, el Electrodo de Calomel y el Electrodo de Plata-Cloruro de Plata. [17]

VI.6.1.1.1 TIPOS DE ELECTRODO DE REFERENCIA

VI.6.1.1.1.1 ELECTRODO DE CALOMEL

Las medias celdas de calomel se representan como sigue a continuación:



Donde x representa la concentración molar de cloruro de potasio en la solución. La reacción del electrodo es:





El potencial de esta celda, varía con la concentración del cloruro x , y esta cantidad debe especificarse al escribir el electrodo. En la tabla 2, se pueden ver los diferentes nombres de los electrodos de calomel según la concentración de cloruro de potasio, y las expresiones, que permiten calcular los potenciales de electrodos, para las medias celdas de calomel respecto al electrodo estándar de hidrógeno, a temperaturas menores de 25°C.

Tabla 2. Clasificación del electrodo de Calomel

<i>Nombre</i>	<i>Conc. Hg_2Cl_2</i>	<i>Conc. KCl</i>	<i>Potencial del Electrodo (V)</i>
Saturado	Saturado	Saturado	$+ 0,241 - 6,6 \cdot 10^{-4} (t-25)$
Normal	Saturado	1,0 M	$+ 0,280 - 2,8 \cdot 10^{-4} (t-25)$
Decimonormal	Saturado	0,1 M	$+ 0,334 - 8,8 \cdot 10^{-5} (t-25)$

El electrodo saturado de calomel, es el más utilizado por la facilidad de su preparación. Sin embargo, comparado con los otros dos, posee un coeficiente de temperatura algo mayor.

Se pueden obtener en el comercio varios tipos de electrodos de calomel que resultan adecuados. En la Figura 3, se muestra un modelo típico de este. El cuerpo del electrodo consiste en un tubo de vidrio de 5 a 15 cm de largo y 0,5 a 1 cm de diámetro. Un tubo interior contiene una pasta de mercurio-cloruro de mercurio (I) conectado a la solución saturada de cloruro de potasio del tubo externo, a través de un pequeño orificio. [18]

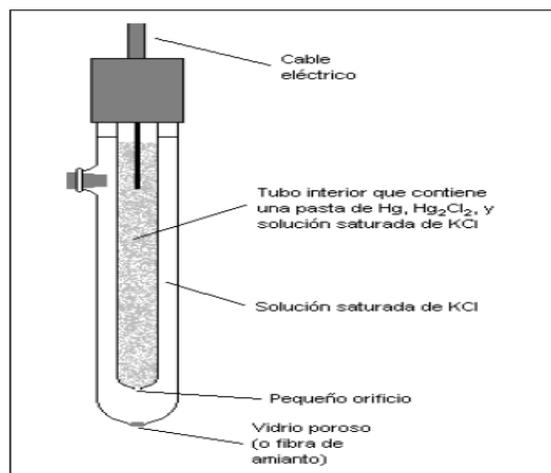
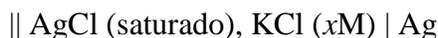


Figura 3. Electrodo de referencia de calomel típico



VI.6.1.1.2 ELECTRODO DE PLATA-CLORURO DE PLATA

Un sistema de electrodos análogo al electrodo de calomel, consta de un electrodo de plata sumergido en una solución de cloruro de potasio saturada también de cloruro de plata:



La semi reacción que tiene lugar es:



Normalmente, este electrodo se prepara con una solución saturada de cloruro de potasio, siendo su potencial a 25°C de +0,197 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

VI.6.1.2 ELECTRODOS INDICADORES

Junto con el electrodo de referencia, se utiliza un electrodo indicador cuya respuesta depende de la concentración del analito. Los electrodos indicadores para las medidas potenciométricas, son de dos tipos fundamentales, denominados metálicos y de membrana. Estos últimos se denominan también electrodos específicos o selectivos para iones.

VI.6.1.2.1 TIPOS DE ELECTRODOS INDICADORES

- Electrodos Indicadores Metálicos
- Electrodos Indicadores de Membrana
- Electrodo de Vidrio Para la Medida del pH

El electrodo indicador, es más importante para la medida del protón. Su uso es muy conveniente y está sujeto a pocas de las interferencias que afectan a otros electrodos sensibles al pH. [18][19]



Pueden utilizarse diferentes métodos para la determinación del punto de equivalencia en una titulación potenciométrica. El método más directo, consiste en una gráfica directa del potencial en función del volumen del reactivo. El punto medio en la porción de la curva que asciende o desciende rápidamente, se estima visualmente y se toma como punto de equivalencia. Existen diferentes métodos mecánicos que ayudan a establecer éste punto medio, mejorando la precisión.

Un método muy conveniente es el del criterio de las derivadas. Ya que el punto final es matemáticamente un punto de inflexión en una función, su primera derivada debe ser un máximo o un mínimo y su segunda derivada debe ser igual a cero. [19]

VI.7 MÉTODOS PRINCIPALES PARA REALIZAR MEDICIONES POTENCIOMETRICAS

El primero, consta en hacer una sola medición de potencial de la celda, a esto se le llama potencimetría directa y se utiliza principalmente para calcular el pH de solución acuosa.

En el segundo, el ión se puede titular y el potencial se mide en función del volumen del titulante. A esto se le llama titulación potenciométrica, la cual utiliza la medición de un potencial para detectar el punto de equivalencia de una titulación. El único requisito es que la reacción incluya un aumento o disminución de un ión sensible el electrodo. En una titulación potenciométrica directa, el punto final de la reacción se detecta determinando el volumen en el cual ocurre un cambio de potencial relativamente grande cuando se adiciona el titulante.

Cuando la reacción ocurre entre una base fuerte y un ácido débil, el anión del ácido sufre una hidrólisis, por lo que el pH al que ocurre la neutralización es mayor que 7. Y en la situación contraria, entre ácido fuerte y una base débil, el catión de la base sufre una hidrólisis produciéndose iones hidrónico, por lo que el pH es menor que 7. La titulación potenciométrica se realiza cuando no es posible la detección del punto final de una valoración empleando un indicador visual. [20]



Se considera uno de los métodos más exactos, porque el potencial sigue el cambio real de la actividad y, el punto final coincide directamente con el punto de equivalencia.

Las principales ventajas del método potenciométrico, son su aplicabilidad a soluciones turbias, opacas, coloreadas, cuando sean inaplicables o no se puedan obtener indicadores visuales adecuados. El método de titulación potenciométrica ácido – base, se fundamenta en que los iones hidrógenos presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de solutos, son neutralizados mediante titulación con un álcali estándar.

El proceso consiste en la medición y registro del potencial de la celda (en mili voltios o pH) después de la adición del reactivo (álcali estándar) utilizando un potenciómetro o medidor de pH. Para encontrar la concentración del analito, se construye una curva de titulación graficando los valores de potencial (mV) o pH observados contra el volumen acumulativo (ml) de la solución titulante empleada. La curva obtenida debe mostrar uno o más puntos de inflexión (punto de inflexión es aquel en el cual la pendiente de la curva cambia de signo).

La titulación de un ácido débil con una base fuerte se caracteriza por varias etapas importantes:

- Al principio, la solución sólo contiene iones hidronios y existe relación entre su concentración y su constante de disociación.
- Después de agregar varias cantidades de base, se producen una serie de amortiguadores, donde existe relación entre la concentración de la base conjugada y la concentración del ácido débil.
- En el punto de equivalencia la solución sólo contiene la forma conjugada del ácido, es decir, una sal.
- Después del punto de equivalencia, existe base en exceso. [20]



VI.8 GRAFITO

El grafito es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono junto al diamante, los fulerenos, los nanotubos y el grafeno. A presión atmosférica y temperatura ambiente es más estable el grafito que el diamante, sin embargo la descomposición del diamante es tan extremadamente lenta que sólo es apreciable a escala geológica. [21] En otras palabras, el grafito es el alótropo más estable del carbón en condiciones estándar de presión y temperatura.



Figura 4. Carbón presentado en polvo, lápiz de grafito y diamantes.

VI.8.1 ESTRUCTURA

En el grafito, los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , esto significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° (estructura hexagonal) y que un orbital Π perpendicular a ese plano quede libre (estos orbitales deslocalizados son fundamentales para definir el comportamiento eléctrico del grafito).

El enlace covalente entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte, sin embargo las uniones entre las diferentes capas se realizan por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales Π , y son mucho más débiles.



Se podría decir que el grafito está constituido por capas de grafeno superpuestas. Esta estructura laminar hace que el grafito sea un material marcadamente anisótropo.

Al igual que el diamante, el grafito está constituido exclusivamente por átomos de carbono, pero con una estructura cristalina particular. Tanto el grafito como el diamante son formas alotrópicas del carbono, de entre las múltiples que son posibles. El grafito, como el diamante, es un mineral semimetálico. Se conocen procesos mediante los cuales el grafito puede convertirse en diamante mediante el uso de muy elevadas presiones y temperaturas, pero esos métodos son de un coste superior al valor de mercado de los diamantes que se obtendrían, por lo que el hecho apenas se ha aprovechado comercialmente excepto para fabricar microdiamantes empleados en herramientas especiales. [21]

VI.8.2 PROPIEDADES

El grafito es de color negro con brillo metálico, refractario y se exfolia con facilidad. En la dirección perpendicular a las capas presenta una conductividad de la electricidad baja y que aumenta con la temperatura, comportándose pues como un semiconductor. A lo largo de las capas la conductividad es mayor y aumenta proporcionalmente a la temperatura, comportándose como un conductor semimetálico.

Aunque tanto el grafito como el diamante están formados exclusivamente por átomos de carbono, el grafito es muy blando y opaco, mientras que el diamante es el mineral más duro según la escala de Mohs y además deja pasar la luz a través de sí, estas marcadas diferencias físicas se deben exclusivamente a las diferentes redes cristalinas o retículos sobre las que se disponen los átomos de carbono en el grafito (átomos de carbono en los vértices de prismas hexagonales) y en el diamante (la red cristalina está hecha de tetraedros regulares cuyos vértices son átomos de carbono). [21]



VI.8.3 APLICACIONES

- El grafito mezclado con una pasta se utiliza para fabricar la mina de los lápices.
- Se usa como componente de ladrillos, crisoles, etc.
- Al deslizarse las capas fácilmente en el grafito, resulta ser un buen lubricante sólido.
- Se utiliza en la fabricación de diversas piezas en ingeniería, como pistones, juntas, arandelas, rodamientos, etc.
- **Debido a su conductividad eléctrica se usa para fabricar electrodos.** También tiene otras aplicaciones eléctricas, como los carbones de un motor (escobillas), que entran en contacto con el colector.
- Se emplea en reactores nucleares, como moderadores y reflectores.
- Es usado para crear discos de grafito parecidos a los de discos vinilo salvo por su mayor resistencia a movimientos bruscos de las agujas lectoras.
- Se puede crear Grafeno, material de alta conductividad eléctrica y térmica, futuro sustituto del silicio en la fabricación de chips.
- Se emplea en la fabricación de carretes y cañas de pesca. [21]

VI.8.4 COMPUESTOS DE INTERCALACION DE GRAFITO

Distintas moléculas o iones pueden penetrar en las capas del grafito. Por ejemplo el potasio puede ceder un electrón al grafito, quedando el ion de potasio, K, entre las capas. Este electrón contribuye a aumentar la conductividad que presentaba el carbono.

Se pueden preparar diferentes compuestos de intercalación con distintas estequiometrias y distintas especies.

En algunos casos la conductividad resultante es mayor, como en el caso del potasio, y es lo que ocurre generalmente, pero en otros, como por ejemplo con flúor, es menor. [21]



VI.9 TECNICAS PARA ESTIMAR EL VOLUMEN EN EL PUNTO EQUIVALENCIA DE UNA CURVA DE VALORACION

VI.9.1 METODOS DE LOS CÍRCULOS

Consiste en trazar dos círculos abarcando las curvaturas antes y después del punto de equivalencia. Se unen los centros de los círculos con una recta y el punto donde se interceptan con la curva de valoración proyectando hacia el eje de V_b se obtiene el volumen en el punto final.

VI.9.2 PRIMERA DERIVADA

$(dpH/dx = F(vB^{\wedge}))$ alrededor del punto de equivalencia (antes y después). $V_b' = V_b + \Delta V_b/2$. El volumen de base correspondiente al máximo de la curva es el volumen de punto final. Por medio de esta se estima el volumen en el punto final.

VI.9.3 SEGUNDA DERIVADA

(d^2pH/dV_b^2) esta se calcula en función de base añadida V_b'' . Donde $V_b'' = V_b' + \Delta V_b'/2$. El intercepto con el eje V_b es el volumen de base en el punto final. [22]



VII. METODOLOGÍA

VII.1 CRISTALERÍA

- ❖ Bureta de 50 mL (PYREX)
- ❖ Beaker de 250, 100 y 10 mL (PYREX)
- ❖ Probeta de 10 y 100 mL (PYREX)
- ❖ Pizeta (FISHER BRAND)
- ❖ Balón aforado de 500 y 250 mL (KIMAX)
- ❖ Erlenmeyer de 250 mL (PYREX)
- ❖ Varilla de vidrio
- ❖ Espátula de acero
- ❖ Soporte
- ❖ Clamps

VII.2 REACTIVOS

- ❖ Ácido clorhídrico 37-38% (MERCK)
- ❖ Ácido acético 99.97% (J. T. BAKER)
- ❖ Ácido sulfúrico 97.70% (J. T. BAKER)
- ❖ Permanganato de potasio 99.3% (FISHER SCIENTIFIC)
- ❖ Hidróxido de sodio 99.97% (FISHER SCIENTIFIC)
- ❖ Cloruro de potasio 99.5% (GERMED)
- ❖ Ftalato ácido de potasio 99.98% (FISHER SCIENTIFIC)
- ❖ Fenolftaleína 1% (MERCK)
- ❖ Etanol 90% (FISHER SCIENTIFIC)
- ❖ Agua destilada



VII.3 EQUIPOS

- ❖ Potenciómetro (LPH230T)
- ❖ Electrodo de vidrio (CALOMEL)
- ❖ Agitador magnético (TACUSSEL)
- ❖ Balanza analítica (EXPLORER PRO-OHAUS)
- ❖ Magneto

VII.4 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

❖ SOLUCIÓN PARA LA LIMPIEZA DEL GRAFITO (HCl, 6 M)

Disolver 50 mL de HCl concentrado en 50 mL de agua destilada.

❖ SOLUCIÓN PARA LA ACTIVACIÓN DEL GRAFITO (PERMANGANATO DE POTASIO ACIDIFICADO 1 M (0.5 M CON RESPECTO AL ÁCIDO SULFÚRICO))

Diluir 2.72 ml de H₂SO₄ en 100 mL de agua destilada. Pesar 7.9016 g de KMnO₄ y diluirlos en 50 ml de la solución H₂SO₄ 0.5 M.

❖ SOLUCION VALORANTE (HIDRÓXIDO DE SODIO 0.02M)

Pesar 0.8 g de NaOH y diluir con agua destilada hasta 100 mL.

❖ SOLUCION VALORADA 1 (ÁCIDO ACÉTICO 0.02 M)

Solución madre 0.5 M: diluir 2.55 mL de ácido acético en agua destilada, aforar a 100 mL.

Tomar 4 mL de la solución madre y diluirla en agua destilada hasta los 100 mL.

❖ SOLUCION VALORADA 2 (ÁCIDO ACÉTICO EN CLORURO DE POTASIO 0.01 M)

Diluir 0.3727 g de KCl, en agua destilada hasta aforo de balón de 500 mL. Tomar 0.52 mL de ácido acético y aforar a 500 mL con KCl.

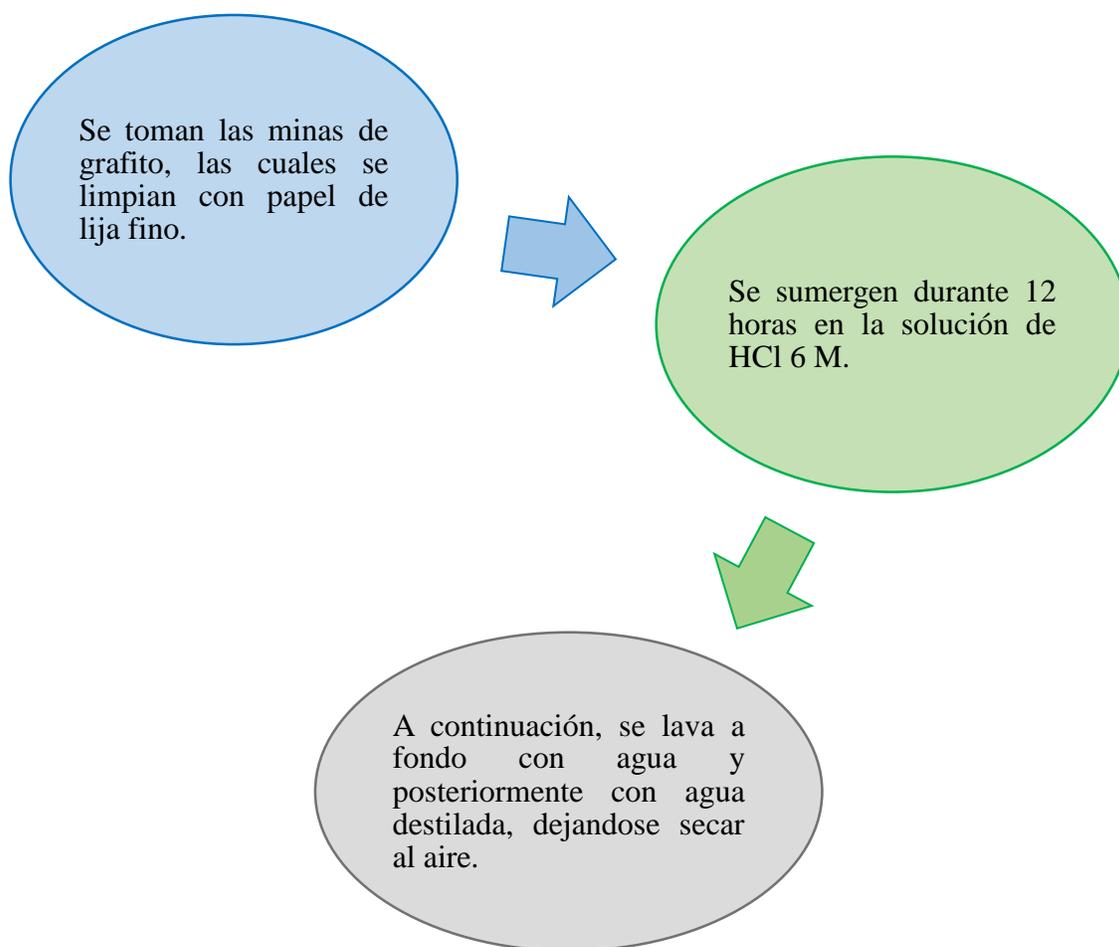


❖ SOLUCION DE FENOLFTALEINA 0.01 %

Pesar 0.01 g de fenolftaleína y disolverlo en 10 mL de etanol.

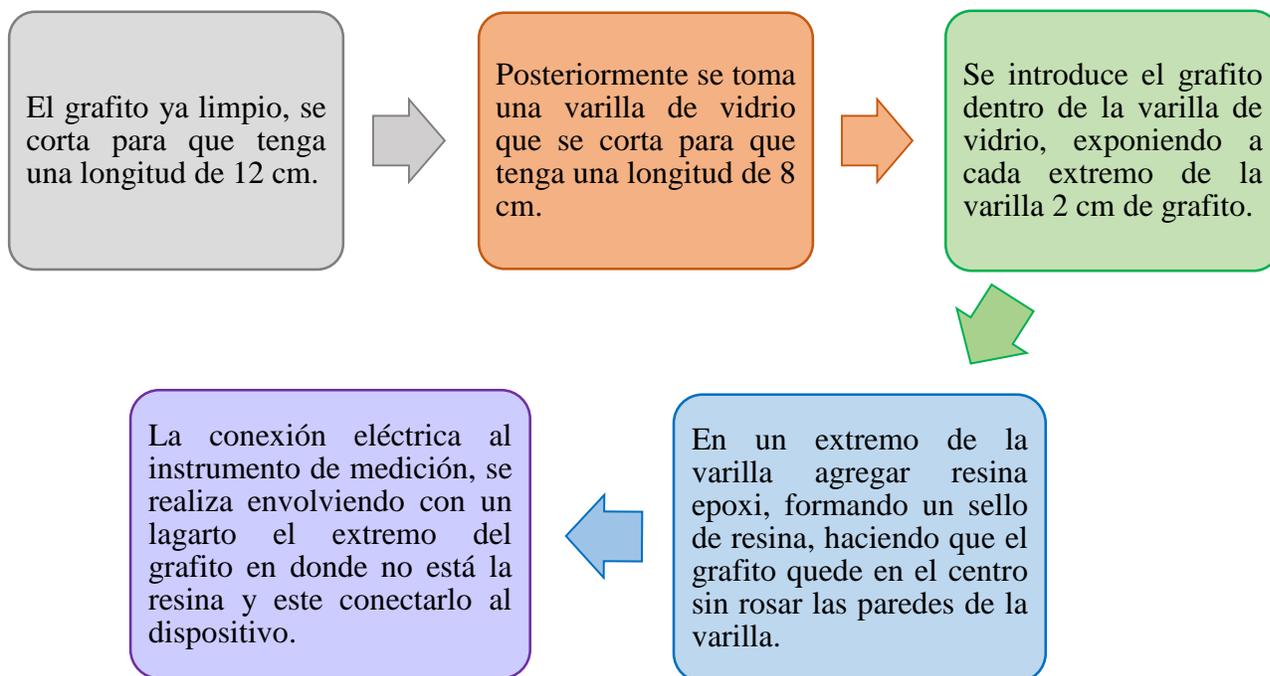
VII.5 PROCEDIMIENTOS

VII.5.1 LIMPIEZA DEL GRAFITO

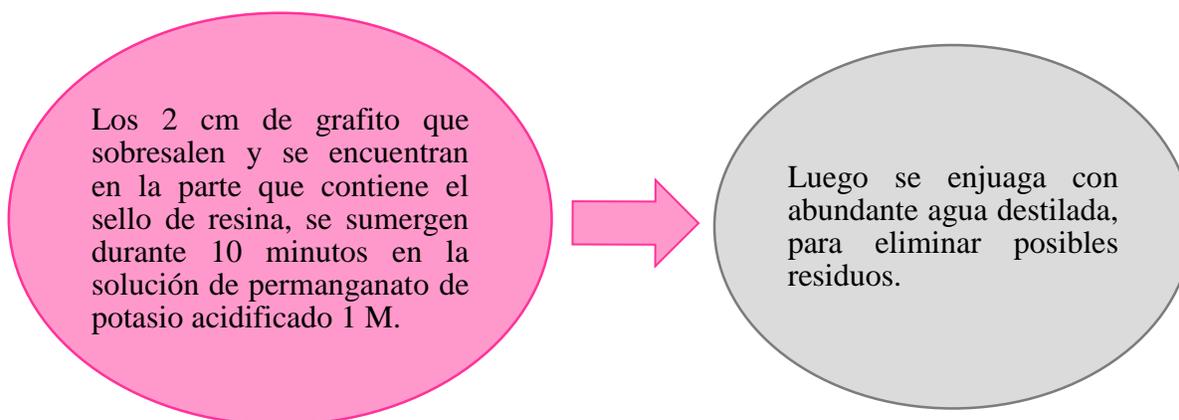




VII.5.2 FABRICACION DEL ELECTRODO DE GRAFITO



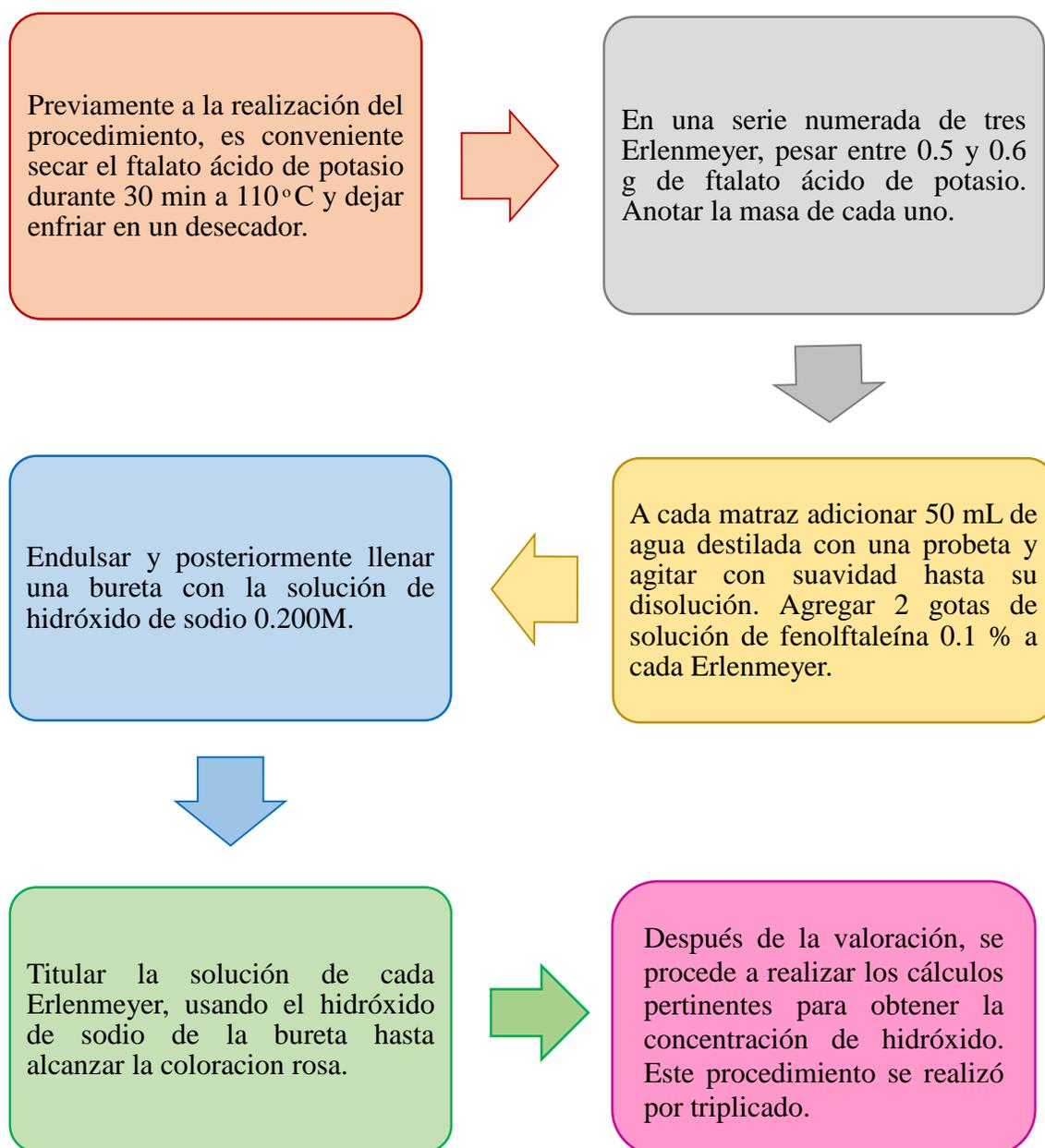
VII.5.3 ACTIVACION DEL GRAFITO





VII.5.4 ESTANDARIZACION DE LA SOLUCION VALORANTE (HIDRÓXIDO DE SODIO 0.200 M).

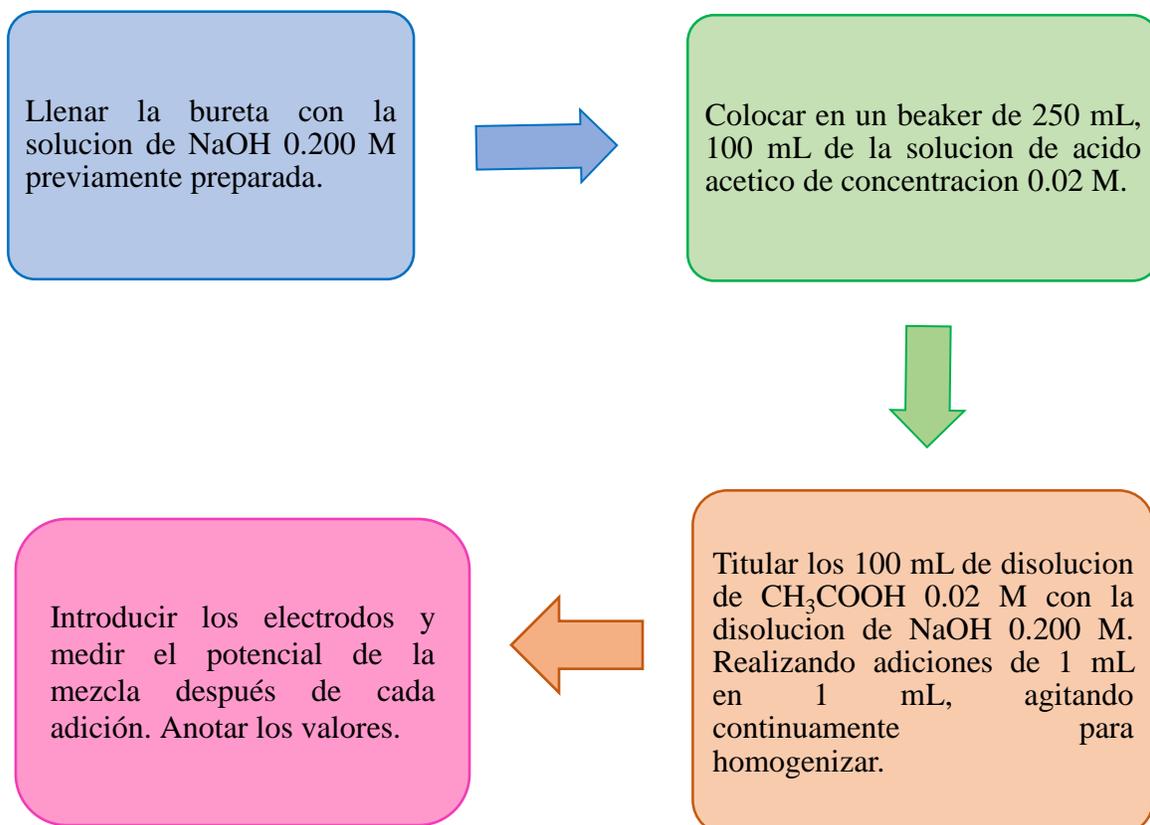
Antes de realizarse la valoración, se realizó la estandarización del método, para ello se utilizó una solución de hidróxido de sodio 0.200 M, ftalato ácido de potasio y fenolftaleína.





VII.5.5 PROCEDIMIENTO DE TITULACION.

VALORACION DE UNA SOLUCION DE ÁCIDO ACETICO 0.02 M.





VIII. ANÁLISIS DE RESULTADOS

VIII.1 LIMPIEZA DEL GRAFITO

Para la fabricación del electrodo de grafito, se tomaron lápices de grafito marca mongol número 2. Se procedió a retirar la madera con mucho cuidado, para no causar daños a la mina. Teniendo ya está sin restos de madera, se sumergió durante 12 horas en una solución de ácido clorhídrico 6 M, esto con el fin de que se descarten todo tipo de residuo que haiga quedado en la mina.

El ácido clorhídrico es un ácido fuerte y al ser preparado a una concentración de 6 M, nos indica que eficazmente nos proporcionó la limpieza adecuada a las minas de grafito, ya que desintegro todo resto de madera ubicado en la mina. Luego de la limpieza se lavan con abundante agua para eliminar los restos de ácido presente y posteriormente con agua destilada para una mayor limpieza. (Imágenes en anexos).

VIII.2 FABRICACION DEL ELECTRODO DE GRAFITO

Para su fabricación, se utilizó una varilla de vidrio con orificio en su interior, esta con el fin de dar protección a la mina de grafito dentro de ella. Ya sea tanto de golpes al momento de utilizarse o al momento de guardarse. También brindarle protección de reactivos o sustancias no deseadas que puedan alterar el funcionamiento del electrodo de grafito. En el extremo del electrodo que se utilizara para ser sumergido dentro de las soluciones, se agregó lo que es un sello, constituido de resinas epoxidicas.

Una resina epoxi o pliepódo, es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o “endurecedor”. Las resinas epoxi están constituidas comúnmente de dos componentes que se mezclan previamente antes de ser usados; al mezclarse reaccionan causando la solidificación de la resina, su curado se realiza a temperatura ambiente, durante ese curado o secado se forma enlaces cruzados lo que hace que su peso molecular sea elevado.



Se decidió hacer uso de estas resinas como sello, por sus propiedades, las cuales son muy necesarias al momento de realizarse la valoración. A continuación se presentan las principales propiedades de las resinas epoxi:

- Su humectación y de adherencia son óptimas.
- Buen aislamiento eléctrico.
- Buena resistencia mecánica.
- Resistente a la humedad.
- Resisten el ataque de fluidos corrosivos.
- Resisten temperaturas elevadas.
- Excelente resistencia química.
- Excelentes propiedades Adhesivas.
- Son bastantes resistentes a disolventes, ácidos y álcalis.

VIII.3 ACTIVACION DEL GRAFITO

La activación del grafito consiste en la preparación de este para que pueda brindar mejores señales, por ende lecturas aceptables. El permanganato de potasio en dilución acida su reducción suele llegar hasta manganeso (2^+).

El grafito al tener una estructura abierta y laminar, hace que muchas moléculas puedan penetrar entre sus capas. Mediante el contacto del grafito con un oxidante fuerte en presencia de un ácido, se obtiene el óxido de grafito, formalmente llamado oxido grafítico o acido grafítico, que es un compuesto de carbono, oxígeno e hidrógeno en proporciones variables. Al tener el grafito esta estructura, permitió que se llevara a cabo la activación, es decir, el oxidante penetra entre sus capas, por lo que este conductor pudo brindar mejores lecturas.

El grafito al tener una estructura abierta y laminar permite que al ser activado con permanganato de potasio, el ion de potasio penetra entre sus capas, permitiendo que este aumente la conductividad del grafito. Brindando así mejores lecturas.



VIII.4 ESTANDARIZACION DE LA SOLUCION VALORANTE (HIDRÓXIDO DE SODIO 0.200M).

Antes de realizarse la valoración, es necesario conocer la concentración del valorante, en nuestro caso la concentración del hidróxido de sodio con la que se trabajara. Esto con el fin de verificar, que la concentración del valorante preparado sea la misma que teóricamente se debe utilizar. En la tabla 3, se muestran los resultados obtenidos. Para este procedimiento se utilizaron las siguientes soluciones:

Valorante: Hidróxido de sodio

Estándar primario: Ftalato acido de potasio

Indicador: Fenolftaleína

Tabla 3. Resultados de valoración de Ftalato ácido de potación con NaOH.

	Gramos de Ftalato	Volumen de NaOH gastado
Replica 1	0.5066	13.3
Replica 2	0.5086	13.2
Replica 3	0.5070	12.4
Promedio	0.5074	12.97

Para el calculo de la Molaridad (Concentracion) del Hidroxido de Sodio, se utilizo la siguiente ecuacion:

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{\left(\frac{M_{\text{KHP}}}{PM_{\text{KHP}}}\right)}{V_{\text{NaOH}}}$$

donde

M_{KHP} es la masa promedio de Ftalato acido de potasio

PM_{KHP} es el peso molar del Ftalato acido de potasio

V_{NaOH} es el volumen de NaOH gastado en la valoracion



Sustituyendo los datos en a la ecuacion presentada anteriormente, el resultado fue el siguiente:

$$\text{Conct NaOH} = \frac{0.5074 \text{ g Ftalato}}{204.23 \text{ g Ftalato}} \times \frac{1 \text{ mol Ftalato}}{1 \text{ mol Ftalato}} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol Ftalato}} \times \frac{1}{12.97 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$\text{Conct NaOH} = \boxed{0.191 \text{ M}}$$

Se determino que la concentracion de NaOH utilizada es de 0.191 M, a este le aplicamos redondeo y se obtuvo un valor final de 0.200 M. Teniendo en cuenta que la concentracion de NaOH estipulada en la parte teorica, es de 0.200 M, estamos verificando así, que el valorante que se utilizó en las valoraciones tenia la misma concentracion.

Al realizase la estandarización y obtener resultados aceptable, estamos asegurando que por esta parte, obtendremos un ensayo confiable y reproducible, ya que el valorante cumple con la concentración estipulada.

VIII.5 VALORACION DE SOLUCION DE ACIDO ACETICO 0.02 M.

Para el estudio del funcionamiento del electrodo de grafito, se realizaron valoraciones potenciometricas ácido-base (Ácido acético- Hidróxido de sodio). Siendo este un análisis sencillo, se hizo uso de una serie de electrodos y por cada uno se realizaron 10 réplicas (valoraciones).

En las valoraciones potenciometricas, se utilizaron diferentes concentraciones, a esto nos referimos en lo que respecta al ácido fue de 0.02 M y para la base de 0.200 M. Para compensar que la concentración del ácido es más baja que la de la base, al inicio de la valoración se utilizaron 100 mL de ácido acético y 50 mL de hidróxido de sodio. Teniendo el ácido el doble de volumen que la base.



Cabe destacar, que los datos a los cuales dirigiremos nuestra atención, son a las lecturas de potenciales (mV), debido a que los electrodos de grafitos al ser conductores no funcionan para las lecturas de pH a como uno de vidrio. El electrodo de grafito brinda una lectura de pH, pero esta será negativa.

Las valoraciones se realizaron hasta los 20 mL, porque solo deseamos verificar la ubicación del punto equivalencia, ya que al seguir agregando volúmenes del valorante, las lecturas siguen un comportamiento de lecturas similares, siendo esta una recta hasta el final.

Las adiciones se realizaron de 1 mL en 1 mL, esto porque al disminuir el volumen de adición las respuestas de electrodo en las lecturas son muy similares, causando esto que al graficar los datos no se aprecia bien lo que es la curva. Ya que los datos no tienen mucha diferencia se obtiene una recta de puntos muy cercanos.

VIII.5.1 VALORACIÓN UTILIZANDO UN ELECTRODO DE CALOMEL.

Para establecer la comparación entre los diferentes electrodos, siempre se debe de tener datos de referencia, con los cuales se comparan los resultados obtenidos. Al no encontrarse datos de este mismo análisis con electrodos de grafitos, optamos por utilizar como referencia las lecturas de un electrodo de Calomel. Al este ser un instrumento certificado, se puede tener confianza en las lecturas que emita. En la tabla 4, se muestran las 10 valoraciones realizadas con este electrodo, mostrando al final un promedio de todas las replicas.

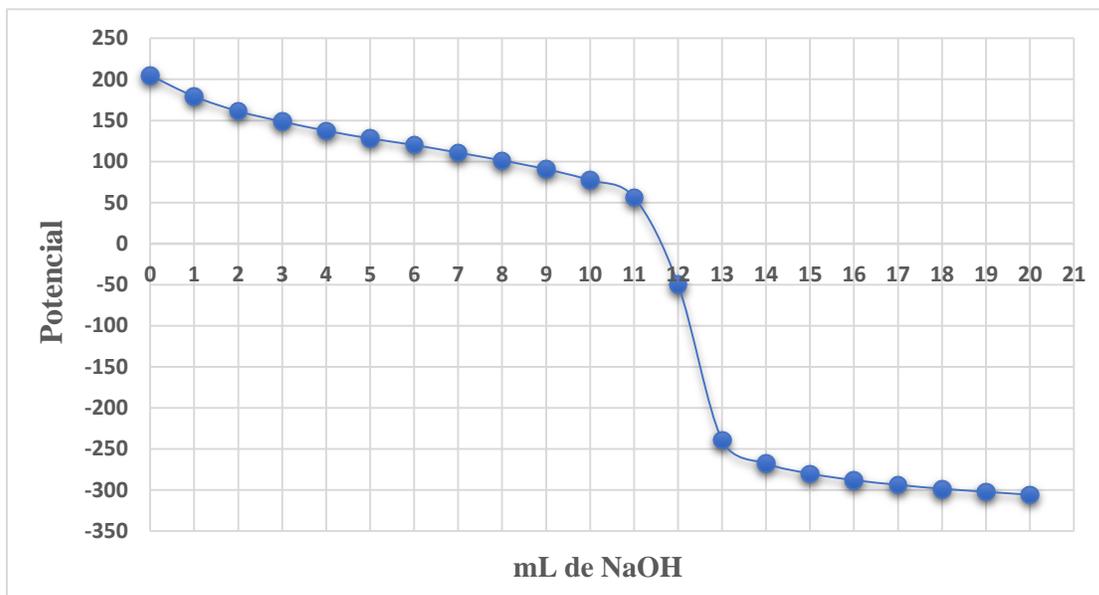


Tabla 4. Resultados de las réplicas realizadas con un electrodo de Calomel

ml NaOH	Potencial (Réplicas)										Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	201	203	207	206	206	207	207	204	204	205	205
1	177	180	180	178	180	178	181	178	181	181	179
2	161	161	163	160	162	161	162	159	162	163	161
3	148	148	151	145	150	148	152	148	149	149	149
4	136	137	141	135	140	139	137	136	137	138	138
5	125	127	132	125	131	130	129	128	128	127	128
6	119	118	124	117	122	123	119	122	120	118	120
7	109	109	115	107	114	114	110	110	112	109	111
8	99	98	107	97	104	106	101	100	103	99	101
9	87	86	98	84	95	97	91	89	92	88	91
10	72	70	87	66	82	85	77	78	81	75	77
11	45	40	73	37	65	69	56	62	65	52	56
12	-140	-132	2	-134	5	7	-6	4	3	-104	-50
13	-258	-264	-194	-264	-229	-200	-250	-243	-233	-256	-239
14	-275	-278	-243	-277	-265	-260	-271	-271	-264	-273	-268
15	-284	-284	-272	-286	-277	-274	-282	-281	-277	-284	-280
16	-291	-291	-281	-292	-286	-284	-290	-289	-286	-291	-288
17	-296	-295	-288	-297	-292	-290	-295	-295	-293	-297	-294
18	-300	-300	-294	-301	-297	-296	-299	-300	-298	-301	-299
19	-304	-304	-299	-304	-300	-299	-302	-303	-303	-305	-302
20	-307	-310	-302	-306	-303	-303	-306	-307	-306	-309	-306



Grafica 1. Curva de valoración obtenida de los promedios de las 10 replicas realizadas con el electrodo de calomel.



En la gráfica 1, los puntos tienen un comportamiento adecuado, por lo que al graficar se obtuvo una curva que cumple con la forma que teóricamente debía tener. Indicándonos la posición del punto de equivalencia claramente con un valor de potencial de -50 mV, este ubicado a los 12 mL agregados de NaOH.

Al realizar las valoraciones con un electrodo de calomel el cual está dirigido a las lecturas de pH, este nos da como resultado potenciales negativos a partir del punto de equivalencia, por este comportamiento suponemos que el punto se ubica donde se da el cambio. A medida que se va dando el exceso de NaOH se ve que los valores siguen en aumento pero negativamente.



VIII.5.2 VALORACIÓN UTILIZANDO UN ELECTRODO DE GRAFITO.

Al crear un electrodo de grafito y activarlo meses atrás, nos permitió evaluar el tiempo de vida de este electrodo. Con esto nos referimos a que se puede apreciar un cambio en las lecturas, dependiendo del tiempo desde su activación. Proceso que se realiza antes de la ser utilizado en la valoración.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de 3 tipos diferentes de electrodos, esto se debe a que se utilizaron diferentes tipos de resinas y diferentes tiempos de activación, cada resultado se muestra individualmente. Todas las valoraciones, consistieron en el mismo procedimiento, para así no alterar ningún resultado, utilizando también las mismas concentraciones de las soluciones.

Por lo general se realizó una valoración por día, con el fin de apreciar como afectaba esto las lecturas con respecto al tiempo.

Los 3 electrodos son los siguientes:

VIII.5.2.1 ELECTRODO DE GRAFITO ACTIVADO EN SEPTIEMBRE DEL 2015.

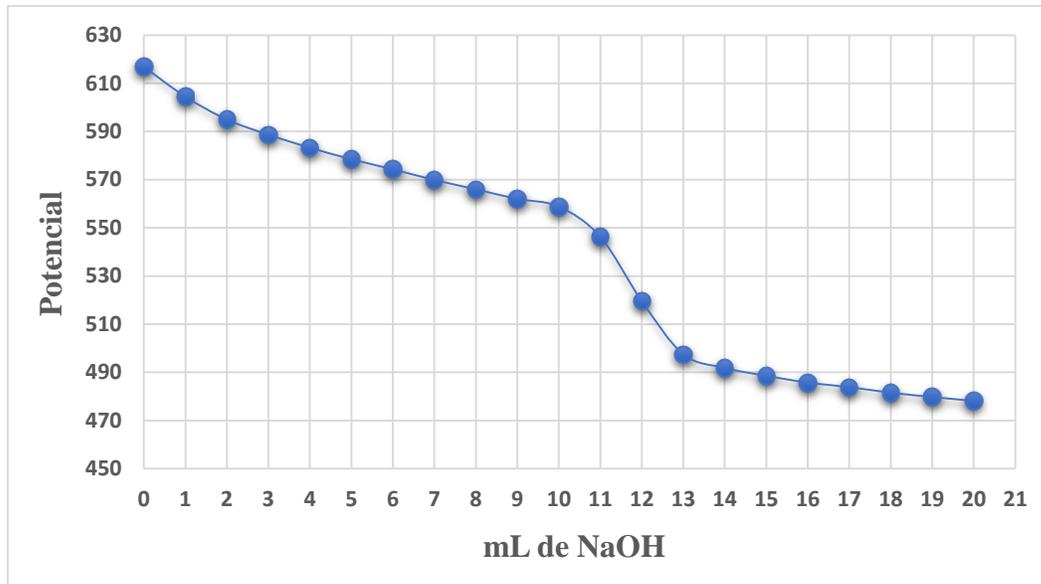
Para la fabricación de este electrodo, se utilizó una resina llamada epoxi-mil, marca LOCTITE (imagen presentada en los anexos). Este se activó en el mes de septiembre del año 2015, minutos antes de comenzar las valoraciones. Los resultados obtenidos son los presentados en la tabla 5.

**Tabla 5. Resultados de las réplicas realizadas con electrodo de grafito activado en sept. 2015**

ml NaOH	Potencial (mV)										Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	826	731	665	593	566	565	565	558	548	552	617
1	790	704	646	582	558	557	559	554	545	550	605
2	760	683	632	574	554	553	553	549	543	549	595
3	744	669	622	569	551	550	549	545	541	547	589
4	730	658	615	567	547	546	545	541	539	545	583
5	722	647	606	562	545	544	543	537	537	542	579
6	711	638	601	560	543	542	541	533	535	539	574
7	699	626	596	558	541	540	539	531	533	536	570
8	692	616	589	556	540	538	537	528	531	533	566
9	684	604	580	555	539	537	535	526	529	531	562
10	676	598	575	553	538	534	534	525	526	529	559
11	600	585	569	548	532	530	530	522	522	525	546
12	534	548	528	513	512	511	514	511	512	513	520
13	517	497	486	490	494	498	496	493	502	502	498
14	511	485	480	486	488	493	489	491	498	497	492
15	506	480	478	482	483	490	486	490	496	494	489
16	502	477	475	480	479	487	484	489	493	491	486
17	499	475	475	477	476	486	483	488	491	488	484
18	495	472	476	474	474	484	481	486	489	484	482
19	492	469	477	473	473	482	481	483	488	479	480
20	490	468	477	471	472	480	480	481	487	475	478



Grafica 2. Curva de valoración del promedio obtenido por el electrodo de grafito activado en sept. 2015.



En la gráfica 2, encontramos que el comportamiento de la curva es el mismo que presento el electrodo de Calomel. Pero al comparar los valores de estos, se observa que existe diferencia significativa, debido a que el electrodo de grafito nos proporciona todas las lecturas positivas. Ubicando el punto de equivalencia a los 12 mL de NaOH agregados, con un potencial de 520 mV.

En esta curva de valoración, las lecturas antes y después del punto de equivalencia, no tienen mucha distancia una entre otra al ser graficadas, en comparación con otras. Pero de igual manera nos permite ubicar con claridad el punto de equivalencia.

**VIII.5.2.2 ELECTRODO DE GRAFITO ACTIVADO EN NOVIEMBRE DEL 2015.**

Para la fabricación de este electrodo, se utilizó una resina llamada POXIPOL (imagen en anexos). Se aplicó una resina diferente para comprobar si este factor puede causar algún cambio en la obtención de las lecturas. El grafito que se utilizó, es de la misma marca en todos los electrodos de grafitos fabricados. Los resultados obtenidos son los presentados en la tabla 6.

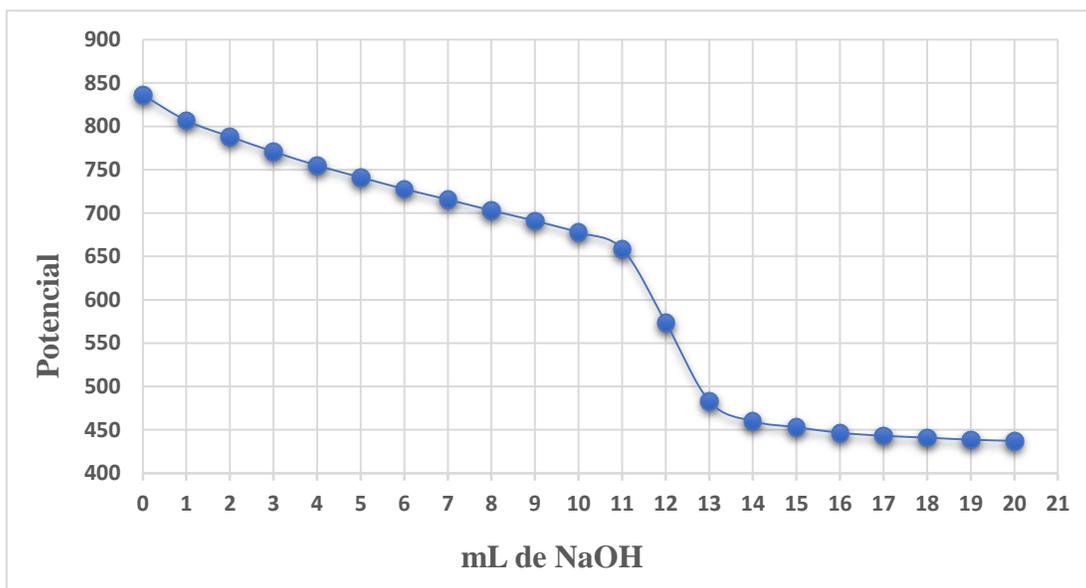
Tabla 6. Resultados de las réplicas realizadas con el electrodo de grafito activado en noviembre del 2015.

ml NaOH	Potencial (mV)										Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	892	891	808	800	811	810	825	822	852	851	836
1	860	859	786	785	784	783	790	789	816	815	807
2	842	842	766	764	765	763	776	775	795	793	788
3	820	819	752	750	750	748	762	760	775	772	771
4	803	803	738	736	736	734	747	746	754	752	755
5	789	788	726	725	724	724	731	730	737	738	741
6	777	776	716	714	712	710	717	714	721	720	728
7	765	764	703	702	703	701	704	703	706	705	716
8	751	750	693	691	693	691	690	688	692	691	703
9	739	738	681	680	681	680	678	677	679	677	691
10	722	721	669	667	670	668	666	665	664	663	678
11	700	700	652	651	653	651	647	646	643	642	659
12	631	630	589	573	589	545	567	533	535	545	574
13	541	540	482	481	475	473	458	458	462	460	483
14	530	520	460	461	451	450	432	430	433	432	460
15	522	516	450	449	447	445	424	423	428	426	453
16	510	509	442	441	442	440	418	416	424	424	447
17	506	505	437	435	439	437	415	414	421	422	443
18	503	502	434	433	438	436	414	413	419	418	441
19	497	496	431	432	436	434	413	411	419	417	439
20	494	493	431	430	436	433	412	410	419	415	437



En este caso, se hizo uso de un indicador. Fue seleccionado mediante el cálculo de pH que se realizó a partir de los volúmenes de NaOH agregados, esto para tomar el adecuado con respecto al rango del viraje. El que se utilizó fue fenolftaleína. (Cálculo de pH presentado en la sección VIII.8.3)

Grafica 3. Curva de valoración obtenida del promedio de las replicas del electrodo de grafito activado en noviembre del 2015



En la gráfica 3, el punto de equivalencia se ubica a los 12 mL de NaOH agregados, al igual que el electrodo activado en septiembre y que el electrodo de vidrio. Esta gráfica, tiene una curva mejor definida con respecto a las lecturas antes y después del punto de equivalencia. Las curvas obtenidas de los electrodos siguen el mismo comportamiento de una curva proporcionada teóricamente. El punto de equivalencia, se encontró a los 574 mV. Con respecto al indicador ácido-base utilizado (Fenolftaleína) este nos dio, un cambio de coloración a los 12 mL de base agregada, lo que concuerda con los datos obtenidos del viraje. En el cálculo del pH, se obtuvo que el punto de equivalencia tendrá un pH de 9. El cuál es el rango de la fenolftaleína. El viraje se da a los 12 mL exactamente, esto debido a que se agregaron volúmenes de 1 mL en 1 mL.

**VIII.5.2.3 ELECTRODO DE GRAFITO ACTIVADO EN FEBRERO DEL 2015.**

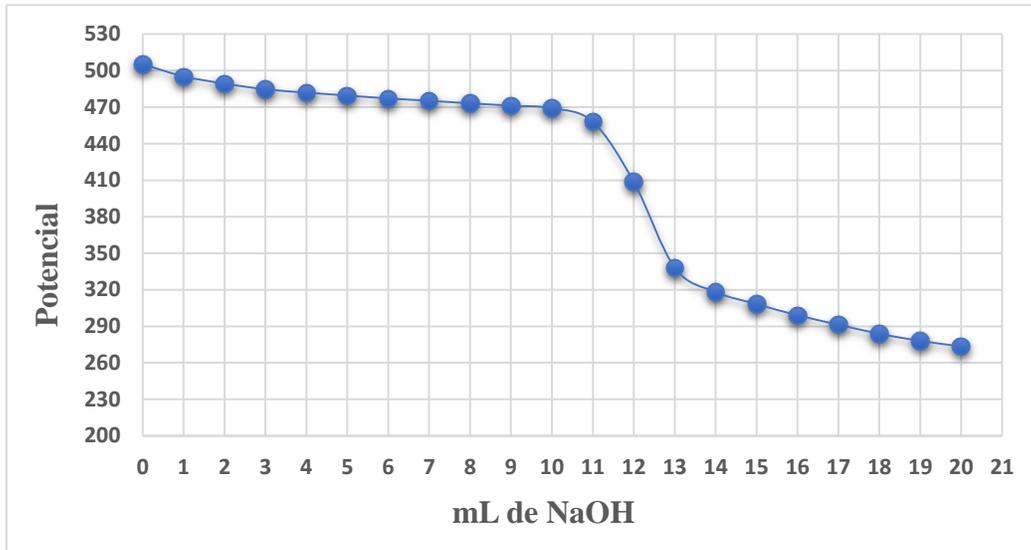
Este electrodo fue activado meses antes que los demás, para ser más exactos en el mes de febrero, pero este no fue utilizado, solamente se guardó en un lugar seco y evitando la exposición directa de luz. Esto para comparar los resultados de sus lecturas con los recientemente activados. Así se verifico si las lecturas obtenidas dan resultados con mayor diferencia entre ellos. La resina utilizada al fabricarse este electrodo fue POXIPOL. En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos de la valoración con este electrodo.

Tabla 7. Resultados de las réplicas realizadas con el electrodo de grafito activado en febrero del 2015.

ml NaOH	Potencial (mV)										Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	523	520	516	499	500	501	493	500	497	503	505
1	521	495	503	489	493	491	482	491	489	498	495
2	511	483	496	485	490	487	478	487	487	489	489
3	504	472	489	480	486	483	477	486	483	486	485
4	499	465	483	479	484	481	477	485	482	484	482
5	493	459	480	477	483	480	477	483	481	482	480
6	488	452	476	477	482	478	477	482	480	479	477
7	484	448	472	475	481	477	476	481	480	478	475
8	477	443	470	474	480	475	476	480	479	477	473
9	474	438	468	473	479	473	475	479	478	475	471
10	469	434	464	473	478	471	474	477	477	474	469
11	456	411	452	465	471	465	463	468	466	462	458
12	398	357	408	418	423	426	410	405	423	419	409
13	203	266	332	340	368	370	365	367	389	382	338
14	164	230	310	324	346	358	348	356	374	372	318
15	145	222	299	314	340	352	337	349	362	363	308
16	131	216	287	305	334	346	325	338	353	356	299
17	125	211	278	297	328	341	318	326	341	349	291
18	118	206	270	286	322	333	311	318	334	341	284
19	112	203	264	279	317	326	306	312	328	334	278
20	107	200	260	276	312	319	300	306	325	330	274



Grafica 4. Curva de valoración obtenida de las lecturas del electrodo de grafito activado en febrero del 2015



Con 7 meses de diferencia de haber sido activado, en la gráfica 4 se muestra la curva de valoración con un comportamiento similar a las anteriores, es decir, los datos de las lecturas nos permiten ver la ubicación del punto de equivalencia sin ningún problema. El punto se encontró igual que en las anteriores curvas a los 12 mL de NaOH agregados. Lo que nos indica que, al transcurrir el tiempo el punto de equivalencia sigue ubicado a los mismos mL con respecto a la gráfica. El potencial en el punto de equivalencia fue de 409 mV.



VIII.6 COMPARACION DE LOS PROMEDIOS DE LAS VALORACIONES

En las secciones anteriores, se mostraron las titulaciones por separado. Pero es necesario ver el comportamiento de las curvas de los promedios en una misma gráfica, para apreciar las diferencias entre ellas con mayor claridad.

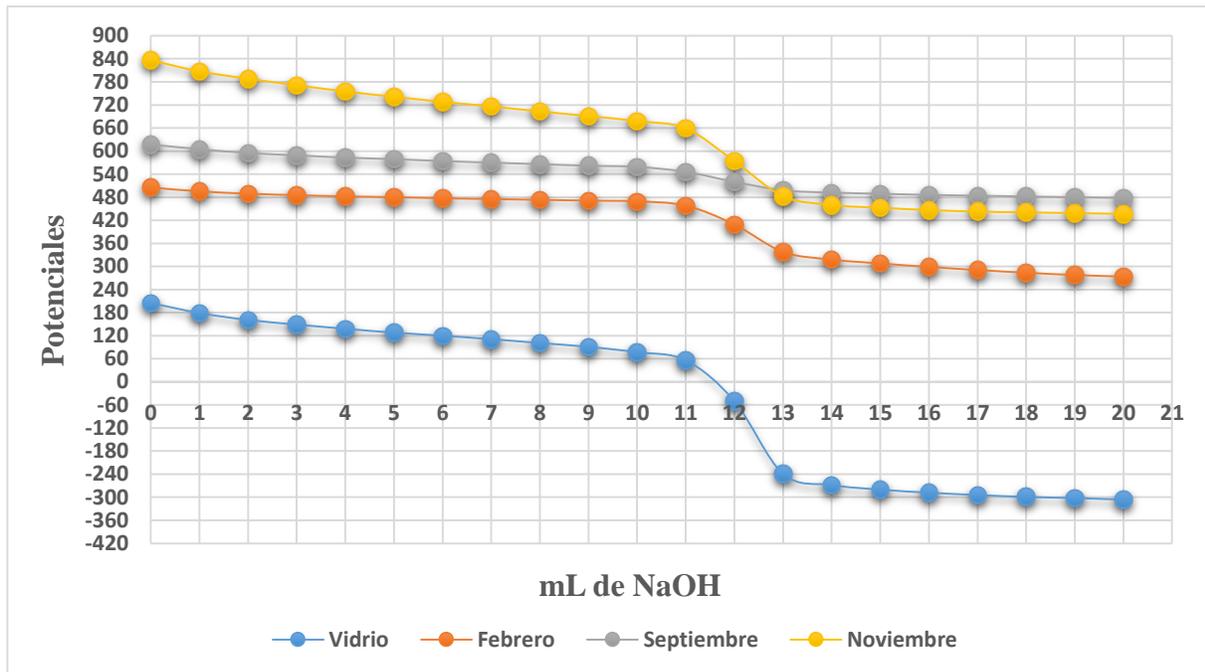
En la tabla 8, se muestran lo que son los promedios de las valoraciones, tanto del electrodo de vidrio como las realizadas con 3 tipos de electrodos de grafito diferentes.

Tabla 8. Comparación de los promedios obtenidos con todos los electrodos.

ml NaOH	Potencial (mV)			
	Vidrio	Febrero	Septiembre	Noviembre
0	205	505	617	836
1	179	495	605	807
2	161	489	595	788
3	149	485	589	771
4	138	482	583	755
5	128	480	579	741
6	120	477	574	728
7	111	475	570	716
8	101	473	566	703
9	91	471	562	691
10	77	469	559	678
11	56	458	546	659
12	-50	409	520	574
13	-239	338	498	483
14	-268	318	492	460
15	-280	308	489	453
16	-288	299	486	447
17	-294	291	484	443
18	-299	284	482	441
19	-302	278	480	439
20	-306	274	478	437



Grafica 5. Curvas de valoración de los promedios de los diferentes electrodos.



En la gráfica 5, se reflejan las curvas obtenidas por cada uno de los electrodos, se observa que la curva perteneciente al electrodo de vidrio tiene una diferencia muy grande entre los resultados, ya que esta tiene valores bajos y negativos, alejándose de las curvas de los electrodos de grafito.

En cambio, las curvas obtenidas de las lecturas de los electrodos de grafito, están ubicadas muy cerca unas de otras. Para poder distinguir las curvas, las denominamos por el nombre del mes en el cual fueron activados. La curva de noviembre, se intercepta en un punto con la curva de septiembre. Pero claramente presento un mejor comportamiento la curva de noviembre, ya que la de septiembre se ve con un comportamiento lineal en comparación a las demás. La razón por la cual se debió este cambio fue al tipo de resina utilizado. Ya que es el único factor que cambio en la fabricación del electrodo y procedimiento de valoración.



La curva resultante de febrero, nos indica que a medida que pasa el tiempo, el electrodo de grafito, va perdiendo sensibilidad para realizar las lecturas, disminuyendo así los valores de potencial. Este al ser fabricado con la misma resina que el electrodo de noviembre, posee una curva con mejor comportamiento con respecto al de septiembre.

El punto de equivalencia se aprecia en todas las curvas a los 12 mL agregados del valorante. Teniendo en cuenta que el punto no variara aunque sean diferentes electrodos, pero en dependencia de la resina utilizada, si puede variar un el valor de los potenciales.

VIII.7 VALORACIONES DE ACIDO ACETICO 0.02M, PREPARADO CON CLORURO DE POTASIO 0.01M.

Se realizó el mismo procedimiento que las valoraciones anteriores. El único factor que cambio, fue la preparación de valorado. Ya que el ácido acético al momento de ser aforado con agua destilada, se aforo con cloruro de potasio 0.01M, esto manteniendo la misma concentración del ácido. Por medio de esta valoración, se apreció el comportamiento del electrodo de grafito al utilizarse una solución diferente.

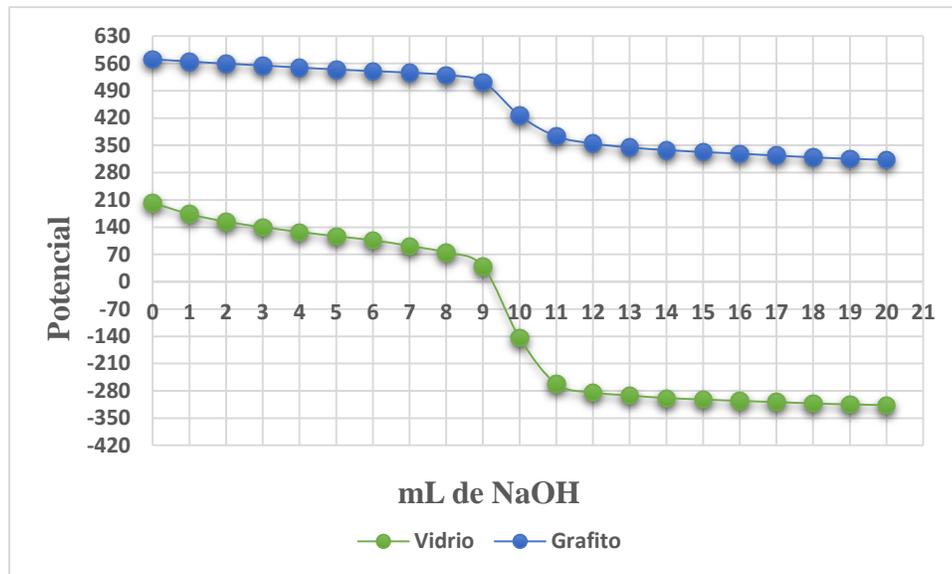
Para estas valoraciones solamente se realizaron 5 réplicas con el electrodo de grafito y 5 réplicas con el electrodo de calomel. El electrodo de grafito seleccionado para esta parte fue el de noviembre, ya que brindo mejor respuesta al graficarse la curva de valoración. Los resultados promedios se presentan a continuación en la tabla 9.

**Tabla 9. Comparación de los promedios obtenidos con el electrodo de Calomel y de vidrio.**

ml de NaOH	Grafito (Potencial)						Vidrio (Potencial)					
	1	2	3	4	5	Promedio	1	2	3	4	5	Promedio
0	551	550	599	597	555	570	202	201	202	203	204	202
1	549	548	588	589	550	565	175	173	172	173	175	174
2	548	546	576	577	549	559	155	154	153	154	154	154
3	547	545	567	566	548	555	141	140	139	138	142	140
4	544	543	556	557	546	549	129	127	128	129	126	128
5	542	541	546	549	544	544	117	115	116	118	117	117
6	537	537	543	542	542	540	107	106	105	106	108	106
7	532	534	539	537	539	536	92	91	91	93	92	92
8	523	530	535	531	532	530	76	74	74	75	75	75
9	502	513	520	512	517	513	44	45	35	36	36	39
10	424	425	428	430	426	427	-143	-142	-145	-146	-144	-144
11	373	372	371	372	378	373	-269	-267	-263	-264	-246	-262
12	352	351	356	357	358	355	-283	-282	-285	-287	-283	-284
13	341	340	347	349	346	345	-290	-290	-293	-294	-292	-292
14	334	333	342	344	338	338	-297	-298	-299	-299	-299	-298
15	330	328	338	336	333	333	-301	-300	-304	-304	-301	-302
16	327	324	334	330	329	329	-305	-304	-307	-308	-305	-306
17	323	320	328	325	324	324	-309	-307	-310	-311	-306	-309
18	317	316	325	321	318	319	-312	-311	-312	-314	-312	-312
19	312	312	323	318	314	316	-314	-313	-315	-317	-314	-315
20	310	311	320	313	311	313	-317	-315	-318	-318	-315	-317



Grafica 6. Comparacion de los promedios del acido acetico preparado con KCl mediante las curvas de valoración.



En la gráfica 6, obtuvimos curvas de valoración con valores muy diferentes. Esto se presentó al comparar un electrodo de calomel y uno de grafito fabricado para medir el potencial. Como se observó, aunque se encuentre diferencia entre los valores de las lecturas, el comportamiento de la curva es similar, debido a que el punto de equivalencia en ambas se encuentra a los 10 ml de NaOH agregados. En comparación con las curvas obtenidas anteriormente, el punto de equivalencia se corre dos mililitros, este cambio en la ubicación del punto de equivalencia se atribuye a la preparación del ácido acético.

En la curva que se obtuvo a partir del electrodo de grafito, se observa que los puntos están más seguidos, debido a que con diferentes soluciones obtenemos que el comportamiento puede dar variaciones al igual que cualquier otro electrodo. Aun así, la curva presenta un comportamiento igual a las demás, mostrando claramente la ubicación del punto de equivalencia. Lo cual nos indica que funciona para lecturas de potenciales de otras soluciones.



VIII.8 COMPARACION DEL pH MEDIDO CON ELECTRODO DE CALOMEL, VIDRIO Y pH TEORICO CALCULADO.

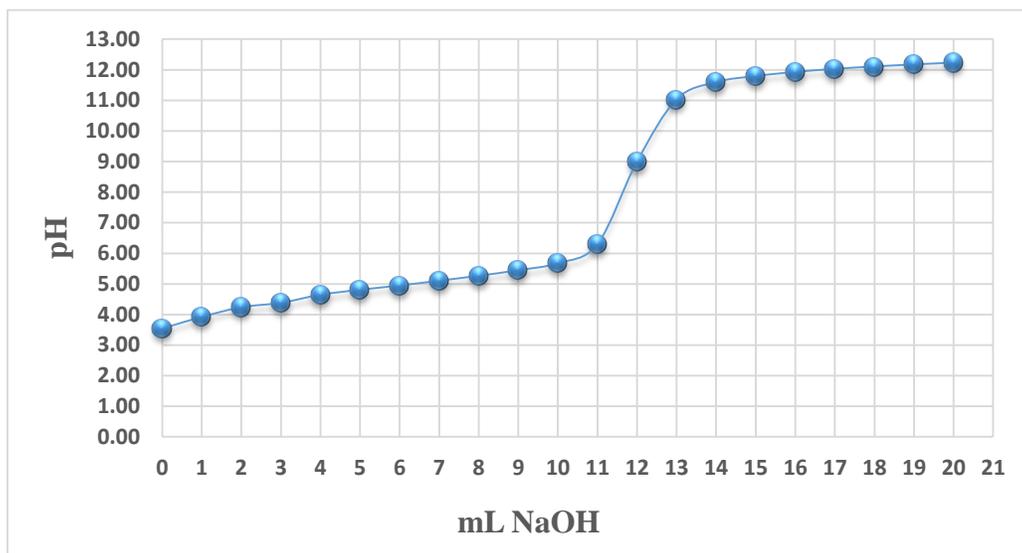
La temática de la presente investigación se dirige hacia la comparación de las curvas de valoración obtenidas mediante las lecturas brindadas por el electrodo de grafito y de vidrio. Pero es necesario mostrar el comportamiento de los electrodos con respecto al pH.

VIII.8.1 pH OBTENIDO MEDIANTE LA VALORACIÓN CON EL ELECTRODO DE CALOMEL.

Con los electrodos de vidrio, se obtienen lecturas adecuadas con respecto al pH. Esto debido a que la función del electrodo de vidrio utilizado está dirigida a medición de pH. A continuación en la tabla 12, se muestran los valores obtenidos mediante el electrodo de Calomel.

Tabla 12. Lecturas de pH con electrodo de Calomel.

mL de NaOH	pH
0	3.5
1	3.9
2	4.2
3	4.4
4	4.6
5	4.8
6	4.9
7	5.1
8	5.3
9	5.4
10	5.7
11	6.3
12	9
13	11
14	11.6
15	11.8
16	11.9
17	12
18	12.1
19	12.2
20	12.2

**Grafica 7. Curva de valoración de pH vs volumen, utilizando el electrodo de calomel.**

En el gráfico 7, se muestra el resultado de estas mediciones donde se puede observar, que en la curva de valoración, el punto de equivalencia está a los 12 mL de NaOH agregados, indicándonos esto que a ese volumen agregado el pH es de 9. Con respecto a gráficas anteriores, tenemos que el punto de equivalencia se ubica a la misma cantidad de volumen de base agregado, por lo tanto el pH en el punto de equivalencia, siempre debe de tener un valor de pH 9. Verificando de esta manera que tanto el electrodo de vidrio como el de grafito, presentan el punto de equivalencia a un mismo volumen, lo que varía son sus valores de potencial.

VIII.8.2 pH OBTENIDO MEDIANTE LA VALORACIÓN CON ELECTRODO DE GRAFITO.

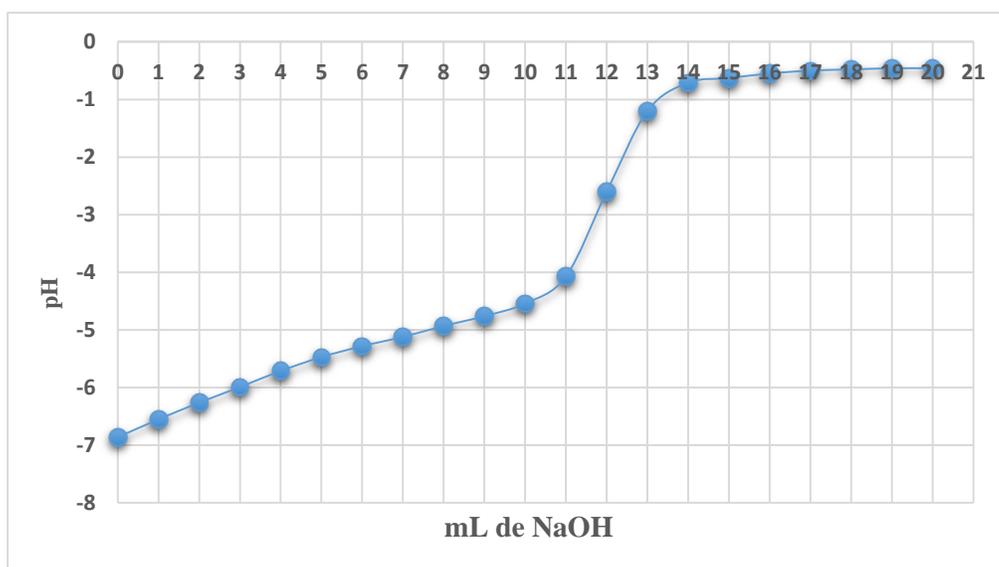
Al obtener los datos de potencial que nos brindaba el electrodo de grafito, también se obtenían las lecturas de pH, esto con el fin de graficar la curva de valoración y observar su comportamiento tanto como para los potenciales y para los pH. En la tabla 13, se muestran las lecturas obtenidas.



Tabla 13. Mediciones de pH con electrodo de grafito.

ml NaOH	pH
0	-6.86
1	-6.55
2	-6.26
3	-5.99
4	-5.71
5	-5.47
6	-5.28
7	-5.12
8	-4.93
9	-4.76
10	-4.54
11	-4.07
12	-2.6
13	-1.2
14	-0.71
15	-0.63
16	-0.55
17	-0.5
18	-0.48
19	-0.46
20	-0.46

Grafica 8. Curva de valoración de pH vs volumen, realizado por electrodo de grafito.





En la gráfica 8, se aprecia que la curva de valoración posee un buen comportamiento, con esto nos referimos a que su punto de equivalencia se ubica a la misma cantidad de volumen que la gráfica anterior, pero esta a diferencia que el electrodo de vidrio, nos proporciona pH negativos. Por lo cual nos impide poder utilizarlo para la obtención de estos valores en las valoraciones. Los valores de las lecturas, no serían aptos para su uso, pero al graficarse se obtiene un comportamiento similar a la obtenida mediante el electrodo de vidrio, en lo que respecta a su forma.

VIII.8.3 CÁLCULO DEL pH TEÓRICO, A PARTIR DEL VOLUMEN DE LA VALORACIÓN.

El electrodo de grafito no cumple con lo que es la medición del pH, ya que este nos brinda lecturas negativas, como se observó en la sección anterior. Por ello se procedió a realizar el cálculo del pH teórico, los cálculos se realizaron de la siguiente manera.

Las fracciones molares las calculamos mediante la siguiente ecuación:

$$X = \frac{M_{\text{valorante}} * \text{mL del valorante}}{M_{\text{valorado}} * \text{mL del valorado}}$$

donde

M_{valorante} es la molaridad del valorante

mL del valorante es el volumen del valorante

M_{valorado} es la molaridad del valorado

mL del valorado es el volumen del valorado

En la tabla 14, se muestran las ecuaciones de cálculo para el pH, esto dependiendo del transcurso de la valoración. Tomando en cuenta los intervalos y concentraciones en cada parte de la valoración, desde su inicio hasta después del punto de equivalencia.



Tabla 14. Ecuaciones utilizadas para el cálculo del pH.

	Intervalo	Concentración	Ecuación de calculo
Inicio	X=0	C _{HAc}	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log \text{CHAc})$
Antes del punto de equivalencia	0<X<1	C _{HAc} (1-X)	$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{X}}{1-\text{X}}$
Punto de equivalencia	X=1	-	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKw} + \text{pKa} + \log \text{CHAc})$
Después del punto de equivalencia	X>1	C _{NaOH} (X-1)	$\text{pH} = 14 + \log \text{CNaOH}(\text{X} - 1)$

Los datos utilizados para estos cálculos son los siguientes:

Concentración de NaOH = 0.2 M

Concentración de HAc = 0.02 M

Volumen HAc = 100

pKa del HAc = 4.8

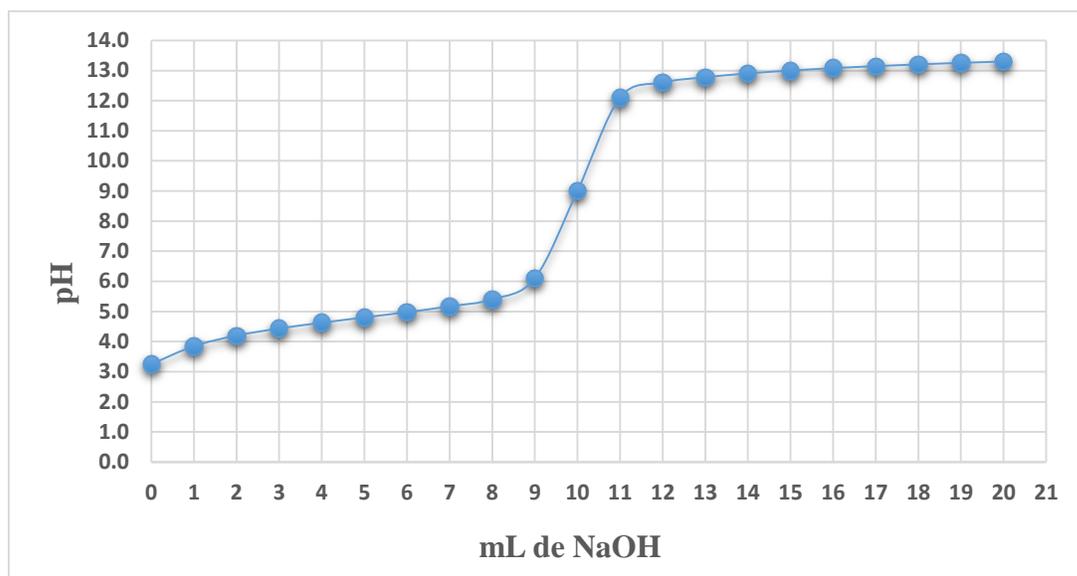
pKw = 14

Al sustituir los valores en cada ecuación, se obtuvieron los resultados de pH presentados en la tabla 15.



Tabla 15. Resultados de los cálculos de pH.

	Vol. NaOH	X	pH
Inicio	0	0	3.2
Antes del Peq	1	0.1	3.8
	2	0.2	4.2
	3	0.3	4.4
	4	0.4	4.6
	5	0.5	4.8
	6	0.6	5
	7	0.7	5.2
	8	0.8	5.4
	9	0.9	5.8
Peq	10	1	9
Después del Peq	11	1.1	12.3
	12	1.2	12.6
	13	1.3	12.8
	14	1.4	12.9
	15	1.5	13
	16	1.6	13
	17	1.7	13.1
	18	1.8	13.2
	19	1.9	13.3
	20	2	13.3

**Grafica 9. Gráfico de volumen vs pH calculado teóricamente.**

En la gráfica 9, se logra apreciar el punto de equivalencia a un pH 9, con un volumen gastado de NaOH de 10 mL, a medida que se adiciona NaOH el pH aumenta debido que es una reacción de neutralización en donde el ácido empieza a reaccionar con la base, para darse luego un exceso de base.

El pH que se obtiene mediante el cálculo y la valoración con el electrodo de vidrio, es el mismo. Esto nos indica que en el punto de equivalencia habrá un pH de 9. Es aceptable que los mL a los que se encuentren el punto se corra unos mililitros. Ya que esto puede atribuirse tanto a la preparación de soluciones u otros factores. Siendo la ubicación de equivalencia de esta a los 10 mL y el de las anteriores a los 12 mL de base agregados.

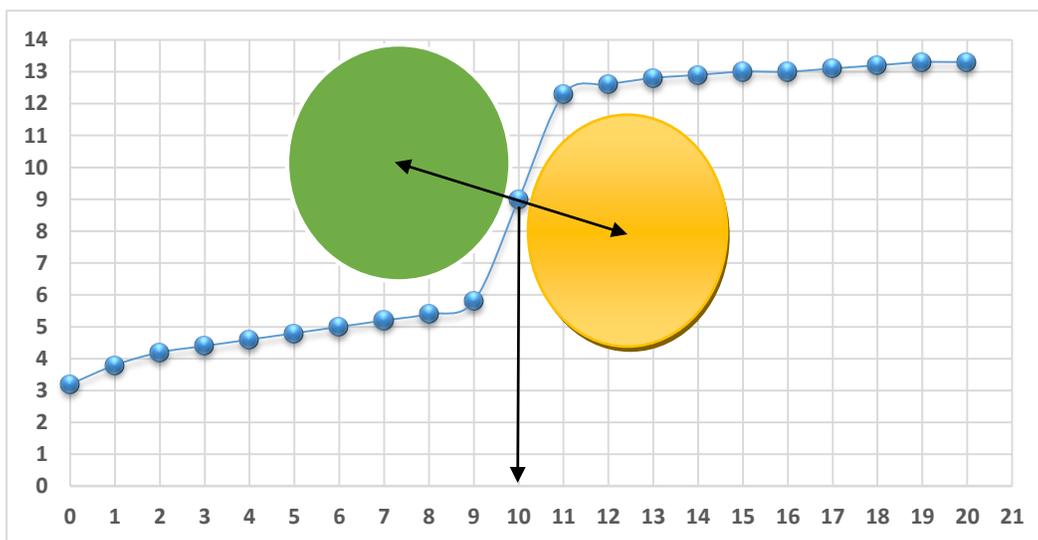


VIII.8.4 COMPARACION DEL METODO DE LOS CIRCULOS, PRIMERA Y SEGUNDA DERIVADA DE LOS pH OBTENIDOS MEDIANTE EL ELECTRODO DE VIDRIO Y CALCULOS A BASE DE LOS VOLUMENES.

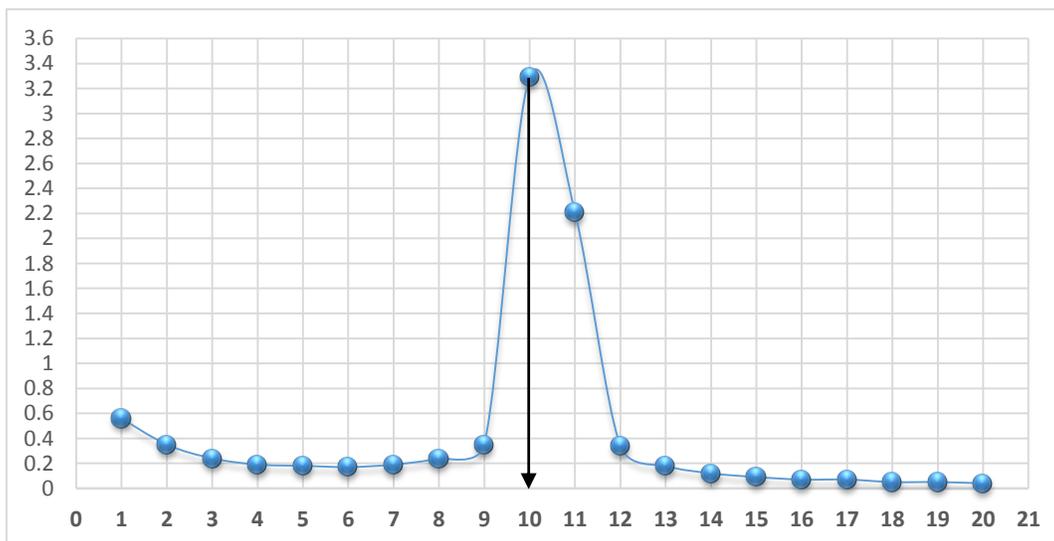
Mediante esta comparación, se estimó que si existe diferencia significativa entre los valores en el punto de equivalencia de la curva de valoración. Para esto tomamos los valores correspondientes a los pH que se midieron con el electrodo de Calomel y con los pH a los que llamamos teóricos (calculados). Al realizar esto estimamos los volúmenes en que se encuentra el punto de equivalencia, datos que se encuentran en la tabla 16 y tabla 17.

Tabla 16. Resultados del cálculo del pH, primera y segunda derivada.

Vol.	pH	V'	DpH/dV	V''	DpH ² /dV ²
0	3.2				
1	3.8	0.5	0.56		
2	4.2	1.5	0.35	1	-0.11
3	4.4	2.5	0.24	2	-0.05
4	4.6	3.5	0.19	3	-0.01
5	4.8	4.5	0.18	4	-0.01
6	5	5.5	0.17	5	0.02
7	5.2	6.5	0.19	6	0.05
8	5.4	7.5	0.24	7	0.11
9	5.8	8.5	0.35	8	2.94
10	9	9.5	3.29	9	-0.08
11	12.3	10.5	2.21	10	-1.87
12	12.6	11.5	0.34	11	-0.16
13	12.8	12.5	0.18	12	-0.06
14	12.9	13.5	0.12	13	-0.03
15	13	14.5	0.09	14	-0.02
16	13	15.5	0.07	15	0
17	13.1	16.5	0.07	16	-0.02
18	13.2	17.5	0.05	17	0
19	13.3	18.5	0.05	18	-0.01
20	13.3	19.5	0.04	19	0

**Grafica 10. Método de los círculos para el pH calculado.**

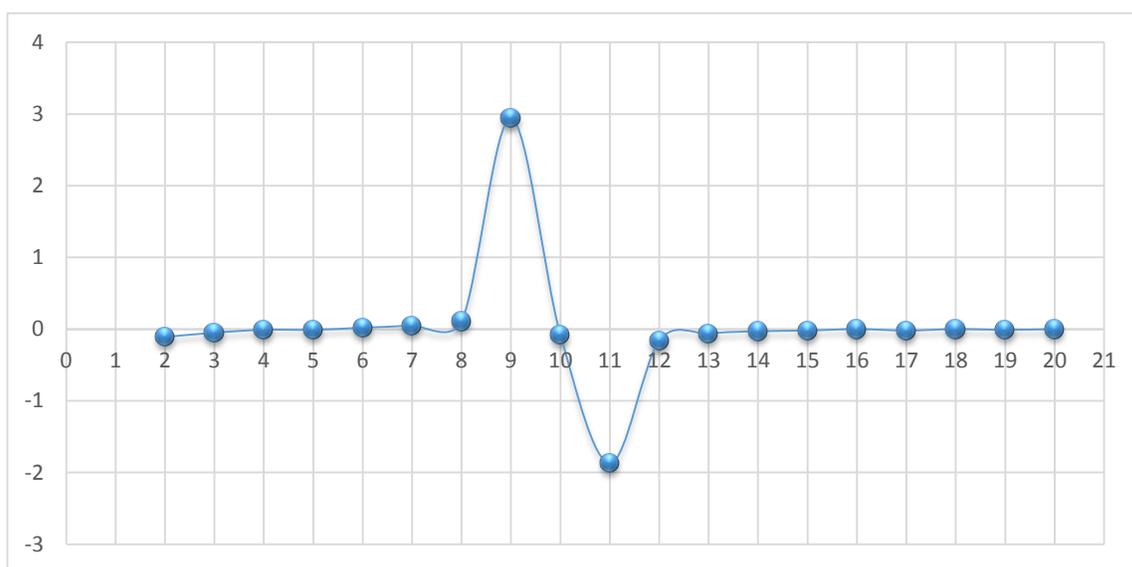
Mediante el método de los círculos representado en la gráfica 10, aplicado a la valoración potenciométrica obtenida a partir de un ácido débil con una base fuerte, logramos apreciar el punto de equivalencia en el cual la línea recta, que intercepta ambos círculos que se ubican en la curva (antes y después del punto de equivalencia) nos permite predecir aproximadamente a que volumen reaccionara el ácido con la base, es decir que teóricamente a un volumen de 10 ml el ácido acético reacciona totalmente con el hidróxido de sodio.

Grafica 11. Primera derivada



En la primera derivada que se muestra en la gráfica 11, logramos apreciar que el punto más alto representa el máximo de la curva obtenida teóricamente de la valoración por lo tanto al igual que en la gráfica anterior a un volumen aproximado de 10 ml de NaOH adicionado existe una equidad tanto de base como del ácido.

Grafica 12. Segunda derivada.

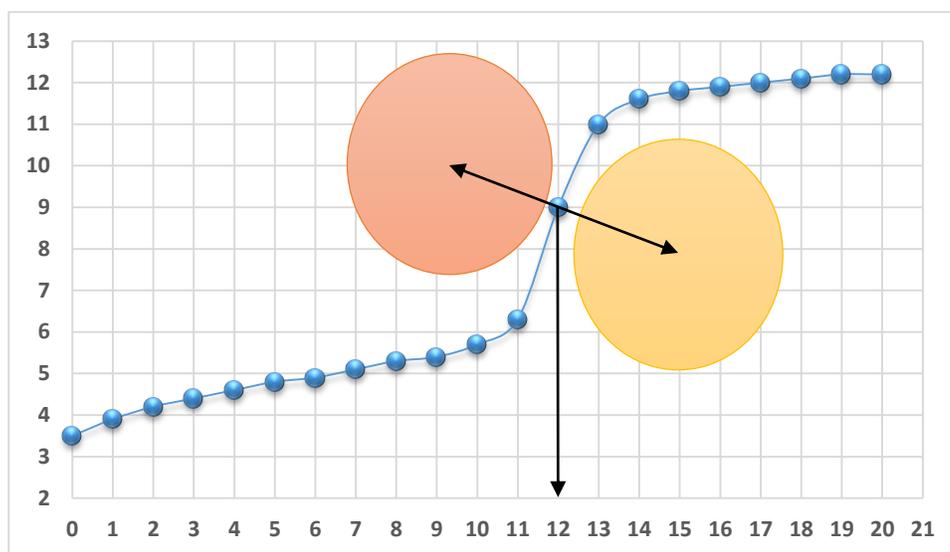


Con lo que respecta a la segunda derivada que está representada por la gráfica 12, nos indica que en la línea donde ocurre la intercepción del eje x correspondiente al volumen de la base se encuentra el punto de equivalencia. Todas las gráficas a anteriores concuerdan con que el volumen en el cual se encuentra el punto es a los 10 mL. Dado que a ese volumen se encuentra un pH de 9.

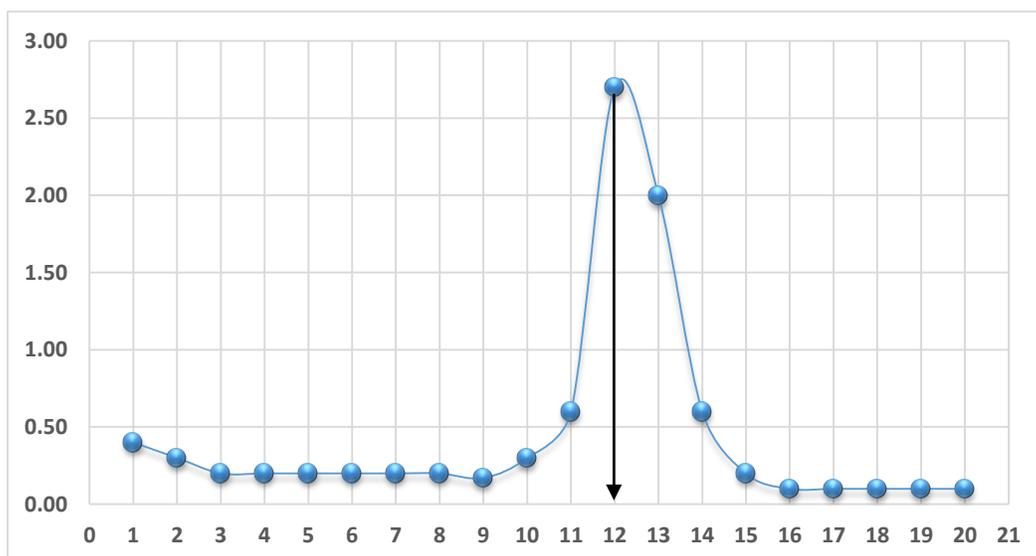


Tabla 17. Resultados de pH medidos con electrodo de Calomel, primera y segunda derivada.

Vol.	pH	V'	DpH/dV	V''	DpH ² /dV ²
0	3.5				
1	3.9	0.5	0.4		
2	4.2	1.5	0.3	1	-0.1
3	4.4	2.5	0.2	2	0.01
4	4.6	3.5	0.2	3	0.01
5	4.8	4.5	0.2	4	0.01
6	4.9	5.5	0.2	5	0.01
7	5.1	6.5	0.2	6	0.01
8	5.3	7.5	0.2	7	0.03
9	5.4	8.5	0.17	8	0.1
10	5.7	9.5	0.3	9	0.3
11	6.3	10.5	0.6	10	2.1
12	9	11.5	2.7	11	0.05
13	11	12.5	2	12	-1.4
14	11.6	13.5	0.6	13	-0.4
15	11.8	14.5	0.2	14	-0.1
16	11.9	15.5	0.1	15	0
17	12	16.5	0.1	16	0
18	12.1	17.5	0.1	17	0
19	12.2	18.5	0.1	18	0
20	12.2	19.5	0.1	19	0.01

**Grafica 13. Métodos de los círculos**

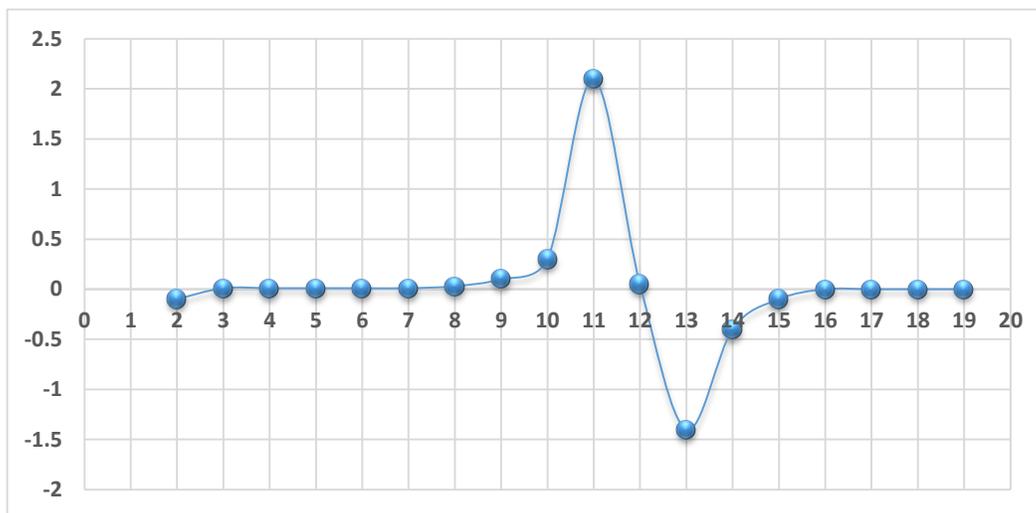
En la gráfica 13, logramos apreciar el punto de equivalencia en el cual la línea recta que intercepta ambos círculos que se ubican en la curva, nos permite predecir aproximadamente a que volumen reaccionara el ácido con la base, a un volumen de 12 ml el ácido acético reacciona totalmente con el hidróxido de sodio. Según los cálculos aplicados para la medición de pH en este punto tiene un valor de 9 al igual que en todas las gráficas.

Grafica 14. Primera derivada



En la primera derivada de la gráfica 14, apreciamos que el punto más alto, se encuentra el mismo volumen al igual que en la gráfica 13, el cual es de 12 ml de NaOH adicionado, por lo cual existe una equidad tanto de base como del ácido.

Grafica 15. Segunda derivada.



En la gráfica 15, la línea donde ocurre la intercepción del eje x correspondiente al volumen de la base, se encuentra el punto de equivalencia. Ubicado a los 12 mL de base agregada. Por ende todos los datos están bien ya que las gráficas brindan el mismo comportamiento y ubicación del punto de equivalencia.

Al tener los datos graficados, se logramos verificar que por medio de este método se diferencia el volumen en el que se encuentra el punto. Dando como resultado, que en los pH teóricos o calculados se obtiene, que el punto debe ubicarse a los 10 mL. En donde se encontró un pH de 9.

En el caso del electrodo de calomel el punto se ubicó a los 12 ml de base. Este con un pH de 9. Al igual que el pH calculado. Independiente de la variabilidad del volumen el pH es el mismo. La diferencia es de 2 mL. En esto cabe destacar que pueden influenciar tanto las preparaciones de soluciones como cálculos.



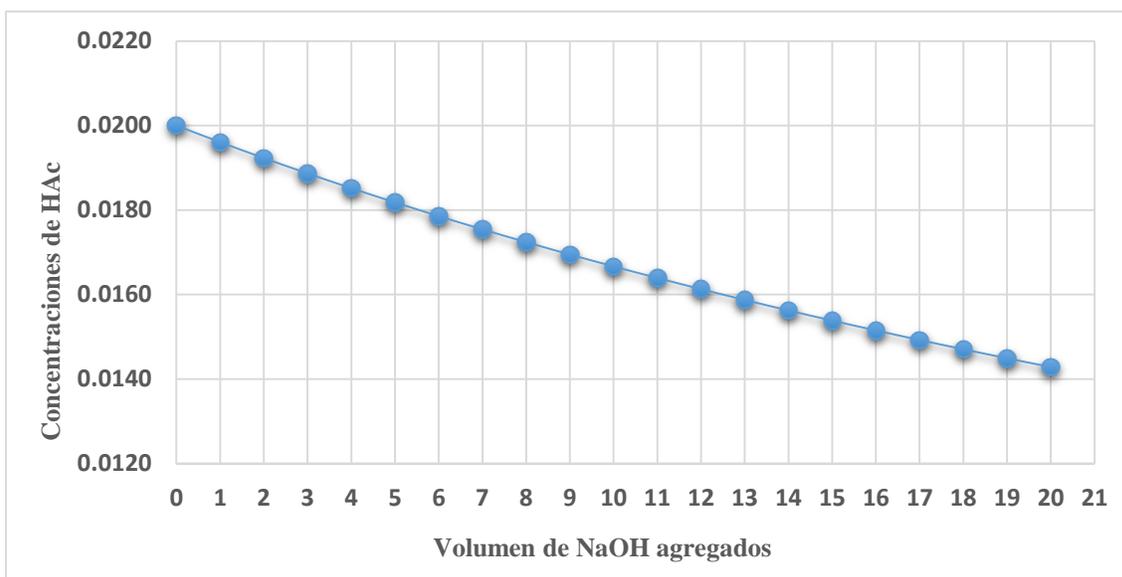
VIII.9 CONCENTRACION DE LAS VALORACIONES.

Como se está tratando con curvas de valoración, es importante saber cuál es la concentración del ácido mediante se agrega la base. Para así poder apreciar cual es el cambio de concentraciones que se obtienen por cada adición de base. Las concentraciones de ácido por cada mL agregado de base, se encuentra en la tabla 18. La ecuación que se utilizó para conocer la concentración es en base a el volumen equivalente, estos solo realizaran a los 20 ml de valoración, ya que hasta ese punto realizamos las valoraciones.

$$\text{Conct HAc} = \text{Conct inicial HAc} * \frac{\text{mL equivalentes}}{(\text{Volumen de HAc} + \text{mL agregados de NaOH})}$$

Tabla 18. Concentraciones de ácido acético por volúmenes agregados de la base.

Volumen de NaOH	Concentración de Ácido Acético (M).
0	0.0200
1	0.0196
2	0.0192
3	0.0189
4	0.0185
5	0.0182
6	0.0179
7	0.0175
8	0.0172
9	0.0169
10	0.0167
11	0.0164
12	0.0161
13	0.0159
14	0.0156
15	0.0154
16	0.0152
17	0.0149
18	0.0147
19	0.0145
20	0.0143

**Grafica 16. Concentraciones de ácido acético (M).**

Si nos guiamos por los volúmenes representados en las gráficas anteriores, nos indica que el punto de equivalencia se ubica en los 12 mL de NaOH agregados, si nos ubicamos en la gráfica 16, obtenemos una concentración de ácido acético de 0.0161M. Aceptamos estos datos debidos que tanto como el electrodo de calomel y el de grafito presentaron el mismo comportamiento con respecto a la ubicación del punto de equivalencia, aunque las lecturas mostradas fuesen pH o potencial.

En el grafico 16, se observa que al representar gráficamente las concentraciones vs el volumen de base agregados, obtenemos una recta en descenso. Dado a que en los valores acido-base, al principio contienen una mayor concentración de ácido, después al agregar varias cantidades de base la concentración tiende a disminuir, al igual que en el punto de equivalencia en donde se obtuvo la forma conjugada del ácido, es decir, una sal y por ultimo después del punto de equivalencia, se dio el exceso de base por lo que las concentraciones seguirán disminuyendo hasta que esta sea un valor mínimo.



IX. CONCLUSIONES

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el comportamiento de un electrodo de grafito como indicador y uno de vidrio, mediante la comparación de las curvas de valoración potenciométrica ácido-base, alcanzando los objetivos propuestos se presentan los siguientes resultados:

- ❖ Mediante las valoraciones realizadas con los electrodos de grafito, se ha comprobado que su funcionamiento es aceptable con respecto a las lecturas de potenciales que brindan. Ya que al representarse gráficamente estos valores, se obtuvieron graficas con buen comportamiento, es decir que las curvas de valoración nos muestran con claridad los puntos de equivalencia y presentan similitud con el electrodo de vidrio en los que es la forma de curva de valoración.
- ❖ El electrodo de grafito presentó muy buena resistencia a lo que es la reacción con las soluciones que formaron parte de la valoración. Esto se comprobó mediante la observación de que no hubo desprendimiento de partículas ni deformaciones en el grafito. Tampoco hubo afectaciones significativas en las lecturas, ni interferencias que afecten por la resina.

De acuerdo a los resultados anteriores, se estudió el funcionamiento del electrodo de grafito. Proporcionándonos este resultados aceptables y que a su vez cumplieron satisfactoriamente con nuestras expectativas.



X. RECOMENDACIONES

Al finalizar este trabajo investigativo, expresamos nuestras recomendaciones:

- ❖ Con el fin de evaluar mejor el funcionamiento del electrodo de grafito, se recomienda realizar un estudio para obtener una caracterización más completa de su comportamiento. Tomando en cuenta todos los factores que pueden afectar estas prácticas.

- ❖ Realizar una optimización del método analítico, mediante el test de Youden Steiner.

- ❖ Continuar con la realización de este tipo de estudios aplicando otra variedad de reactivos y soluciones. Explorando otros métodos de análisis. Extendiendo así este estudio para verificar si este electrodo puede establecerse en los laboratorios.



XI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. M.Shamsipura, F. Mizanib, K. Alizadehc, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 130, Issue 1, 14 March 2008, Pages 300–309.
2. H. Karamia, M. F. Mousavia, , M. Shamsipurb, Elsevier, Talanta, Volume 60, Issue 4, 4 July 2003, Pages 775–786
3. F. Prieto-García, S. Serrano-López, C. Galán Vidal, R.Beltrán Hernández, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2006; 26 (2): 85-94.
4. J. C. B. Fernandes, L.T. Kubota, G. de Oliveira Neto; anal. Chim. Acta; 385 (1993) 3.
5. R. Chang, Química, McGraw-Hill. 4ª Edición. México, 1992, pp. 1052.
6. W. Atkins. Química, moléculas, materia, cambio, Edit. Omega. Barcelona, 1998, pp.
7. T.L. Brown, H.E. Le Way y B.E. Bursten. Química La ciencia central, 5ª. Edición, Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana S.A., México, 1992, pp. 1159.
8. Laboratorio de Análisis Instrumental, R. Ortiz Y. Martínez. UNIVERSIDAD DE LOS ANDES Kissinger, P.T.; Heineman, W.R.; “Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry” Marcel Dekker, New York, 1984.
9. Estandarización de valorantes. ESTANDARIZACION de soluciones valorantes en valoraciones acido base. Universidad del atlántico. Programa de ingeniería. Petrucci R.H. Química general. 8ª edición. Cap 17 y 18. Ed. Pretince hall.



10. Titulación de un ácido débil y una base fuerte. Por medio de potenciometría. Neutralización. Martinez Urreaga J. experimentación en química general. Cap 3. Ed Thomson Paraninfo, 2006.
11. Determinación de la acidez del vinagre mediante valoración con un indicador y por potenciometría. Gomez M. Matesanz. Laboratorio de química. 2da edición. Ediciones UAM 2005.
12. JOSÉ H. ZAGAL.* AND JAIME J.H.HENRIQUEZ Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile. (Received: February 23, 2000 - Accepted: March 30,2000).
13. SKOOG. HOLLER. NIEMAN. Esta edición. Principios de análisis instrumental.
14. Daniel C.Harris. Análisis Químico Cuantitativo. 2009. 6ª edición. Tema 12. Ed. Reverté. Gran, G. (1950): Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, Acta Chemica Scandinavica, 4, 559-577.
15. Modern Trends in Analytical Chemistry. Part A. Electrochemical Detection in Flow Analysis Academia Kiado, Budapest (1984)
16. ELECTRODO-pH-V1. Lab-Me-03-2009 Verificación de la calibración de un pH-metro. Principios de análisis instrumentales, quinta edición. Autor: Douglas Skoog, James Holler y Timothy Nieman. Capítulo 23: Potenciometría, Valoraciones potenciométricas
17. Electroodos. Tipos de electodos. Alejandro Dominguez. Fisico experimental. Blogspot.



18. E. Pungor (Ed.), *Modern Trends in Analytical Chemistry. Part A. Electrochemical Detection in Flow Analysis*, Academiai Kiado, Budapest (1984) ^a Department of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran^b Department of Chemistry, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran ^c Department of Chemistry, Lorestan University, Khorramabad, Iran^d Dipartimento di Chimica Inorganica ed Analitica, Università degli Studi di Cagliari, S.S. 554 Bivio per Sestu, 09042 Monserrato (CA), Italy

19. Grafito, propiedades, usos, estructuras. Rocas y minerales. R.L. Bonewitz. *Manual de mineralogía*. Hubrlbut, Klein.

20. Metodo de los circulos, primera y segunda derivada. Gran, G. (1950): Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, *Acta Chemica Scandinavica*, 4, 559-577. Gran, G. (1952): Determination of the equivalence point in potentiometric titrations- Part II, *Analyst*, 77, 661-671. G. Gran (1988): Equivalence volumes in potentiometric titrations, *AnalyticaChimica Acta*, 206 (1988) 111-123

21. Fuerza iónica, McNaught, A. D.; Wilkinson, A.; Nic, M.; Jirat, J.; Kosata, B. y Jenkins, A. «Ionic Strength». IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, (en inglés). Oxford: Blackwell Scientific Publications. Consultado el 17 de agosto de 2009.

22. Teoría de Debye-Hückel. Para cálculos de fuerza iónica, coeficiente de actividad. I. Bronshtein, K. Semendiaev. *Manual*. Editorial Mir. 3ra edición. Moscú 1977. Philip H. Rieger *ELECTROCHEMISTRY*. Chapman & Hall. Inc second edition. New York 1994.

23. Actividades. pH Paradoxes: Christopher G. McCarty and Ed Vitz *Journal of Chemical Education* Vol. 83, 752, 2006



XII. ANEXOS



Foto 1. Mina de grafito para electrodo



Foto 2. Limpieza del grafito con HCl 6 M



Foto 3. Resina EPOXI-MIL utilizada como sello

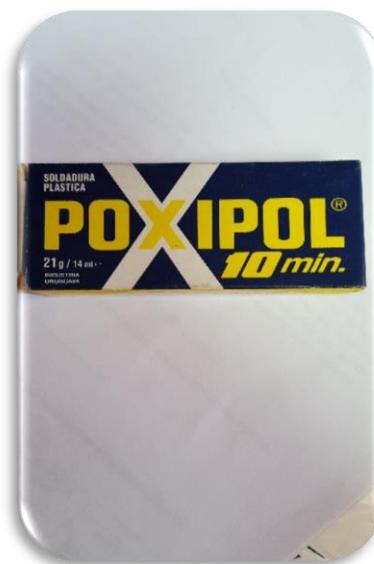


Foto 4. Resina POXIPOL utilizada como sello



Foto 5 y 6. Activación del grafito antes de realizar valoraciones

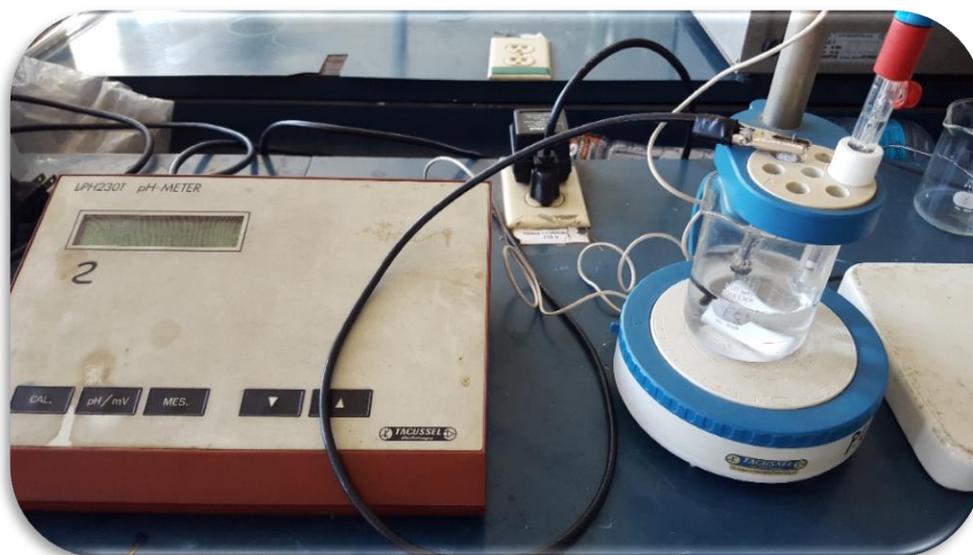


Foto 7. Montaje del equipo para realizar las valoraciones



Foto 8. Montaje del equipo y materiales para realizar las valoraciones



Foto 9. Valoración realizada con indicador

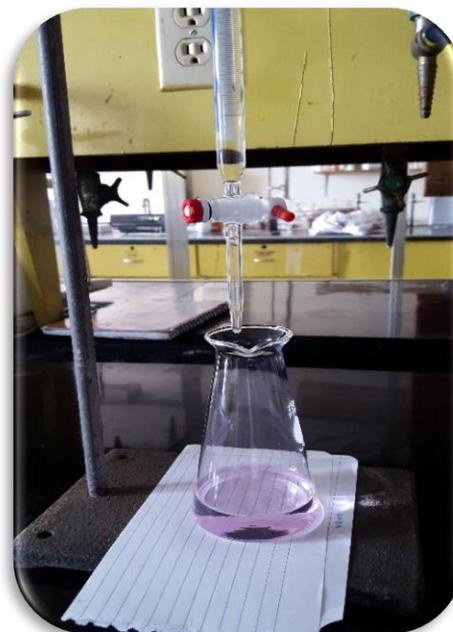


Foto 10. Estandarización del NaOH



En principio este trabajo investigativo tenía como objetivo realizar una optimización del método analítico, mediante el test de Youden Steiner. Pero para poder llevar a cabo esto, era necesario el estudio del funcionamiento y la obtención de los datos que proporcionaba este electrodo.

Debido al factor tiempo, se decidió que este trabajo abarcaría solamente el estudio del funcionamiento del electrodo de grafito. Dejando la opción, de que las siguientes generaciones que se interesen en la temática, continúen con el estudio de este.

FUERZA IONICA

Uno de los procesos, que se pueden estudiar posteriormente, es la variación de la fuerza iónica a partir de las respectivas actividades. Los resultados que se obtuvieron es este estudio preliminar, fueron los siguientes:

Para encontrar la fuerza iónica que mide el efecto de los iones en una solución, se utilizó la siguiente ecuación, la cual depende de la carga y de la concentración de los iones en la solución.

$$I = \frac{1}{2} [(Ca^{+} * Za^{+}) + (Cc^{-} * Zc^{-})]$$

En el caso de aniones y cationes utilizados se presenta a continuación la ecuación. [22]

$$I = \frac{1}{2} [(CNa^{+} * ZNa^{+}) + (COH^{-} * ZOH^{-}) + (CK^{+} * ZK^{+}) + (CCI^{-} * ZCI^{-})]$$

**Tabla 19. Concentraciones y cargas de los cationes y aniones.**

Fuerza Iónica	
Conc NaOH	0.2
Za+	1
Conc KCl	0.01
Zc-	1
Conc Na+	0.2
Conc OH-	0.2
Conc K+	0.01
Conc Cl-	0.01

Al sustituir los valores en la ecuación, tenemos el siguiente resultado:

$$I = \frac{1}{2} [(0.2 * 1) + (0.2 * 1) + (0.01 * 1) + (0.01 * 1)]$$

$$I = 0.210$$

Teniendo el valor de la fuerza iónica de una solución podemos calcular el coeficiente de actividad de cada ion utilizando la ecuación de Debye-Hückel, para esto se consideraron 3 situaciones:

1. Para valores de fuerza iónica menores de 0.02 ($I < 0.02$)
2. Para fuerzas iónicas entre 0.2 y 0.02 ($0.2 < I < 0.02$)
3. Para fuerzas iónicas mayores de 0.2 ($I > 0.2$)

El valor de fuerza iónica es 0.210, por lo que se utilizara la ecuación correspondiente a fuerzas iónicas mayores que 0.2 para el cálculo de coeficiente de actividad. [23]

$$-\log \gamma_n = \frac{0.5 Z_n^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} * A * I$$

Para poder realizar este cálculo es necesario saber los valores de A (Diámetro efectivo de los iones). Los cuales se presentan a continuación en la tabla 20:



Tabla 20. Diámetro Efectivo de los Iones Na, K y Cl.

A ($\alpha=0.05$)	
Na+	0.82
K+	0.8
Cl-	0.8

Sustituimos los valores en la ecuación obtenemos:

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{0.5 (1)^2 \sqrt{0.21}}{1 + \sqrt{0.21}} * 0.82 * 0.21$$

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = 0.0270$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = 0.9396$$

$$-\log \gamma_{\text{K}^+} = \frac{0.5 (1)^2 \sqrt{0.21}}{1 + \sqrt{0.21}} * 0.80 * 0.21$$

$$-\log \gamma_{\text{K}^+} = 0.0263$$

$$\gamma_{\text{K}^+} = 0.9410$$

Al tener el K⁺ y Cl⁻ una relación 1:1, el resultado de los coeficientes será igual para ambos.

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0.9410$$

Las actividades de los iones se calcularon mediante la siguiente ecuación. [19]

$$a = C * \gamma$$



Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

$$a_{\text{Na}^+} = 0.200 * 0.9396 \longrightarrow a_{\text{Na}^+} = 0.1879$$

$$a_{\text{K}^+} = 0.01 * 0.9410 \longrightarrow a_{\text{K}^+} = 0.010$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0.01 * 0.9410 \longrightarrow a_{\text{Cl}^-} = 0.010$$

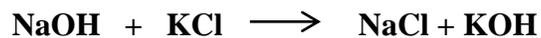
De acuerdo a los datos obtenidos de la valoración logramos calcular la fuerza iónica la cual nos permite medir el efecto de los iones, esto se aprecia en los resultados obtenidos en la fuerza iónica la cual tiene un valor de 0.210, debido a que la sal de cloruro de potasio añadida al ácido proporciona un aumento de la fuerza iónica, en donde influyen las concentraciones y la interacción de las cargas de los iones presente en la solución, es decir que a mayor concentración con dependencia de las cargas mayor será la fuerza iónica, a partir de lo anterior podemos calcular el coeficiente de actividad en donde se aprecia la ligera variabilidad de los resultados esto es producto tanto de las concentraciones efectivas de las especies que interactúan en las soluciones implicadas.

Cuando las soluciones son muy diluidas el coeficiente de actividad es igual a la unidad ya que este nos expresa el factor de actividad química de una sustancia en su concentración molar. La interacción que ocurre entre el anión y el catión presente en la disolución forman átomos de fuerza iónica, que al aumentar esta favorece la disociación de los iones.

A pesar de presentar distintos diámetros internos de iones estos poseen el mismo coeficiente de actividad dado que la diferencia es mínima, se puede apreciar que la desviación es mínima dado que se acerca al comportamiento ideal (1) por tanto si aumenta la fuerza iónica, los coeficientes deben disminuir, si la fuerza iónica es baja los coeficientes se aproximan a 1.



Se obtienen las actividades de los iones sodio, potasio y cloruros el cual la diferencia que presenta el sodio con respecto a los 2 iones debido a que los iones presentes en la solución ejercen una actividad determinada cuando se encuentra en una mezcla, los iones disminuyen pero se incrementa la fuerza iónica. La reacción que ocurre es la siguiente:



Se disocian los iones presente en solución



En solución se encuentra la mezclas de iones de Na^+ , K^+ , iones OH^- y iones cloruros, esto ocurre cuando entra el punto de equivalencia el cual hay una equidad.