



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

**“RECUPERACIÓN DE 5 ELECTRODOS DE CALOMEL DAÑADOS PARA
UTILIZARLOS EN VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JUAN FRANCISCO FLORES VALENCIA

ASESOR

DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ SAAVEDRA.

Q. SONIA RINCÓN ARCE

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÍNDICE.

1. Introducción	3
2. Resumen	4
3. Antecedentes.....	5
4. Justificación.....	6
5. Objetivos.....	7
5.1 Objetivo General.....	7
5.2 Objetivos Particulares.....	7
6. Hipótesis.....	7
7. Potenciometría.....	8
8. Electroodos de referencia.....	11
8.1 Electrodo de calomel.....	11
8.2 Electrodo de plata / cloruro de plata.....	14
9. Metodología.....	16
10.Desarmado de electrodos.....	17
11.Armado de electrodos.....	24
12.Pruebas de electrodos.....	34
12.1 Pruebas de electrodos recuperados titulando NaCl con AgNO ₃	35
13.Resultados.....	37
13.1 Obtención de volumen de punto de equivalencia, método de la primera derivada.....	37
14.Análisis estadístico.....	39
15. Análisis de resultados.....	41
16.Conclusiones.....	42
17.ANEXO 1.....	43
18.ANEXO 2.....	46
19.Bibliografía.....	49

INTRODUCCIÓN:

Los métodos potenciométricos de análisis se basan en la medida de potencial de celdas electroquímicas sin paso de corriente apreciable. Desde el comienzo del siglo XX, las técnicas potenciométricas se han utilizado para la detección de los puntos finales en valoraciones. En los métodos más recientes, las concentraciones iónicas se miden directamente a partir del potencial de electrodos de membranas selectivos de iones. Estos electrodos están relativamente libres de interfaces y constituyen una forma rápida, apropiada y no destructiva de determinación cuantitativa de numerosos aniones y cationes de importancia.

Los analistas realizan quizá más medidas potenciométricas que de ningún otro tipo de medida instrumental química. El número de medidas potenciométricas que se realizan en un día es asombroso. Los fabricantes, miden el pH de muchos bienes de consumo, los laboratorios químicos determinan los gases sanguíneos como indicadores significativos de enfermedades, los efluentes municipales e industriales se vigilan continuamente para determinar el pH y las concentraciones de contaminantes, y los oceanógrafos miden el dióxido de carbono y otras variables afines en el agua de los océanos. Las medidas potenciométricas también se emplean en estudios fundamentales para determinar constantes de equilibrio termodinámicas como K_a , K_b y K_{ps} . Estos ejemplos son sólo unos pocos de las miles de aplicaciones que tienen las medidas potenciométricas. El equipo requerido para los métodos potenciométricos es sencillo y económico y comprende un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo para la medida del potencial. ^(Skoog, 1997)

RESUMEN

En este trabajo se realizó la recuperación integral de 5 electrodos de calomel, los cuales se encontraban catalogados como desecho, se desarmaron, se limpiaron, se les hicieron reparaciones tales como soldar el alambre para reconectar a un potenciómetro. Se armaron y se realizaron mediciones potenciométricas para verificar el correcto funcionamiento de cada uno de ellos logrando, con este proceso de recuperación, obtener buenos resultados en las valoraciones y de esta manera mantener en almacén electrodos de calomel suficientes para el personal docente y alumnos de los laboratorios de la sección de química analítica de la FES Cuautitlan.

Para el armado también se ocuparon herramientas simples como cúter, cautín, soldadura de estaño, pinzas mecánicas, pasta para soldar estaño, entre otras.

Para la preparación de los electrodos, se requirió una solución de cloruro de potasio (KCl), se hidrataron los electrodos por un espacio de una semana para poder probarlos. Finalmente, para la prueba de los mismos, se utilizó un electrodo indicador de plata sumergido en una solución de nitrato de plata, la cual se unió a otra solución de nitrato de potasio mediante un puente de agar.

ANTECEDENTES:

Desde los primeros días de la ciencia experimental, grandes científicos como Galvani, Volta y Cavendish observaron que la electricidad interactúa de maneras diferentes e importantes. Influyen tanto en soluciones químicas como en el cuerpo de los seres vivos provocando reacciones electroquímicas las cuales proporcionan información del comportamiento y de las cuales es posible determinar concentraciones, cantidades de una sustancia problema, entre otras. Se han desarrollado técnicas electroanalíticas para determinar las propiedades cuantitativas de una solución problema, éstas técnicas son capaces de determinar límites de detección excepcionalmente bajos y una abundante información de caracterización que describe los sistemas tratables electroquímicamente. Tal información incluye la estequiometría y la velocidad de transferencia de carga interfacial, la velocidad de transferencia de masa, la extensión de la adsorción y las constantes de velocidad y de equilibrio de reacciones químicas.

Los métodos electroanalíticos tienen ciertas ventajas de carácter general sobre otros tipos de procedimientos. En primer lugar, las medidas electroquímicas son a menudo específicas para un estado de oxidación particular de un elemento. Por ejemplo, los métodos electroquímicos hacen posible la determinación de la concentración de cada una de las especies en una mezcla de Cerio (III) y Cerio (IV), mientras que la mayor parte del resto de los métodos analíticos solo pueden proporcionar la concentración total de Cerio. Otra ventaja de los métodos electroquímicos, es que la instrumentación es relativamente económica. Otra característica de los métodos electroquímicos, es que proporcionan información sobre las actividades, mismas que están relacionadas con las concentraciones de las especies químicas. Normalmente en estudios fisiológicos las actividades de los iones como el calcio y el potasio son de mayor importancia que las concentraciones.

Para realizar éstas mediciones, se requiere el uso de electrodos de referencia y electrodos indicadores. También se pueden determinar concentraciones de una especie en específico en una mezcla de componentes. Dependiendo de la especie que se requiere cuantificar, es el tipo de electrodo que se utilizará.

JUSTIFICACIÓN.

Realizar la recuperación de electrodos de calomel es una tarea importante en el área de química analítica ya que éstos electrodos tienen un alto costo, el cual va desde los 3200 pesos hasta los 8000 pesos, no se encuentran tan fácilmente en el mercado debido a que contiene mercurio que posee un riesgo para la salud por envenenamiento por mercurio. Es por ello que este trabajo está enfocado a la recuperación de los mismos y de ésta manera proporcionar a los laboratorios de química analítica una cantidad suficiente para que los alumnos y docentes puedan realizar las practicas y no haya desabasto, ya que de dañarse alguno, se tendrán almacenados más de repuesto.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Realizar la recuperación de cinco electrodos de calomel dañados mediante una reparación integral para hacerlos funcionales nuevamente.

OBJETIVOS PARTICULARES

Realizar pruebas experimentales mediante valoraciones de halogenuros para verificar el buen funcionamiento de los electrodos recuperados.

Proporcionar un método de recuperación de electrodos para futuras reparaciones.

HIPÓTESIS.

Si un electrodo de referencia (Calomel) presenta daños que impiden el correcto funcionamiento y éstos daños son reparables, entonces se podrá realizar la reparación estructural y a su vez crear una metodología para recuperarlos.

POTENCIOMETRÍA.

Los métodos electroanalíticos se encuentran entre los más populares y son poderosas técnicas usadas en química analítica. Son el producto de una intensa investigación en electroquímica, una disciplina que fue desarrollada hace casi 100 años. Los métodos electroanalíticos son algunas de las técnicas instrumentales más actuales que revolucionaron la química analítica del siglo XX.

Las técnicas electroquímicas básicas son la potenciometría, voltamperometría, polarografía, coulometría y la conductimetría. Sin embargo, las técnicas electroanalíticas además juegan un rol significativo en el desarrollo de detectores para cromatografía y métodos relacionados y son una importante rama en el desarrollo de biosensores químicos.

La potenciometría es una de las más simples técnicas electroanalíticas siendo primeramente usada para medidas de pH en diferentes sustancias y, entre otros usos, para la determinación de constituyentes iónicos de fluidos biológicos como la orina o la sangre, por mencionar algunos.

El principio de las técnicas de mediciones potenciométricas es la medición de un potencial de celda, la diferencia de potencial entre dos electrodos, el electrodo indicador y electrodo de referencia en una celda electroquímica bajo condiciones de corriente nula con el objetivo de obtener información analítica acerca de la composición química de una solución.

En potenciometría, el sensor químico es el electrodo indicador y su potencial y el alcance de la aplicación de la técnica depende de la naturaleza y selectividad del electrodo indicador.

Existen dos tipos de técnicas analíticas en potenciometría: uno, el potencial de celda es determinado y correlacionado a la actividad o a la concentración de la especie química individual (potenciometría directa) o 2, cuando la variación de potencial de celda es monitoreada como función del agente reactivo, como por ejemplo, la valoración potenciométrica.

La función del instrumento de medición es, primeramente, para asegurar que no existan corrientes significativas en una celda electroquímica. Para éste propósito se puede utilizar un potenciómetro o un medidor de voltaje, aunque éste último se ha vuelto dominante para las mediciones de potencial de celda.

La figura 1 muestra una celda típica para el análisis potenciométrico:

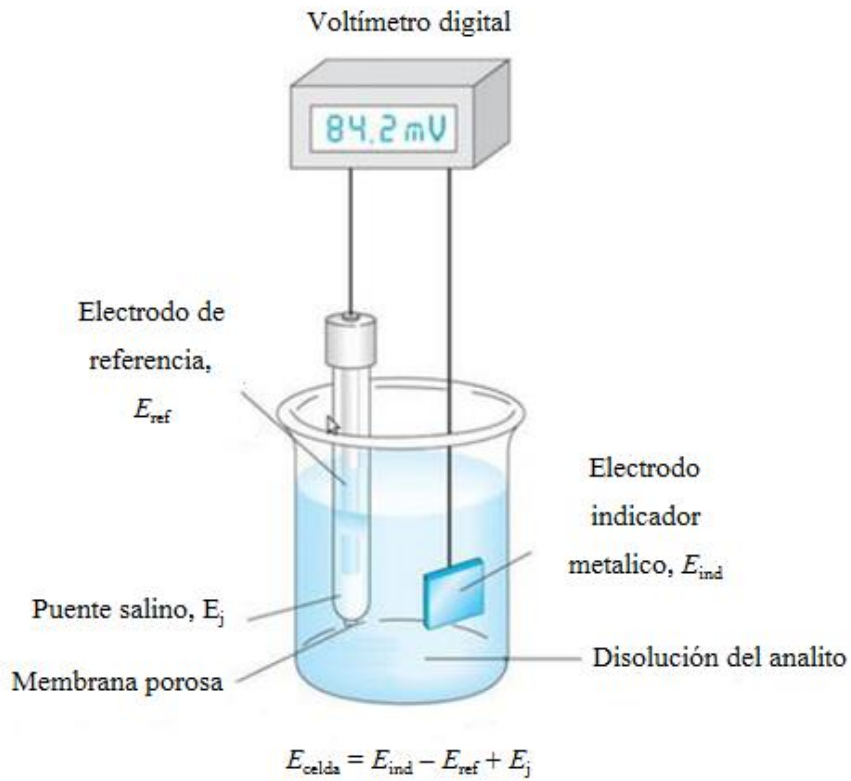
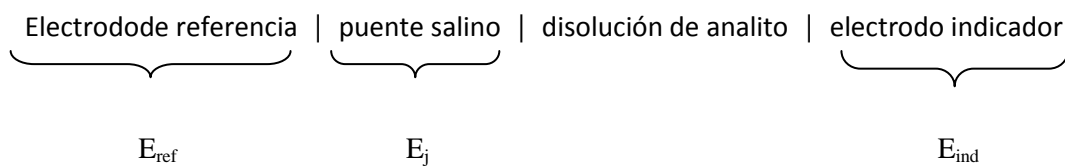


Figura 1.

Se puede representar como:



El electrodo de referencia en el diagrama es una semicelda cuyo potencial de electrodo E_{ref} se conoce con exactitud y es independiente de la concentración del analito u otros iones en la disolución de estudio. El electrodo indicador, que se sumerge en la disolución del analito, adquiere un potencial E_{ind} que depende de la actividad del propio analito. El tercer componente de una

celda potenciométrica es el puente salino, el cual impide que los componentes de la disolución de analito se mezclen con los del electrodo de referencia. En la superficie de contacto de cada extremo del puente salino se desarrolla un potencial de unión líquida, estos dos potenciales tienden a anularse mutuamente si las movilidades del catión y del anión en la disolución del puente salino son aproximadamente iguales. El cloruro de potasio es un electrolito para el puente salino casi ideal ya que la movilidad de los iones K^+ y Cl^- es prácticamente idéntica, por tanto, el potencial neto a través del puente salino E_j se reduce a unos pocos milivolts. En muchos métodos electroanalíticos, el potencial de unión es suficientemente pequeño para no tenerse en cuenta, pero para métodos potenciométricos, el potencial de unión y su incertidumbre pueden ser factores que limiten la exactitud y precisión de la medida.

El potencial de celda de la figura 1 viene dado por la ecuación:

$$E_{celda} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

El primer término de la ecuación, E_{ind} , contiene la información que se busca: la concentración del analito. Para la determinación potenciométrica de un analito debe medirse el potencial de celda, corregirlo respecto de los potenciales de referencia y de unión y calcular la concentración del analito a partir del potencial del electrodo indicador, es decir, el potencial de una celda galvánica se relaciona con la actividad del analito. La calibración apropiada del sistema de electrodos es la única forma de determinar la concentración del analito con disoluciones de concentración conocida.

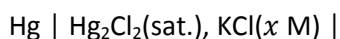
ELECTRODOS DE REFERENCIA.

En la mayor parte de las aplicaciones electroquímicas, es deseable que el potencial de semicelda de uno de los electrodos sea conocido, constante y completamente insensible a la composición de la disolución en estudio. Un electrodo que se ajusta a ésta descripción se llama electrodo de referencia, junto con el electrodo de referencia se utiliza un electrodo indicador o de trabajo, cuya respuesta depende de la concentración de analito.

En la práctica, se han ideado tipos de electrodos de referencia para un manejo más sencillo para aplicaciones prácticas.

ELECTRODO DE CALOMEL.

Un electrodo de referencia de calomelanos puede representarse esquemáticamente de la siguiente forma:



Donde x es la concentración molar del cloruro de potasio en la disolución. Las concentraciones de KCl empleadas habitualmente en los electrodos de referencia de calomelanos son 0.1 M, 1M y saturada (casi 4.6 M). El electrodo de calomel saturado (ECS) es el más empleado dada su fácil preparación. Tiene como principal desventaja ser algo más dependiente de la temperatura que los electrodos de 0.1 M y 1 M. Ésto resulta importante sólo en aquellas circunstancias en las que ocurran cambios de temperatura considerables durante una medida, lo cual no ocurre habitualmente.

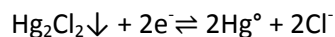
El potencial del electrodo de calomel saturado es de 0.2444 a 25°C.

La siguiente tabla muestra el comportamiento de los potenciales del electrodo de calomel saturado y del electrodo de plata / cloruro de plata a diferentes condiciones de temperatura y composición:

Potencial Electrodo de Calomel Saturado y Electrodo de Plata / Cloruro de Plata (V)					
Potencial frente a ENH (V)					
Temperatura, °C	Calomel 0.1 M	Calomel 3.5 M	Calomel Saturado	Ag/AgCl 3.5 M	Ag/AgCl saturada
12	0.3362	-	0.2528	-	-
15	0.3362	0.254	0.2511	0.212	0.209
20	0.3359	0.252	0.2479	0.208	0.204
25	0.3356	0.250	0.2444	0.205	0.199
30	0.3351	0.248	0.2411	0.201	0.194
35	0.3344	0.246	0.2376	0.197	0.189

Como puede observarse, los electrodos difieren sólo en su concentración de cloruro de potasio a diferente temperatura, ya que todos están saturados con calomel (Hg_2Cl_2).

El electrodo de calomel saturado es un electrodo de referencia basado en la reacción entre el mercurio y el cloruro de mercurio (I). La reacción de media celda es:



La figura (2) es el esquema del electrodo. Consiste en un tubo de 10 a 15 centímetros de longitud y 0.5 a 1 centímetro de diámetro. El tubo interno contiene una pasta de mercurio/cloruro de mercurio (I) en cloruro de potasio saturado que se conecta con la disolución saturada de cloruro de potasio del tubo externo a través de un pequeño orificio. En la pasta se introduce un electrodo de metal inerte. Para mantener en contacto la solución que contiene el analito, misma en la que se encuentra sumergido el electrodo indicador y la solución de cloruro de potasio en la que se sumerge el electrodo de referencia, se utiliza un puente salino. Tanto el electrodo de $\text{Ag} | \text{AgCl}$ como el electrodo de calomel, son tipos de electrodos de referencia muy utilizados. Pueden ser fácilmente preparados, económicos y estables. El $\text{Ag} | \text{AgCl}$ puede ser preferido en algunos casos donde se debe evitar el uso de mercurio, que es tóxico. Sin embargo, $\text{Ag} | \text{AgCl}$ tiende a reaccionar más con otros iones. Debido a que los sistemas de referencia basados en Ag / AgCl pueden fabricarse a pequeña escala, a menudo se usan en sistemas integrados en miniatura o micro.

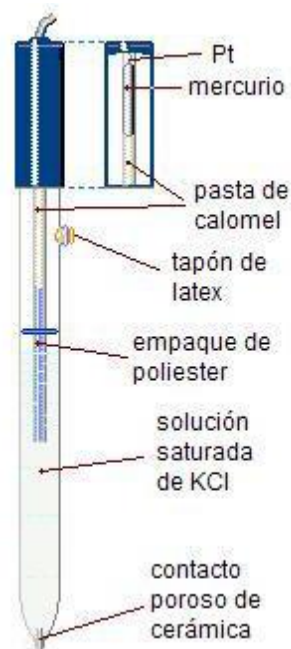


Figura (2). Electrodo de Calomel Saturado (ECS).

El precipitado de Hg_2Cl_2 y Hg° metálico tienen una actividad unitaria, por lo que la ecuación de Nernst queda:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0}^\circ + \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Aplicando ley de los logaritmos al término $\log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0}^\circ + \frac{0.0592}{2} - \log[\text{Cl}^-]^2$$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0}^\circ + 0.0592 - \log[\text{Cl}^-]$$

Entonces:

$$-\log[\text{Cl}^-] = pCl$$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0}^\circ + 0.0592 pCl$$

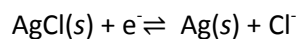
Lo que significa que el potencial de celda del electrodo de calomel dependerá solamente de la concentración de cloruro, así que, al ser un electrodo de referencia, saturando el electrodo con cloruro, se mantendrá constante a lo largo de toda la medición potenciométrica que se realice.

ELECTRODO DE PLATA / CLORURO DE PLATA.

Un sistema análogo al electrodo de calomel saturado emplea un electrodo de plata sumergido en una solución saturada en cloruro de potasio y cloruro de plata:



La semirreacción es:



El potencial de este electrodo es 0.199 a 25°C

Un electrodo de plata / cloruro de plata se muestra en la figura 3.

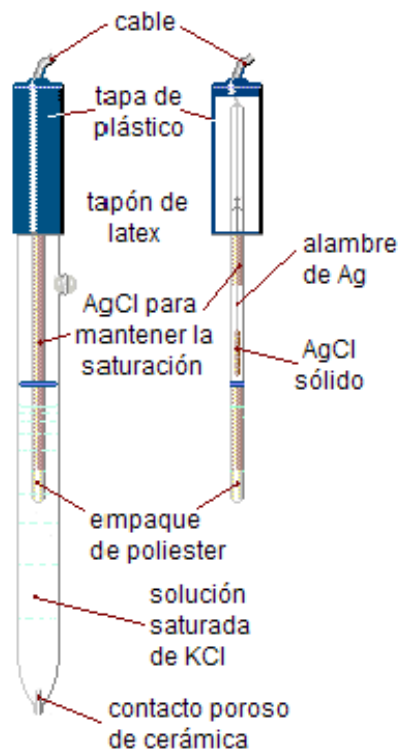


Figura 3.

La ecuación de Nernst que rige al electrodo de plata/cloruro de plata es:

$$E = E^{\circ} + 0.0592 pCl$$

La semirreacción describe el comportamiento de éste electrodo de plata sumergido en una solución de cloruro que está saturado con AgCl. Para asegurar esta condición, debe de estar siempre presente un exceso de AgCl sólido.

Se observa que el potencial de electrodo es independiente de la cantidad de AgCl presente, siempre que se encuentre por lo menos cierta cantidad para mantener la solución saturada.

Las características del potencial de los electrodos de referencia de plata/cloruro de plata se enumeran en la tabla 1, presentada anteriormente.

METODOLOGÍA.

MATERIAL.

Se utilizaron los siguientes materiales y herramientas:

1. 1 Resistencia eléctrica.
2. 2 cables de cobre calibre 8 de 50 ms cada uno.
3. 2 Tabicones ranurados.
4. 1 caudín de 10 Watts.
5. Estaño/Plomo, 60/40.
6. Pasta para soldar estaño.
7. 1 Par de guantes resistentes al calor.
8. Lentes de seguridad de policarbonato.
9. 1 Clavija.
10. 1 Corta vidrio.
11. 1 Pinzas de punta.
12. 1 Pinzas mecánicas.
13. 1 pinzas de depilar.
14. 1 Multicontacto.
15. 1 Cúter.
16. 1 Esmeril portátil.
17. 8 Azulejos (de soporte para los tabicones ranurados).
18. 1 Disco corta azulejo.
19. 1 escobillón delgado.
20. Agua y jabón.
21. Franela.
22. Termofit.
23. 5 electrodos de calomel dañados.

DESARMADO DE LOS ELECTRODOS.

Se muestra el electrodo completo sin funcionar, figura 4.



Figura 4

1. Para la preparación del equipo para desarmar los electrodos de Calomel, se usaron los 2 cables de cobre calibre 8, los cuales soportan perfectamente la corriente eléctrica que pasó sobre ellos (figura 5). Se conectó la resistencia eléctrica a los cables en cada extremo y de los otros extremos se conectó una clavija.



Figura 5.

2. Con la ayuda del esmeril portátil, se ranuraron los tabicones de tal manera que quedaron como soporte de la resistencia eléctrica, ya que éstos tabicones soportan altas temperaturas, figura 6, además de que sirvieron como guía de la resistencia eléctrica para mantenerla inmóvil durante el proceso de calefacción.



Figura 6.

3. Se colocaron los tabicones ranurados formando un ángulo de 45° con ayuda de los azulejos de soporte.
4. Se conectó la resistencia a un multicontacto, y éste a su vez, a una extensión para poder tener buen movimiento y facilidad de maniobra al momento que se calentaron los electrodos.

Inicio de desarme de los electrodos de Calomel.

1. Se conectó la resistencia a la energía eléctrica utilizando el multicontacto, el cual permitió el encendido y apagado inmediato, ya que de estar de forma directa, se corría el peligro de calentarse de más y se pudiera romper o provocar un accidente, una quemadura o incendio.

2. Se calentó el capuchón del electrodo dando giros continuos, para que, mediante calor, se pudiera derretir el pegamento que contiene el capuchón y de esta manera se pudiera despegar, figura 7.



Figura 7.

3. Después de aproximadamente 5 minutos de calentar el capuchón, con las pinzas mecánicas se procedió a girar para desprenderlo del tubo de vidrio, figura 8.



Figura 8.

4. En algunos electrodos no se logró despegar el capuchón, por lo que se continuó calentando por otros 5 minutos más, hasta que se desprendió del tubo de vidrio, teniendo cuidado que se mantuviera el capuchón en buen estado.
5. Una vez que se desprendió el capuchón del tubo de vidrio, se procedió a sacar el electrodo de Calomel igualmente calentando la parte donde está el trozo pequeño de manguera café. Se calentó por alrededor de 5 minutos girando y con la ayuda de las pinzas de punta, se jaló el electrodo teniendo cuidado de no romper el alambre de platino que une el electrodo con el potenciómetro, figura 9.



Figura 9.

6. Una vez retirado el electrodo del tubo de vidrio, con ayuda de las pinzas de punta, se retiró el trozo pequeño de manguera, el cual sirve de soporte del electrodo para que se mantenga sostenido a una distancia corta del fondo del tubo de vidrio, figura 10.

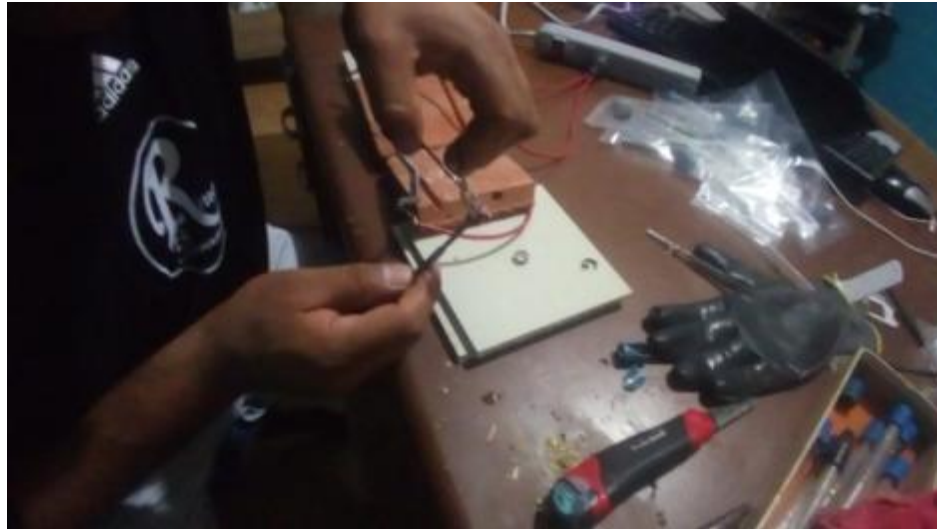


Figura 10

7. Terminando de desprender el electrodo del tubo de vidrio, quedó solo un trozo pequeño de alambre de aluminio del electrodo, el cual resultó imposible de soldar por ser muy corto, por lo que se requirió cortar 2 centímetros del tubo de vidrio del electrodo, figura 11.



Figura 11.

8. Utilizando el cortador de vidrio, se realizó una marca de 2 centímetros del tubo del electrodo en donde se realizó el corte para obtener más cable y se pudiera conectar al potenciómetro.
9. Se utilizó nuevamente calor de la resistencia, se calentó el tubo del electrodo de Calomel girándolo hasta que se realizó el corte, obteniendo así cable suficiente para añadirlo al cable del potenciómetro, figura 12.



Figura 12.

10. Con el cúter se cortó el plástico del cable obteniendo 2 centímetros de alambre de aluminio, figura 13.



Figura 13.

Se lavó y se limpió muy bien el tubo de vidrio del electrodo con agua y jabón y utilizando un escobillón delgado, se secó con una franela quedando listo para el armado del electrodo de calomel.

ARMADO DE LOS ELECTRODOS.

1. El electrodo de calomel desarmado se muestra en la figura 14.

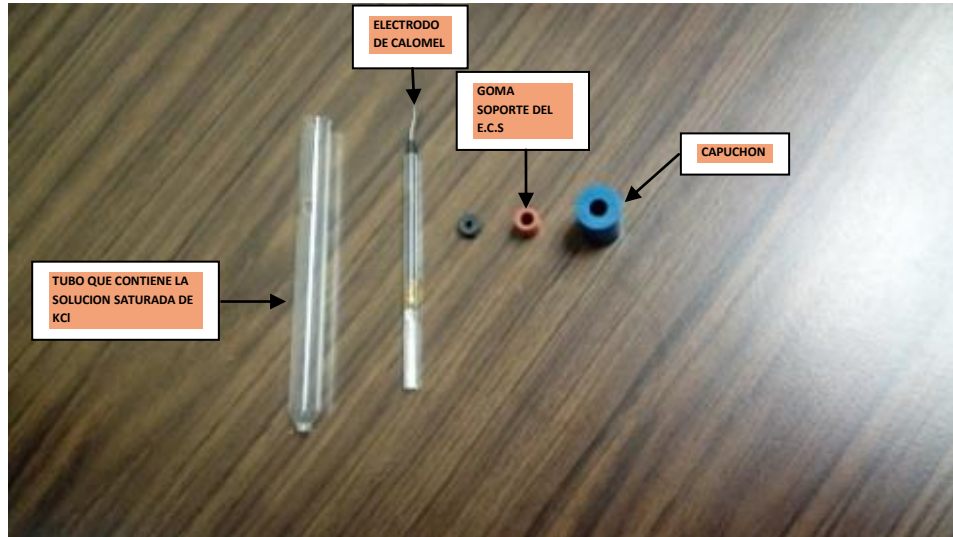


Figura 14.

2. Con un cúter se cortó el plástico de cada extremo de cada cable, es decir, el extremo del cable del electrodo y el extremo del cable del potenciómetro, se dejó descubierto aproximadamente tres centímetros para así poder soldar los cables, figura 15.



Figura 15.

3. Se inició a soldar los cables utilizando un cautín de 10 Watts, pasta para soldar estaño y estaño de aleación 60/40, estaño/plomo respectivamente.
4. Se impregnaron ambos cables con pasta para soldar estaño la cual ayudó a realizar la soldadura más rápida y sencilla, además que limpió probables impurezas de los cables, figura 16.



Figura 16.

5. Se entrelazaron los cables y se procedió a soldar.

6. Se conectó el cautín a la energía eléctrica y se comenzó a soldar las puntas acercando la soldadura de estaño al cautín para que éste lo derritiera y las gotas cayeran sobre el alambre entrelazado, teniendo cuidado de no dejar que se generara una bola de soldadura. Para evitarlo, con el mismo cautín se hizo un barrido de la soldadura a lo largo del cable dejando una soldadura uniforme, figura 17.



Figura 17.

7. La figura 18 muestra los cables ya soldados.



Figura 18.

- Se introdujo el electrodo de calomel dentro del tubo de vidrio y se colocó la goma en el domo del electrodo el cual sirve como soporte del mismo y para mantenerlo fijo, figura 19.



Figura 19.

- Se cortó un trozo de termofit de 5 centímetros de tal forma que cubrió por completo los cables soldados y parte del material de plástico de cada punta de los cables, esto para dejar bien protegida la soldadura, figura 20.

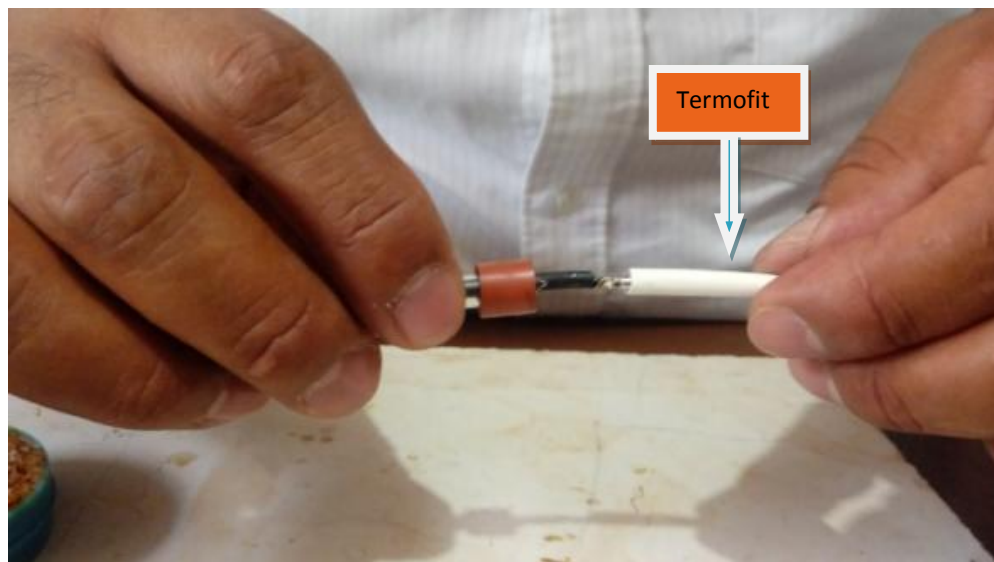


Figura 20.

10. Se calentó con un cerillo el termofit encogiéndolo de tal manera que quedó bien cubierta y protegida la soldadura, figuras 21 y 22.



Figura 21.



Figura 22.

11. Se introdujo el capuchón del electrodo antes de soldar el otro extremo para que éste quedara dentro y no se tuviera problemas para el armado final, figura 23.



Figura 23.

12. Para la conexión hacia el potenciómetro, se utilizó un PIN, el cual también se soldó al otro extremo del cable. Para soldarlo, se cortaron trozos de soldadura de estaño de 1 centímetro aproximadamente, figura 24.



Figura 24.

13. Se introdujeron 3 trozos dentro del PIN junto con el cable y con ayuda de un encendedor convencional, se calentó el PIN y de esta manera se derritió el estaño quedando soldado el cable al PIN, figuras 25 y 26.



Figura 25.



Figura 26.

14. Se sometió a un estiramiento fuerte del cable soldado el cual resistió perfectamente la fuerza aplicada sin romperse.
15. Se rellenó con más estaño el hueco que quedó en el PIN utilizandounas pinzasde depilar, y se volvió a calentar para derretir el estaño.
16. Se cortó un trozo de termofit para proteger la unión del cable al PIN y se calentó para termofijarlo, es decir, para encoger el termofit y dejarlo ajustado teniendo en cuenta que quedara protegido parte del PIN con el termofit 2 milímetros aproximadamente, figura 27.



Figura 27.

17. El capuchón quedó suelto al principio para poder hacer las pruebas experimentales del buen funcionamiento del electrodo, una vez comprobando que el electrodo funcionaba bien, se procedió a pegarlo con silicón al domo del tubo de vidrio para sellarlo herméticamente, quedando totalmente armado, figura 28.



Figura 28.

18. El electrodo armado se muestra en la figura 29.

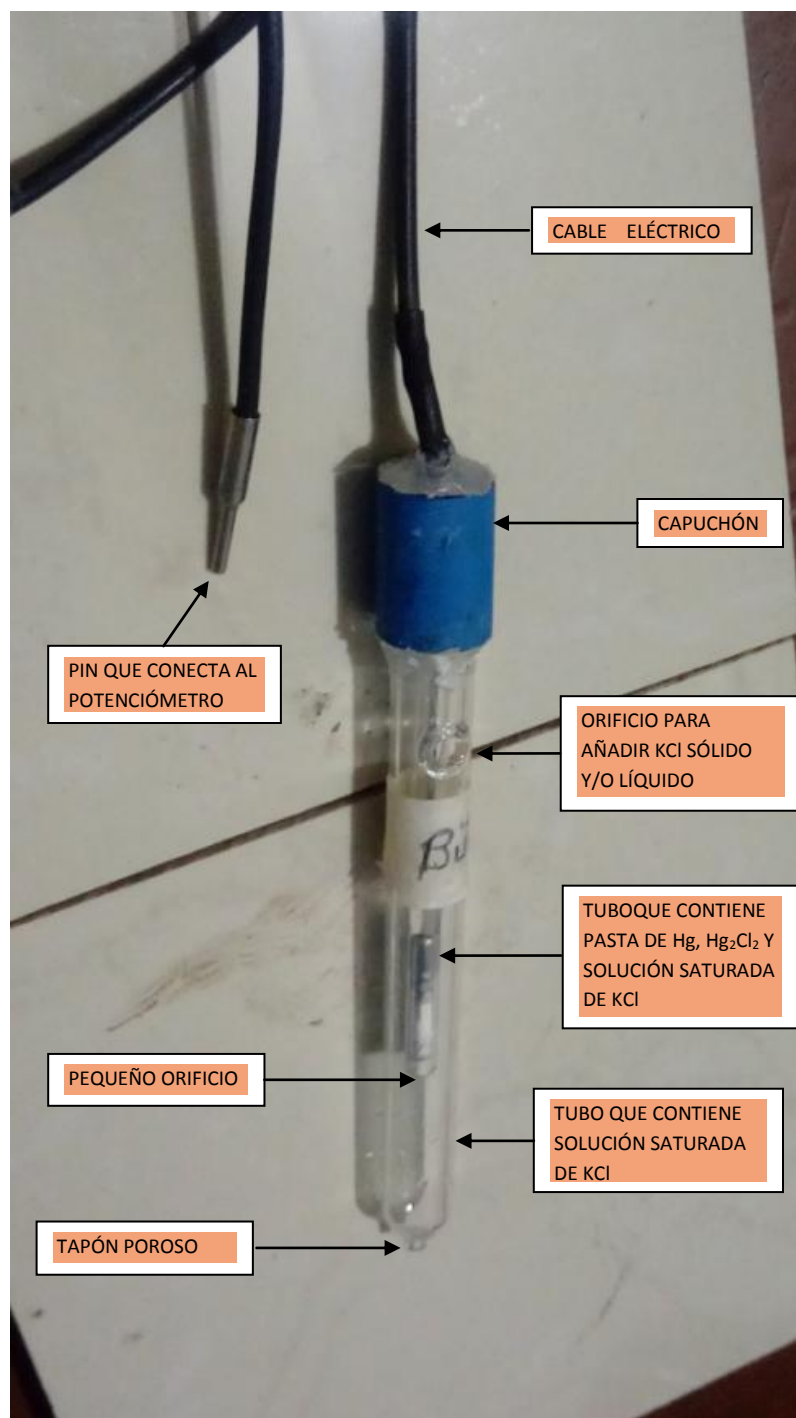


Figura 29.

PRUEBAS DE LOS ELECTRODOS.

La figura 30 representa el esquema utilizado para realizar las valoraciones potenciométricas en la prueba del funcionamiento de los electrodos de calomel recuperados:

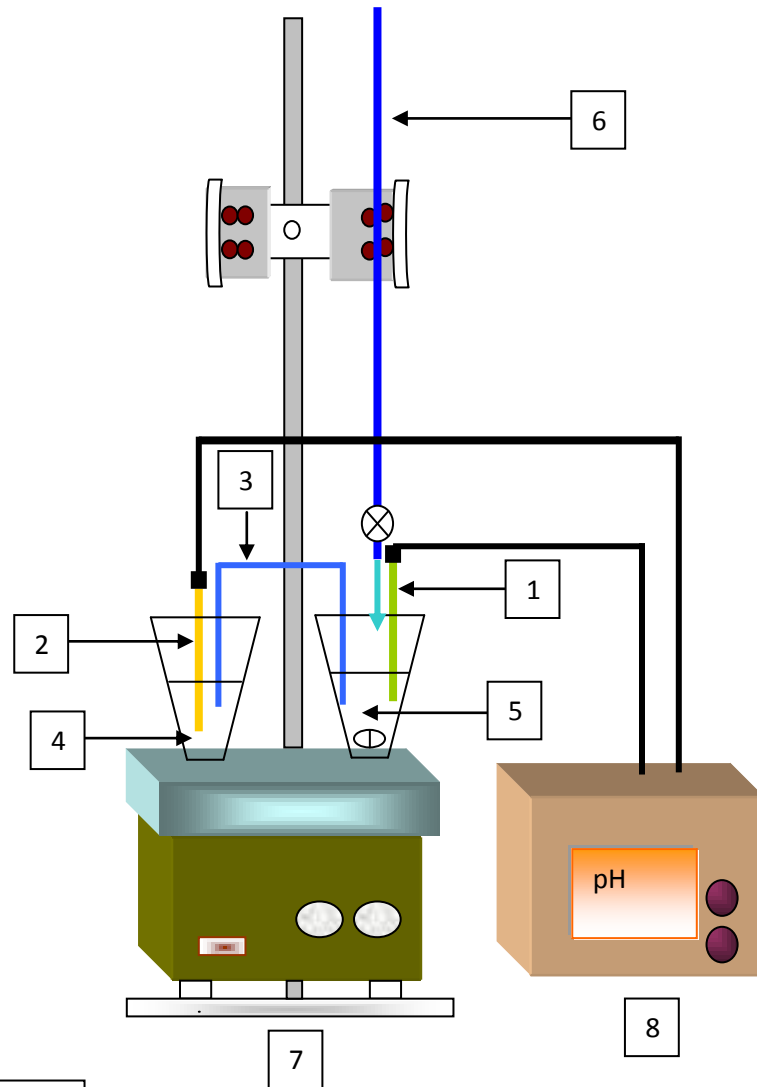


Figura 30.

1. Electrodo indicador de plata
2. Electrodo de calomel reparado
3. Puente de agar
4. Solución de KCl
5. Solución por valorar de cloruros
6. Bureta de 10 mL
7. Parrilla de agitación
8. Potenciómetro

PRUEBAS DE LOS ELECTRODOS RECUPERADOS TITULANDO NaCl con AgNO₃.

Se realizó una medición potenciométrica para cada electrodo de calomel titulando 5 mL de NaCl estandarizado $5.1218 \times 10^{-3} M$ con una solución de AgNO₃ 0.01 N.

Esperando un volumen teórico en el punto de equivalencia de 2.56 mL de AgNO₃ $1 \times 10^{-2} M$ utilizando la fórmula $N_1V_1 = N_2V_2$

$$(5.1218 \times 10^{-3} M)(5 mL) = (10^{-2} M)(V_2)$$

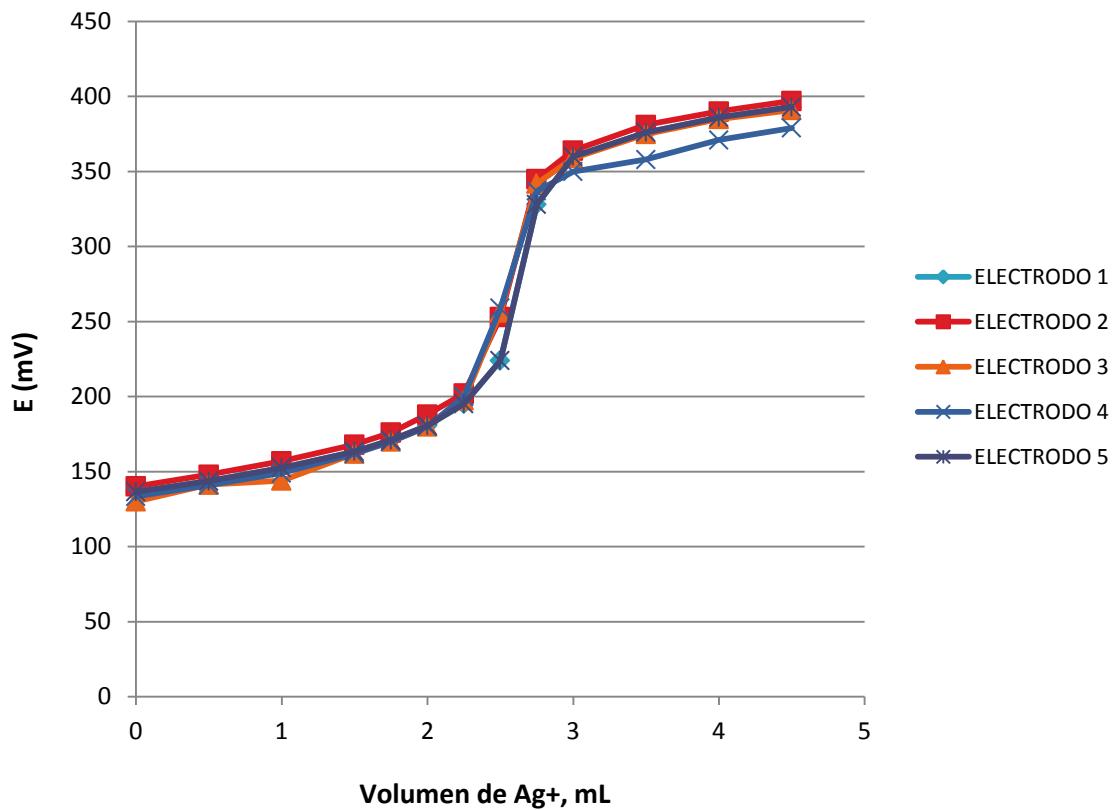
$$V_2 = \frac{(5.1218 \times 10^{-3} M)(5 mL)}{(10^{-2} M)} = 2.5609 mL AgNO_3$$

En el Anexo 1 se presentan los resultados obtenidos de las 5 valoraciones de cada electrodo de calomel.

Grafica de los 5 electrodos

Tabla 1. Datos de los potenciales E de los 5 electrodos de calomel recuperados y valorados cada uno con 5 mL de NaCl con AgNO ₃ 0.01 N seguidos potenciométricamente.					
mL Ag	E_{Elect1} (mV)	E_{Elect2} (mV)	E_{Elect3} (mV)	E_{Elect4} (mV)	E_{Elect5} (mV)
0.00	136.5	140.2	130.1	133.4	136.5
0.50	143.7	148.0	141.3	141.0	143.7
1.00	152.5	156.9	144.0	149.0	152.5
1.50	163.4	168.0	162.0	162.0	163.4
1.75	171.0	176.0	170.0	170.0	171.0
2.00	180.7	188.0	180.0	180.0	180.7
2.25	195.2	202.0	197.5	200.0	195.2
2.50	224.0	253.0	256.0	259.0	224.0
2.75	328.0	345.0	342.0	337.0	328.0
3.00	360.0	364.0	359.0	350.0	360.0
3.50	376.0	381.0	375.0	358.0	376.0
4.00	386.0	390.0	385.0	371.0	386.0
4.50	393.0	397.0	391.0	379.0	393.0

Grafica 1. Comparacion de las curvas de valoraciones de los 5 electrodos de calomel recuperados seguidos potenciometricamente.

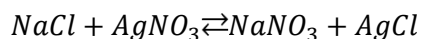


Como se puede observar, el comportamiento y funcionamiento de cada electrodo tienen la misma tendencia, por lo que se nota que están funcionando bien los 5 electrodos.

RESULTADOS

OBTENCIÓN DE VOLUMEN DE PUNTO DE EQUIVALENCIA, MÉTODO DE LA PRIMERA DERIVADA.

La reacción de valoración entre el cloruro de plata y nitrato de plata es la siguiente:



Ya que se obtuvieron las curvas de valoración de cada electrodo de calomel, se procedió a obtener el volumen de punto de equivalencia mediante el uso del método de la primera derivada, el cual se obtiene utilizando la siguiente fórmula:

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1}$$

Donde:

E_1 = potencial inicial

E_2 = potencial primera adición de $AgNO_3$

V_1 = volumen inicial de $AgNO_3$ (al inicio es 0 mL agregados)

V_2 = Volumen primera adición de $AgNO_3$ (0.5mL)

Sustituyendo:

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{143.7 - 136.5}{0.5 - 0} = 14.4$$

Se obtuvo el volumen promedio ($V_{promedio}$)

$$\frac{V_1 + V_2}{2} = \frac{0.05 + 0}{2} = 0.25$$

Y se graficó $\Delta E/\Delta V$ vs $V_{promedio}$. Se obtuvieron los valores para cada adición de cada valoración y se graficaron.

En el Anexo 2 se presentan las tablas y las graficas obtenidas aplicando el método de la primera derivada.

Tabla 2. Valores de cada adición para cada valoración $\Delta E/\Delta V$ vs V_{promedio} .

Vol promedio	$\Delta E/\Delta V$ Elec 1	$\Delta E/\Delta V$ Elec 2	$\Delta E/\Delta V$ Elec 3	$\Delta E/\Delta V$ Elec 4	$\Delta E/\Delta V$ Elec 5
0.000					
0.250	14.4	15.6	22.4	15.2	14.4
0.750	17.6	17.8	5.40	16.0	17.6
1.250	21.8	22.2	36.0	26.0	21.8
1.625	30.4	32.0	32.0	32.0	30.4
1.875	38.8	48.0	40.0	40.0	38.8
2.125	58.0	56.0	70.0	80.0	58.0
2.375	115.2	204.0	234.0	236.0	115.2
2.625	416.0	368.0	344.0	312.0	416.0
2.875	128.0	76.0	68.0	52.0	128.0
3.250	32.0	34.0	32.0	16.0	32.0
3.750	20.0	18.0	20.0	26.0	20.0
4.250	14.0	14.0	12.0	16.0	14.0

TABLA 3. V_{PE} obtenidos vs $\Delta E/\Delta V$ para cada electrodo.

V_{PE} obtenidos (mL.)	$\Delta E/\Delta V$
2.625	416.0
2.625	368.0
2.625	344.0
2.625	312.0
2.625	416.0

En la tabla 3 se muestran los volúmenes de punto de equivalencia obtenidos vs $\Delta E/\Delta V$ para cada electrodo.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

Se obtuvo la media y desviación estándar de los volúmenes de punto de equivalencia respecto a la primera derivada de cada electrodo:

MEDIA. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$$

Donde:

$$n = 5$$

$$\bar{x} = \frac{2.625 + 2.625 + 2.625 + 2.625 + 2.625}{5} = 2.625$$

DESVIACIÓN ESTÁNDAR. Se calcula con la siguiente fórmula:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

(x) Vol. pto. equivalencia	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
2.625	0	0
2.625	0	0
2.625	0	0
2.625	0	0
2.625	0	0

Obteniendo la desviación estándar:

$$S = \sqrt{\frac{(2.625 - 2.625)^2 + (2.625 - 2.625)^2 + (2.625 - 2.625)^2 + (2.625 - 2.625)^2 + (2.625 - 2.625)^2}{5 - 1}}$$

$$S = \sqrt{\frac{(0)^2}{4}}$$

$$S = 0$$

Lo que significa que el grado de dispersión de los volúmenes de punto de equivalencia es 0, es decir, el volumen es el mismo así como se muestra gráficamente en cada derivada.

ANÁLISIS DE RESULTADOS:

5 electrodos de calomel fuera de uso por daño en el cableado, fueron totalmente desarmados utilizando temperatura, cuidando de no dañar ninguno de sus componentes. La parte dañada (esencialmente la unión de electrodo con el conector), fue reparada uniendo la parte dañada con soldadura de estaño. Habiendo hecho la reparación, cada uno de los componentes fue colocado en su lugar, quedando los electrodos parecidos a la forma en que originalmente se encontraban. Los electrodos así reparados se rellenaron con una solución saturada de cloruro de potasio y se dejaron en hidratación dentro de una solución externa de cloruro de potasio, por espacio de una semana. Pasado este tiempo se realizó la valoración de 5 mL de una solución estándar de cloruro de sodio 0.005 M con nitrato de potasio, utilizando como valorante nitrato de plata aproximadamente 0.01 M. Se hicieron 5 repeticiones de esta valoración, mediante una hoja de Excel se calculó el volumen de punto de equivalencia mediante el método de la primera derivada para cada valoración, obteniéndose para las 5 valoraciones el punto de equivalencia en 2.625 mL de nitrato de plata añadido.

CONCLUSIONES.

Se lograron recuperar 5 electrodos de calomel funcionales, a partir de electrodos de desecho, la metodología de armado y desarmado no presenta grandes complicaciones aunque si involucra algo de tiempo. Habiendo armado los nuevos electrodos, se realizó la valoración de cloruro de sodio estándar con nitrato de plata, para dichas valoraciones se obtuvo el mismo punto de equivalencia (2.625 mL), las respuestas de los electrodos fueron rápidas (menos de 5 segundos) y correctas, pudiéndose concluir que dichos electrodos pueden ser utilizados en labores docentes.

Haber recuperado 5 electrodos de calomel fue de gran importancia debido a que ya no se encuentran en el mercado. El procedimiento permitirá tener electrodos de reserva en almacén y proporciona un método de recuperación fácil y sencillo para futuras reparaciones.

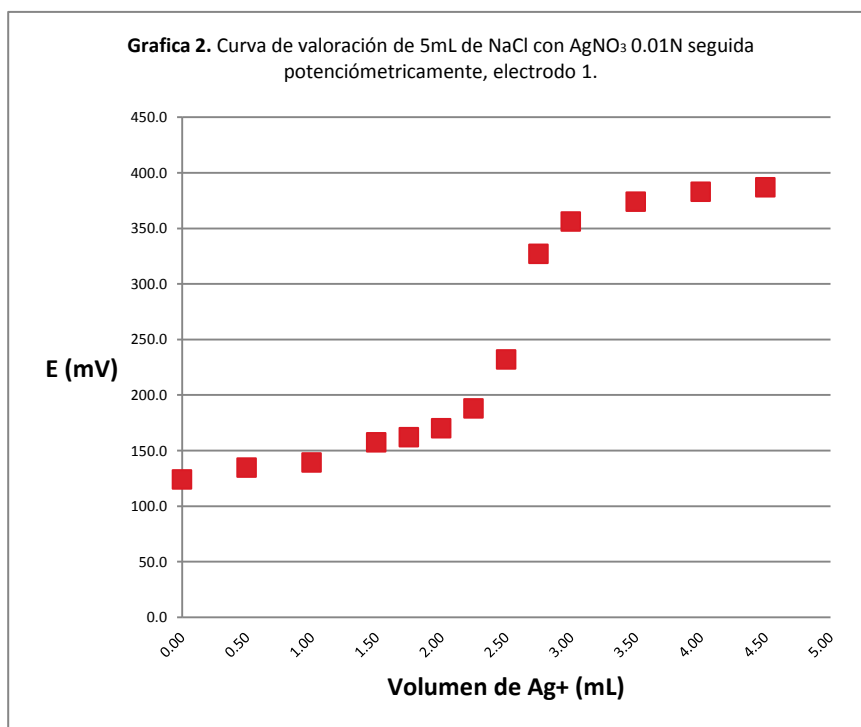
ANEXO 1

Las siguientes graficas corresponden a los resultados obtenidos de las valoraciones potenciométricas de los 5 electrodos de calomel recuperados.

Electrodo 1.

Tabla 4. Valoración de 5 mL de NaCl con AgNO_3 0.01N utilizando el electrodo de calomel 1 recuperado.

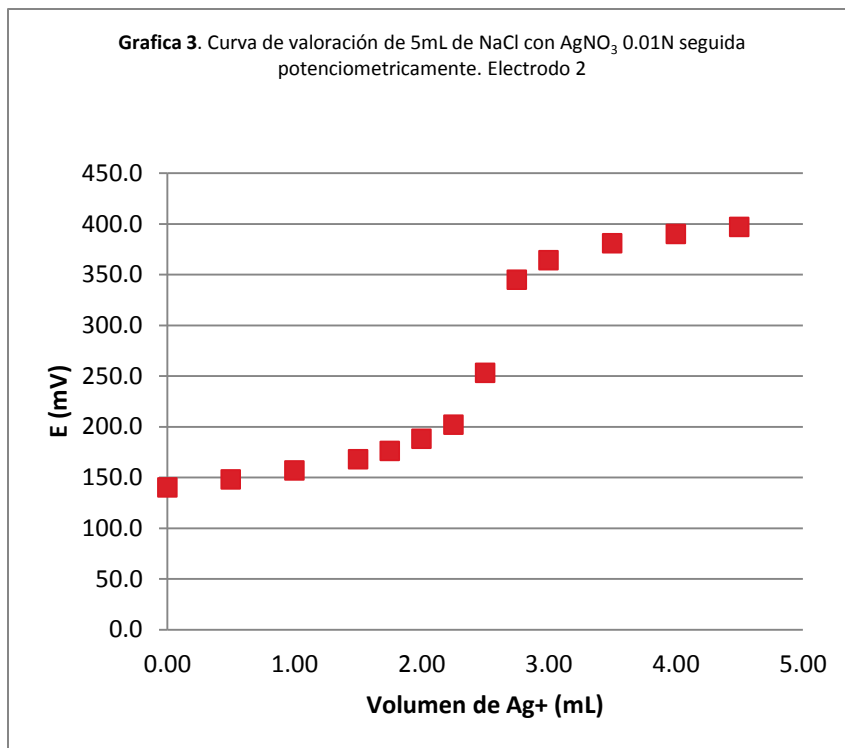
mL Ag	E, mV
0.00	136.5
0.50	143.7
1.00	152.5
1.50	163.4
1.75	171.0
2.00	180.7
2.25	195.2
2.50	224.0
2.75	328.0
3.00	360.0
3.50	376.0
4.00	386.0
4.50	393.0



Electrodo 2.

Tabla 5. Valoración de 5 mL de NaCl con AgNO_3 0.01 N utilizando el electrodo de calomel 2 recuperado.

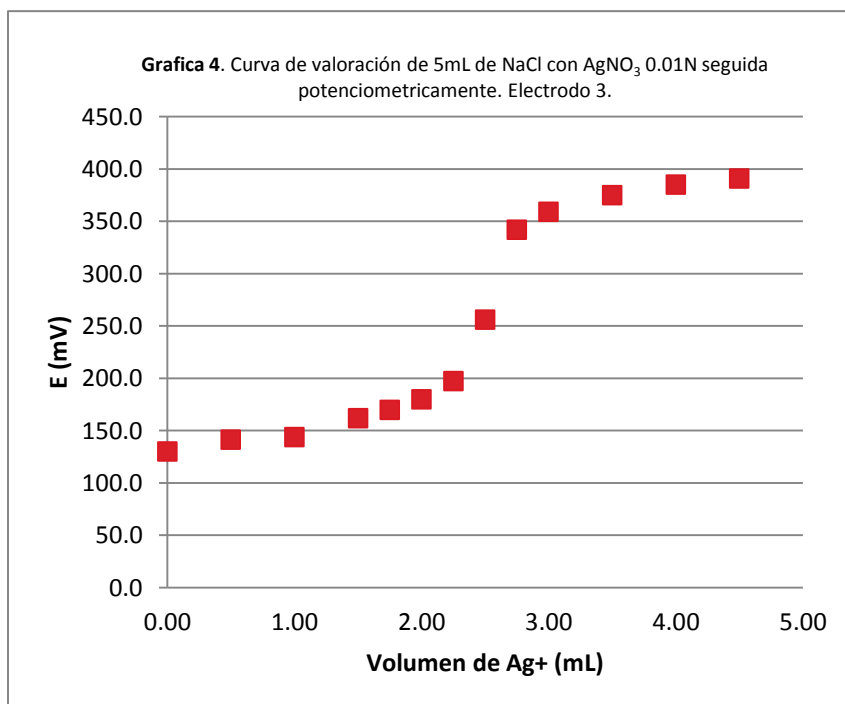
mL Ag	mV
0.00	140.2
0.50	148.0
1.00	156.9
1.50	168.0
1.75	176.0
2.00	188.0
2.25	202.0
2.50	253.0
2.75	345.0
3.00	364.0
3.50	381.0
4.00	390.0
4.50	397.0



Electrodo 3

Tabla 6. Valoración de 5 mL de NaCl con AgNO_3 0.01 N utilizando el electrodo de calomel 3 recuperado.

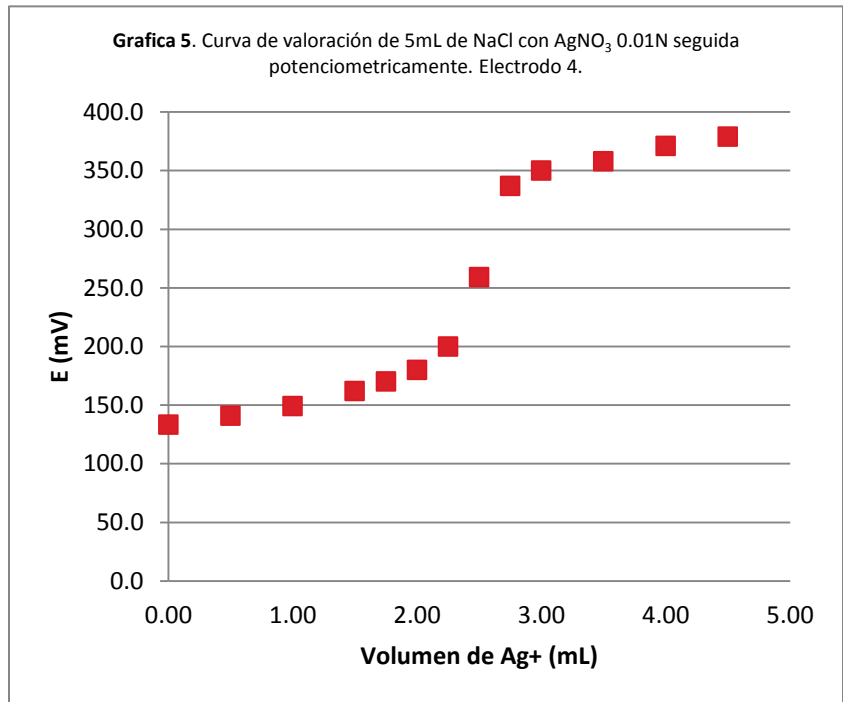
mL Ag	mV
0.00	130.1
0.50	141.3
1.00	144.0
1.50	162.0
1.75	170.0
2.00	180.0
2.25	197.5
2.50	256.0
2.75	342.0
3.00	359.0
3.50	375.0
4.00	385.0
4.50	391.0



Electrodo 4

Tabla 7. Valoración de 5 mL de NaCl con AgNO_3 0.01 N utilizando el electrodo de calomel 4 recuperado

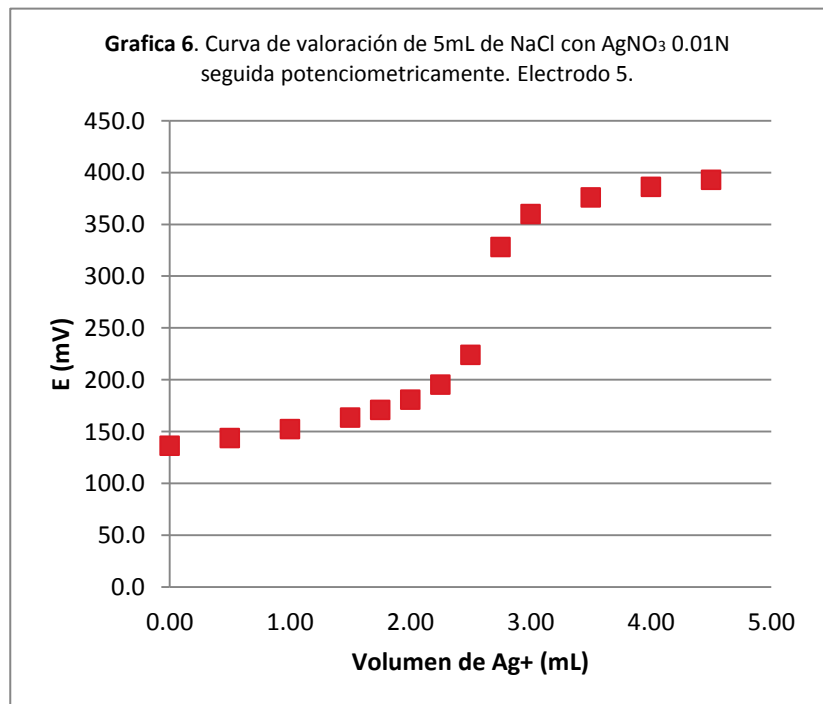
mL Ag	mV
0.00	133.4
0.50	141.0
1.00	149.0
1.50	162.0
1.75	170.0
2.00	180.0
2.25	200.0
2.50	259.0
2.75	337.0
3.00	350.0
3.50	358.0
4.00	371.0
4.50	379.0



Electrodo 5

Tabla 8. Valoración de 5 mL de NaCl con AgNO_3 0.01 N utilizando el electrodo de calomel 5 recuperado

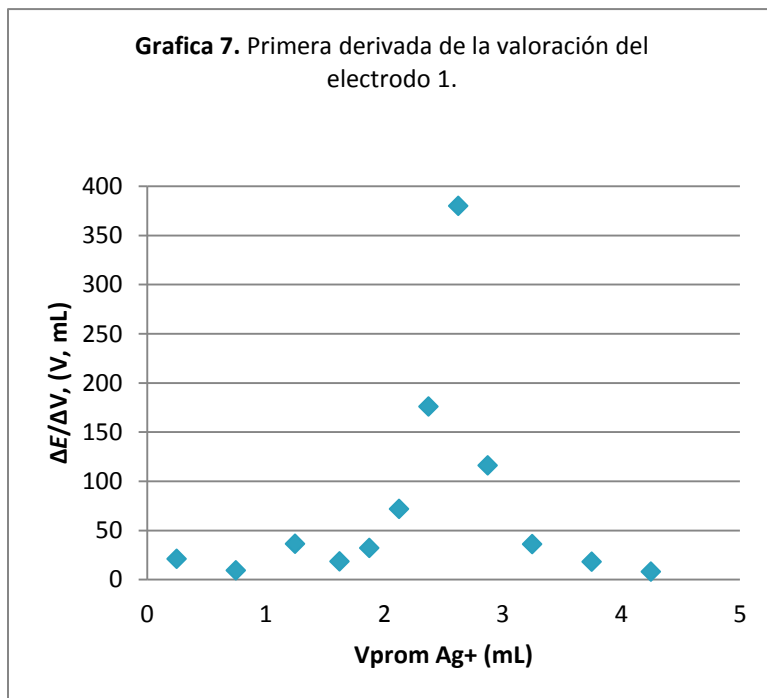
mL Ag	mV
0.00	136.5
0.50	143.7
1.00	152.5
1.50	163.4
1.75	171.0
2.00	180.7
2.25	195.2
2.50	224.0
2.75	328.0
3.00	360.0
3.50	376.0
4.00	386.0
4.50	393.0



ANEXO 2

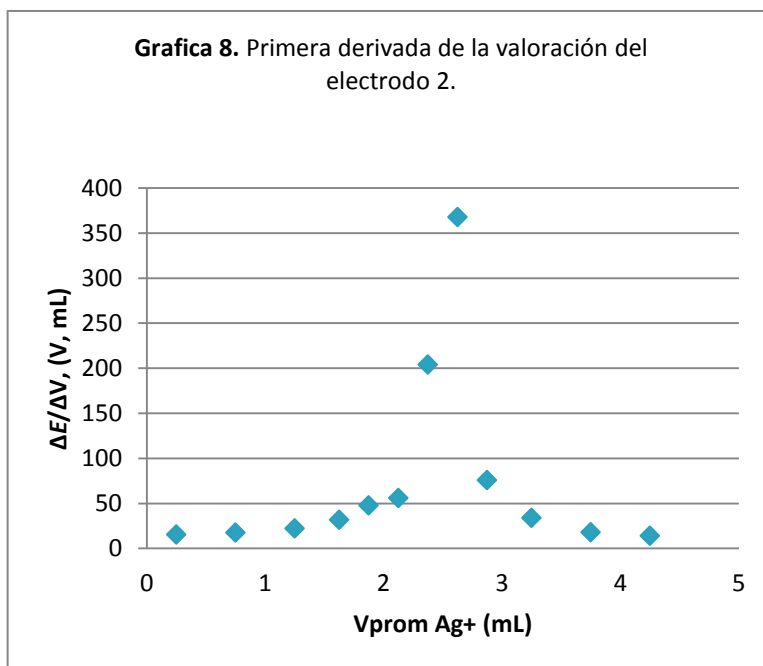
Electrodo 1.

Tabla 9. Datos de la primera derivada electrodo recuperado 1.	
$\Delta E/\Delta V$, (V/mL)	Vol _{prom} (mL)
21	0.25
9.4	0.75
36.4	1.25
18.4	1.625
32	1.875
72	2.125
176	2.375
380	2.625
116	2.875
36	3.25
18	3.75
8	4.25



Electrodo2.

Tabla 10. Datos de la primera derivada electrodo recuperado 2.	
$\Delta E/\Delta V$, (V/mL)	Vol _{prom} (mL)
15.6	0.25
17.8	0.75
22.2	1.25
32	1.625
48	1.875
56	2.125
204	2.375
368	2.625
76	2.875
34	3.25
18	3.75
14	4.25

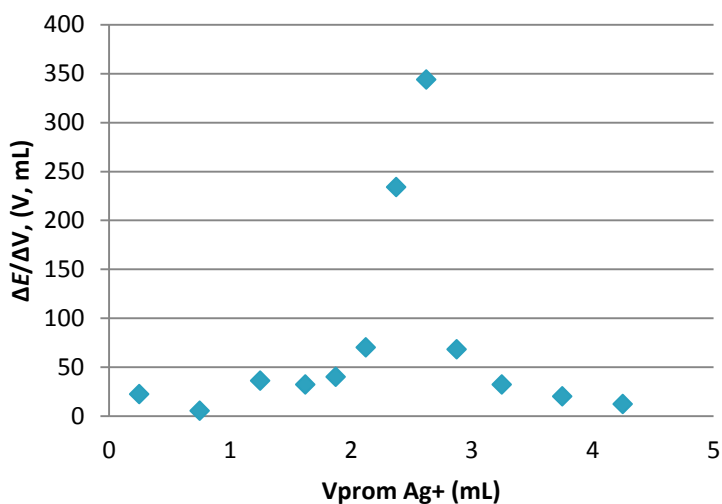


Electrodo 3.

Tabla 11. Datos de la primera derivada electrodo recuperado 3.

$\Delta E/\Delta V$, (V/mL)	Vol _{prom} (mL)
22.4	0.25
5.4	0.75
36	1.25
32	1.625
40	1.875
70	2.125
234	2.375
344	2.625
68	2.875
32	3.25
20	3.75
12	4.25

Grafica 9. Primera derivada de la valoración del electrodo 3.

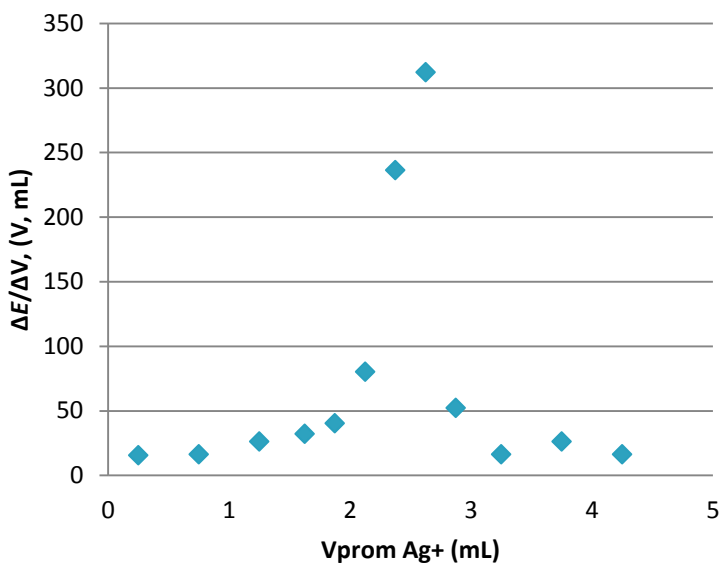


Electrodo 4.

Tabla 12. Datos de la primera derivada electrodo recuperado 4.

$\Delta E/\Delta V$, (V/mL)	Vol _{prom} (mL)
15.2	0.25
16	0.75
26	1.25
32	1.625
40	1.875
80	2.125
236	2.375
312	2.625
52	2.875
16	3.25
26	3.75
16	4.25

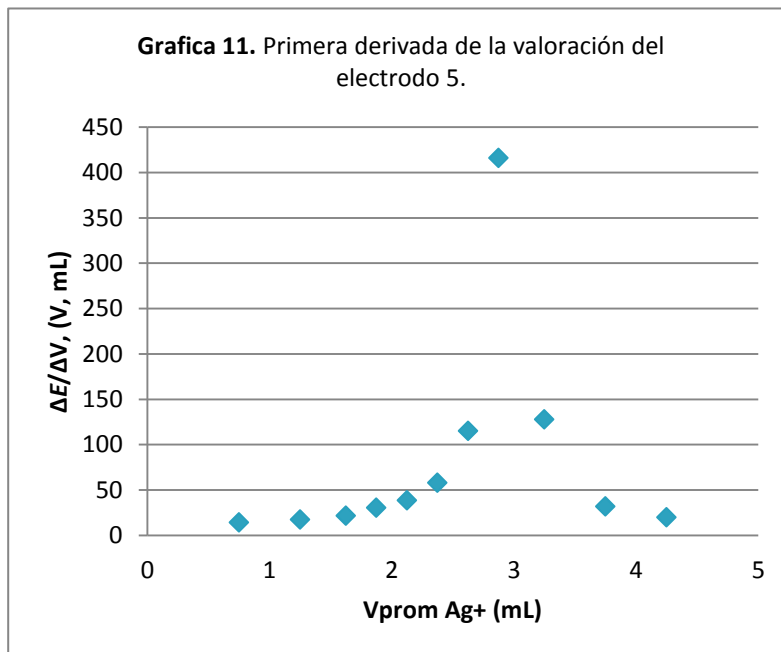
Grafica 10. Primera derivada de la valoración del electrodo 4.



Electrodo 5.

Tabla 13. Datos de la primera derivada electrodo recuperado 5.

$\Delta E/\Delta V,$ (V/mL)	Vol _{prom} (mL)
14.4	0.25
17.6	0.75
21.8	1.25
30.4	1.625
38.8	1.875
58	2.125
115.2	2.375
416	2.625
128	2.875
32	3.25
20	3.75
14	4.25



BIBLIOGRAFIA

1. Douglas A. Skoog. Fundamentos de Química Analítica, 8va Edición. Editorial Mc Graw Hill, pp. 597
2. Douglas A. Skoog. Principios de Análisis Instrumental. 5ta Edición. Mc Graw Hill
3. Memmet, M. ; Valcárcel M. Analytical Chemistry, 2da Edición, Editorial Wiley-VCH, pp 455-474
4. R. S. Hutchins y L. G. Bachas, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, F.A. Settle (ed.) Capítulo 38, pp 727-748. Uppor Saddle Riveer, NJ: Prentice-Hall, 1997
5. Douglas A. Skoog. Fundamentos de Química Analítica
6. A. J. Bard y L.R. Faulkner. Electrochemical Methods. New York: Wiley. 1980.
7. Harris Daniel C. Análisis Químico Cuantitativo, Editorial Reverté
8. Orozco D. Fernando *Análisis Químico Cuantitativo*, Grupo Editorial Porrúa, México D. F. 1979.
9. Pérez, S.J. de J. & Rincón, A.S. (2003). Potenciometría Con Volúmenes a Nivel de Microescala en Educación. Rev. deEdu. Quím. 14(3): 148-150.
10. Pérez, S.J. de J., Rincón, A.S., Hernández, C., Romero, C.G. (2011). Potenciometría de oxido reducción a microescala en docencia. Tec. en Marcha. 24(2): 45-52.
11. Pérez, S.J. de J., Rincón, A.S., C., Tenorio, M.H (2013). Construcción de un Electrodo combinado Posai-Posai Para Microvaloraciones Ácido-base. Tec. en Marcha. 26(4): 3-12. Tercera Edición Barcelona España 2012.
12. Swartz Michael, analyticalmethod, development and validation. Marcel Dekker INC USA 1997, pp. 53-67.
13. Hanna Instruments México. www.hannainst.com.mx