



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**INSTRUMENTACIÓN ALTERNATIVA A LAS VALORACIONES
POTENCIOMÉTRICAS CONVENCIONALES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

ELIZABETH GARCÍA REYES

Asesor: Dr. José de Jesús Pérez Saavedra

Coasesor: Q. Sonia Rincón Arce

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNANDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Instrumentación Alternativa a las Valoraciones Potenciométricas Convencionales

Que presenta la pasante: Elizabeth García Reyes
Con número de cuenta: 306280067 para obtener el Título de: Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 18 de septiembre de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José de Jesús Pérez Saavedra	
VOCAL	QFB. Delia Reyes Jaramillo	
SECRETARIO	Dr. Julio César Botello Pozos	
1er. SUPLENTE	QFB. Dalía Bonilla Martínez	
2do. SUPLENTE	M. en C. Enrique Ramos López	

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

DEDICATORIAS

A DIOS por nunca dejarme caer

A MIS PADRES. A tí mamá Rosa María Reyes por ser mi apoyo, por siempre guiarme, por nunca dejarme sola te amo mucho mamá. Y a tí Elidío Silvestre por aceptar el papel de padre, tal vez nos faltó ser más afectivos pero ten presente que te quiero como tal y muchas gracias por el apoyo durante todos estos años.

A MIS ABUELITOS. Que puedo decir si todo lo que soy te lo debo a tí abuelita Marcela Cano a pesar de que ya no estás en persona sé que estas presente en todo lo que hago y estas orgullosa de la hija que criaste, te dedico cada uno de mis logros porque me enseñaste a ser la mujer que hoy en día soy. A tí abuelito Dionicio Reyes gracias por el apoyo y por ser mi ejemplo de padre por muchos años y que a pesar de ser tu nieta me has dado tanto como si fuera tu hija.

A TÍ AMOR. Olaf Emmanuel Herrera por estar desde que empecé esta aventura, por ser mi apoyo incondicional, por hacer de mis gustos los tuyos pero sobre todo por el amor que me has brindado, y ahora que somos una familia con nuestra nena Citlalli Mariely, sé que seguiremos cosechando éxitos, le doy gracias a la vida por cruzarte en mi camino y de aquí para adelante.

A MI FAMILIA

A mis hermanos (Raúl, Víctor y Sandra) por la paciencia cuando llegaba de malas, a mis tíos en especial a Miriam, Toño, Martha, Lupe, Chava y María por creer en mí. A mis primos: Sofía gracias por ser como una hermana, Erika por ayudarme a ser como soy; Juan, Alejandro, Arturo y Carlos por alegrarme varios días.

A MIS AMIGOS

Miguel, Toño y Charly por estar todos los días a mi lado, por no dejarme caer, por seguir mis locuras pero sobre todo el apoyo incondicional de ustedes.

Aurora y Diego (Chino) por ser unos amigos incondicionales.

Chuchís, Adriana, Italia, Julio y Elisa por ser unos grandes amigos y ayudarme a sobresalir.

Enrique, Alicia, Estrella y Oscar por que desde el CCJ han estado al pendiente de triunfos y fracasos.

María y Paloma que siempre han estado conmigo.

AGRADECIMIENTOS

En primera estancia agradezco a mis asesores al Dr. José de Jesús Pérez y a la Q. Sonia Rincón por ser unos excelentes profesores y amigos, gracias por no dejarme en el camino, por guiarme, por la paciencia, por alentarme pero sobre todo por la amistad ofrecida desde antes, durante y después del inicio de esta Tesis.

*A la máxima casa de estudios, estoy muy agradecida y orgullosa de pertenecer a la **Universidad Nacional Autónoma de México** desde la prepa, gracias por ser la base de mis valores.*

A mi jurado por la paciencia, enseñanza y consejos sobre la realización de este trabajo

A aquellos profesores que desde la primaria me dejaron una enseñanza de vida.

A mis amigos IQ's 36 y 34 en especial a los que nos hallábamos en la banca muchas gracias, por las pláticas, risas y aprendizajes de ustedes: Daniel, Flow, Cristo, Carlitos, Large, Bolillo, Chikis, Pantera, Tere, perdón por no mencionarlos a todos.

A mis coach's Santiago y Nancy que me enseñaron amar un deporte tan especial pero sobre todo gracias por las enseñanzas para la vida

A las chicas del tocho: Yeca, Myrna, Mayra, Licha, Urbina, Emma, Pambo, Tona, Kika y Vero por que a cada una le aprendí algo de lo guerreras que son

Y de nuevo gracias a mi familia por el apoyo brindado, a ti Olaf por regalarme nuestra inspiración para realizar nuestras metas y a ustedes tres Miguel, Toño y Charly por ser más que mis amigos ser mis hermanos

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME CLAVE PE201214

Muchas gracias

Elizabeth García Reyes

INDICE

1. Resumen.....	1
2. Marco teórico.....	2
2.1. Potenciometría.....	2
2.1.1. Valoraciones potenciométricas.....	2
2.2. Electrodo.....	3
2.2.1. Electrodo de referencia.....	3
2.2.1.1. Electrodo de calomelanos.....	4
2.2.1.2. Electrodo de plata cloruro de plata.....	5
2.2.2. Electrodo indicador.....	6
2.2.2.1. Electrodo metálicos.....	6
2.3. Valoraciones Acido-Base.....	7
2.4. Valoraciones Redox.....	8
2.5. Valoraciones Complejométricas.....	11
2.6. Multímetro.....	14
2.7. Electrodo POSAI 316.....	16
3. Objetivos.....	18
4. Procedimiento experimental.....	19
4.1. Material, equipo y reactivos.....	19
4.1.1. Elaboración de electrodo POSAI.....	20
4.1.2. Prueba de linealidad de electrodo POSAI-POSA.....	21
4.1.3. Elaboración de electrodo combinado POSAI-POSAI.....	22
4.2. Valoraciones simultaneas potenciómetro – multímetro.....	23
5. Resultados.....	25
5.1. Prueba de linealidad del electrodo.....	25
5.2. Acido-Base.....	28
5.3. Oxido-Reducción.....	29
5.4. Complejométricas.....	30
6. Prueba de hipótesis y prueba de t student.....	31
6.1.1. Acido-Base.....	33
6.1.2. Redox.....	35
6.1.3. Complejos.....	37
7. Conclusiones.....	39
Anexo I Prueba de hipótesis y Prueba t Student.....	40
Anexo II Tabla de datos experimentales.....	42
Anexo III Comparación de las curvas experimentales.....	46
Anexo IV Cuantitatividad de las reacciones.....	52
Anexo V Tablas de valores de v/α para el cálculo de t del estadístico de Student (Douglas 1996).....	54
Bibliografía.....	55

1. RESUMEN

En la presente investigación se muestra un estudio comparativo sobre la instrumentación convencional usada para la realización de valoraciones potenciométricas comunes dentro de la prácticas de química analítica de la FES-Cuautitlán y una propuesta de instrumentación alternativa; la cual consiste en la sustitución de los componentes principales que se usan para la medida de potencial, como lo son: el potenciómetro por multímetro, y el electrodo comercial (en este caso de platino) por el electrodo combinado POSAI-POSAI, con la finalidad de reducir costos y a su vez proponerla como apoyo a la docencia.

Esta propuesta tiene como base trabajos anteriores de investigación realizados en la sección de química analítica de la FES-Cuautitlán que se derivan entre tesis y artículos publicados que se mencionan más adelante. Ya que desde 1991 se ha estudiado el comportamiento del electrodo POSAI en diferentes medios acuosos y no acuosos, así como la comparación con otros electrodos de uso común, como resultado se ha encontrado que este tipo de electrodos genera de manera similar la respuesta que los electrodos comerciales, además de ser de bajo costo y fácil construcción.

Aunque se ha demostrado la funcionalidad del electrodo POSAI en diferentes medios cabe mencionar que tiene una “limitante”, el óxido que se genera en este tipo de electrodos no resiste a cloruros; a pesar de ello se tiene un amplio campo para su desarrollo dentro de las valoraciones potenciométricas.

El fin de la sustitución del potenciómetro por multímetro es el costo, ya que el multímetro resulta ser más barato en comparación con el potenciómetro, además se ha expuesto que ambos instrumentos funcionan de manera análoga. Puesto que al graficar los valores de potencial; tanto la forma de la curva como los volúmenes de punto de equivalencia obtenidos son similares entre sí.

Lo anterior se ha expuesto en tesis como: Ultramicrovaloraciones potenciométricas y multimétricas de yoduros (Morales, 2007), Microvaloraciones ácido base, redox y complejométricas utilizando potenciómetros y multímetros como sistema de medición (Pohlenz, 2010) y Valoración de halogenuros utilizando un multímetro como sistema indicador de fin de valoración (Escudero, 2012).

Para este trabajo se realizaron 10 valoraciones tipo ácido-base, 10 valoraciones redox y 10 valoraciones complejométricas, colocando ambos electrodos en la solución a valorar. La comparación de los resultados obtenidos se realizó por medio de gráficas donde se muestra la forma de la curva de cada valoración y la determinación del punto de equivalencia para la misma.

Los valores obtenidos de puntos de equivalencia obtenidos se sometieron a prueba de t Student para comparar las medias obtenidas y así concluir sobre la funcionalidad que se

tiene de la instrumentación alternativa con la convencional por medio de la hipótesis nula H_0 y la hipótesis alternativa.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 POTENCIOMETRÍA

La potenciometría es una técnica analítica que se basa en la medida de diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en una disolución de un analito, desde comienzos del siglo XX se ha utilizado esta técnica con la finalidad de identificar puntos de equivalencia en las valoraciones.

La potenciometría se estudia en dos formas:

- Potenciometría directa: en este método se lleva a cabo una sola medición del potencial de celda para determinar la actividad de un ion sin alterar el equilibrio de la mezcla. La potenciometría directa es generalmente usada para determinar el pH de las soluciones acuosas aunque también pueden analizarse otros iones, empleando electrodos selectivos de iones.
- Valoraciones potenciométricas: éstas se basan en la medida de potencial en función del volumen de valorante.

Para entender mejor la diferencia entre potenciometría directa y valoraciones potenciométricas se cita el siguiente ejemplo: en la medición directa de soluciones de 0.1 M de ácidos clorhídrico y acético, se encontrarían dos concentraciones de ion hidrogeno sustancialmente distintas dado que el último ácido se disocia solo parcialmente. Por el contrario, la titulación de volúmenes iguales de los dos ácidos, consumiría la misma cantidad de una base patrón porque ambos solutos tienen igual número de protones titulables.

Las valoraciones potenciométricas tienen mayor aplicación en el análisis de diferentes tipos de reacción además que este método tiene ventajas en comparación con la potenciometría directa que a continuación se explican.

2.1.1. VALORACIONES POTENCIOMETRICAS

Una valoración potenciométrica consiste en la medida de potencial con un electrodo apropiado para el tipo de reacción, en función del volumen agregado del valorante. En

comparación con la potenciometría directa se obtienen datos más confiables puesto que se estudia el transcurso de la reacción entre el valorante y el analito.

Las medidas basadas en el volumen de valorante producen un cambio altamente significativo del potencial cerca del punto de equivalencia, de modo que las valoraciones potenciométricas no dependan de la medida de valores absolutos de E_{celda} . (A. Skoog, 1996)

El montaje para realizar este tipo de valoraciones es sencillo, consta de tres partes principales: un dispositivo para medir el potencial, electrodo de referencia y un electrodo indicador. Este tipo de valoraciones sirve para el estudio de las principales reacciones dentro de la química analítica.

En breve se mencionará las diferentes características para poderse llevarse a cabo una valoración potenciométrica así como las variables y las formas en las que se desarrollan para cada tipo de reacción. Como primera parte se describe de manera sistemática las características principales y algunos ejemplos sobre el tipo de electrodos que se utilizan comúnmente en este tipo de valoraciones.

2.2 ELECTRODOS

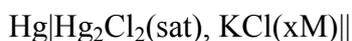
Un electrodo es un sistema en el cual un metal M^0 está en contacto con una solución que contiene sus iones M^{n+} , siendo un sistema con un conductor eléctrico (metal) y un conductor iónico (solución) en el que se establece un equilibrio dinámico de transferencia de masa y carga, del electrodo a la solución y del ion al metal. (Bucio, 2000).

2.2.1 ELECTRODO DE REFERENCIA

Este electrodo es de un potencial conocido que permanece constante, su composición debe mantenerse fija e independiente de la composición del analito. Al tener una composición constante su potencial original se reajusta si pasa una pequeña cantidad de corriente. Los ejemplos más comunes sobre estos electrodos son: el electrodo de calomelanos y el electrodo de plata cloruro de plata que se describen a continuación.

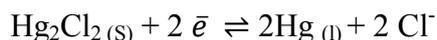
2.2.1.1 ELECTRODO DE CALOMELANOS

Estos electrodos consisten en mercurio en contacto con una disolución saturada de cloruro de mercurio I (calomelanos) y una concentración conocida de cloruro de potasio, su representación esquemática es la siguiente



Donde x representa la concentración molar de cloruro de potasio en la disolución, que está puede ser de 0.1M y saturada (alrededor 4.6M). Un electrodo de calomelanos saturado en KCl se suele llamar electrodo de calomelanos saturado (S.C.E.), siendo el más utilizado debido a su facilidad de preparación, además que al usar una disolución saturada de KCl la concentración de Cl^- no varía si se evapora algo del líquido.

El potencial del electrodo se determina por la siguiente reacción



Siendo el potencial estándar de esta reacción de +0.268V y para un electrodo saturado de KCl a 25°C el potencial se reduce a +0.241V a causa de la concentración de Cl^- .

Algunos inconvenientes que tiene este tipo de electrodo es que comparado con otros su coeficiente de temperatura es mayor y cuando la temperatura cambia, el potencial varía lentamente, esto debido al tiempo necesario para que se restablezca el equilibrio de solubilidad para el KCl. En la figura1 se muestra un ejemplo de electrodo de calomelanos

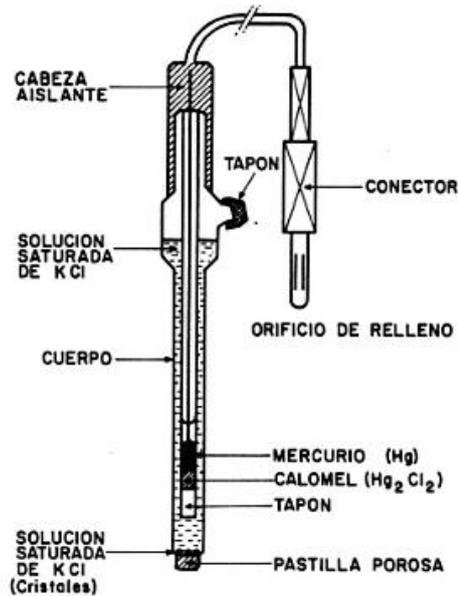


Figura 1 Ejemplo de electrodo de calomelanos

2.2.1.2 ELECTRODO DE PLATA CLORURO DE PLATA

Consiste en un hilo de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio saturada de cloruro de plata

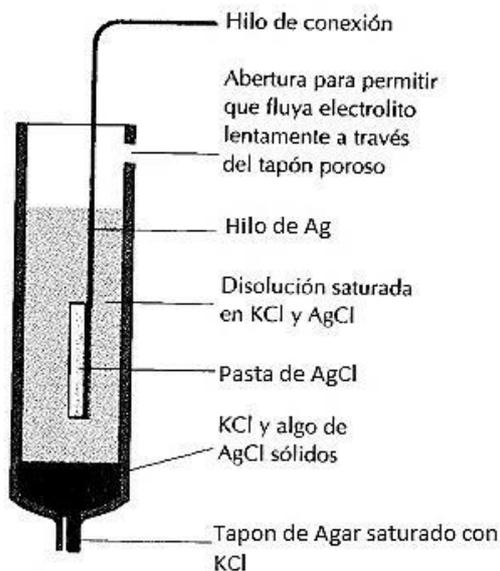
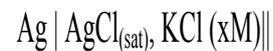
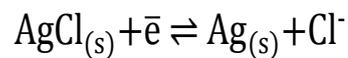


Figura 2. Electrodo de plata-cloruro de plata



Donde su potencial está determinado por la siguiente reacción



El potencial de este electrodo a 25 °C suele ser de +0.197V, esto debido a que la concentración de Cl⁻ en una disolución saturada de KCl no es de 1 molar, haciendo que no sea el mismo potencial que el par AgCl | Cl que es de +0.222V. Este

tipo de electrodos presentan como gran ventaja el que se pueden utilizar a temperaturas superiores a los 60°C.

2.2.2 ELECTRODO INDICADOR

El electrodo indicador tiene una respuesta muy selectiva hacia los analitos, es decir, al contrario del electrodo de referencia su potencial cambia de forma predecible con las variaciones en la concentración del analito. Los electrodos indicadores se pueden dividir en varias categorías dependiendo el tipo de material para su construcción como por ejemplo los metálicos y los selectivos de iones

2.2.2.1 ELECTRODOS METÁLICOS.

Es conveniente clasificar a los electrodos de este tipo como electrodos de primera especie, electrodos de segunda especie, electrodos de tercera especie y electrodos redox. (A. Skoog 1996)

a) Electrodos de primera especie

Estos electrodos están formados de un metal puro que está en equilibrio directo con su catión en la disolución. Cabe mencionar que son poco utilizados ya que son pocos selectivos y suelen responder a otros cationes cuya reducción sea más fácil.

b) Electrodos de segunda especie

Los electrodos de segunda especie no solo responden a la concentración de su propio catión sino también a las actividades de aniones que forman precipitados poco solubles o complejos estables con sus cationes.

c) Electrodos de tercera especie

En ciertas condiciones un electrodo metálico puede responder a un catión diferente al derivado del mismo, si esto sucede se dice que el electrodo es de tercera especie.

d) Electrodos redox

Existen varios conductores inertes que responden a los sistemas redox. Se pueden emplear materiales como el platino, oro, paladio y carbono para que respondan a sistemas redox.

2.3 VALORACIONES ACIDO-BASE

Según la teoría de Arrhenius, indica que un ácido es aquella sustancia capaz de dar iones H^+ al disolverse en agua, siendo una base toda sustancia que al disolverse en agua cede iones OH^- . Esta teoría se limitaba a sistemas en el que el agua fuera el disolvente, por lo que la teoría de Brønsted Lowry es la más aceptada para explicar este tipo de compuestos químicos, la cual indica que un ácido es cualquier especie química que tiene la capacidad de donar un protón, por lo que una base es aquella especie química capaz de aceptar un protón.

Considerando lo anterior se hace una división para los ácidos y bases partiendo de la cantidad de protones que puede donar o aceptar. Es decir, un ácido en el que en su estructura solo contiene un protón de carácter ácido, por lo cual es llamado ácido monoprótico. Siguiendo esta teoría el estudio de la interacción entre los ácidos y bases se da definiendo una ecuación general para conocer los componentes involucrados en la mezcla ácido-base.

- Mezcla de ácido monoprótico con una base fuerte:

$$[H_3O^+]^3 + \left(K_A + \frac{V_0^{OH^-} C_0^{OH^-}}{V_0^{HA} + V_0^{OH^-}} \right) [H_3O^+]^2 - \left[K_A \left(\frac{V_0^{HA} C_0^{HA} - V_0^{OH^-} C_0^{OH^-}}{V_0^{HA} + V_0^{OH^-}} \right) + K_W \right] [H_3O^+] - K_A K_W = 0$$

- Mezcla de monobase con ácido fuerte:

$$[H_3O^+]^3 + \left(K_A + \frac{V_0^{A^-} C_0^{A^-} - V_0^{H_3O^+} C_0^{H_3O^+}}{V_0^{A^-} + V_0^{H_3O^+}} \right) [H_3O^+]^2 - \left[K_A \left(\frac{V_0^{H_3O^+} C_0^{H_3O^+}}{V_0^{A^-} + V_0^{H_3O^+}} \right) + K_W \right] [H_3O^+] - K_A K_W = 0$$

Cabe mencionar que para llegar a estas ecuaciones se consideran tanto balances de materia, balances de carga y ley de acción de masas, aplicadas a las constantes de autoprotólisis del agua K_W y de la disociación del ácido K_A .

Para analizar esquema diprótico hay que considerar las dos disociaciones presentes en este tipo de sistemas, por lo que es importante señalar que la concentración de iones hidronio al equilibrio de cualquier sistema que pertenezca al esquema diprótico, presenta, en general, la forma de un polinomio de cuarto grado. (Pérez, 2010)

La siguiente ecuación es una ecuación general para cualquier mezcla de un ácido diprótico con una base fuerte.

$$[H_3O^+]^4 + \left(K_{A1} + \frac{V_{OH^-} C_{OH^-}}{V_{H_2A} + V_{OH^-}} \right) [H_3O^+]^3 + \left(K_{A1} K_{A2} - K_W + K_{A1} \left(\frac{V_{OH^-} C_{OH^-} - V_{H_2A} C_{H_2A}}{V_{H_2A} + V_{OH^-}} \right) \right) [H_3O^+]^2 + \left(K_{A1} K_{A2} \left(\frac{V_{OH^-} C_{OH^-} - 2V_{H_2A} C_{H_2A}}{V_{H_2A} + V_{OH^-}} \right) - K_W K_{A1} \right) [H_3O^+] - K_{A1} K_{A2} K_W = 0$$

Para conocer los componentes de este tipo de mezclas se llevan a cabo valoraciones; las valoraciones acido-base se pueden analizar de diferentes formas, una de las más generales son las valoraciones de neutralización en las cuales se utiliza un indicador. Un indicador es una sustancia que presenta una coloración que depende del pH de las disoluciones en las que se disuelve. Aunque es un método práctico, no es del todo preciso ya que existen dos errores muy frecuentes en este tipo de valoraciones, el primero es un error determinado por el pH que se sugiere debido al color que puede no ser el correcto, el segundo error se origina por la limitada capacidad del ojo humano para distinguir el color intermedio del indicador.

La segunda forma es el análisis de su curva de valoración, está se construye por medio de datos experimentales que son el pH en su caso o por medio de la medida de potencial frente al volumen gastado del titulante. El estudio de las curvas de valoración permite determinar varias especies ya sean inorgánicas, orgánicas y biológicas que en sus características posean propiedades ácidas o bases. El análisis de las curvas de valoración ayuda en la determinación de sustancias orgánicas, determinación de grupos funcionales y sales, entre otros.

2.4 VALORACIONES REDOX

En una reacción de oxidación/reducción, los electrones se transfieren de un reactivo a otro, este tipo de reacciones implican la transferencia de una o más partículas cargadas de un donador a un aceptor.

Uno de los métodos de estudio en este tipo de reacciones son los análisis volumétricos, cabe mencionar que en algunos casos se necesitan * indicadores visuales. Un indicador redox es un compuesto que cambia de color cuando pasa de su forma oxidada a su forma reducida, que a diferencia de otros indicadores no responden en particular a la variación de concentración de un ion en particular, sino en general a la variación del potencial de oxidación del sustrato.

De forma general para llevarse a cabo una valoración de óxido-reducción, el analito debe encontrarse en un único estado de oxidación; esto no se consigue ya que lo que

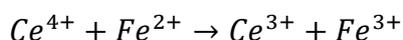
procede de la valoración entre disolución de la muestra y separación de interferencias ocasiona que exista una mezcla con diferentes estados de oxidación, por lo que en algunos casos se usan reactivos auxiliares oxidantes o reductores. (A. Skoog 1995)

Existe otras variables que dan la forma y simetría de una curva de valoración redox, una de ellas es la estequiometria de la reacción, es decir cuando la reacción no presenta una estequiometria 1:1, la curva no presenta una simetría en torno al punto de equivalencia, aunque esta no se perciba por el cambio brusco de potencial en el mismo.

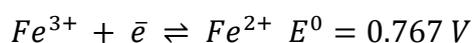
Es por ello que al conocer la estequiometria de la reacción se puede seguir el curso de la misma por medio de la medida de potencial en función del volumen del valorante. Este tipo de valoraciones en muchas ocasiones se estudian de manera similar a las valoraciones acido-base. Como anteriormente se mencionó consta de tres puntos el curso de una valoración: la región antes del punto de equivalencia, la región en el punto de equivalencia y la región después del punto de equivalencia.

En la región antes del punto de equivalencia, es conveniente calcular el potencial a partir de la relación conocida de concentración del par redox correspondiente a la muestra. Después del punto de equivalencia, se conoce, a partir de la estequiometría y la relación de las concentraciones del par redox del valorante. En el punto de equivalencia, ambos pares redox, el de la muestra y el del valorante, se hallan presentes en su relación estequiometrica. (Herbert, Harris 1982)

Como ejemplo considérese la titulación de Fe^{2+} con Ce^{4+} patrón, siendo la reacción de titulación la siguiente, donde para seguir la reacción se sumergen el par de electrodos calomel (referencia) y platino (indicador):



Antes del punto de equivalencia el potencial de la celda se puede calcular sin efectuar cálculos complicados ya que es posible conocer la cantidad de Fe^{2+} y Fe^{3+} puesto que la reacción es cuantitativa, por lo tanto el potencial se calcula por cualquiera de las dos siguientes ecuaciones:

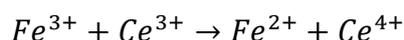


Por lo tanto el potencial de celda se obtiene de la siguiente forma:

$$E = E_+ - E_-$$

$$E = \left(0.767 - 0.05916 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) - 0.241_{\text{potencial de electrodo de calomel}}$$

En el punto de equivalencia se ha agregado la cantidad exacta de Ce^{4+} para reaccionar a su totalidad del Fe^{2+} , por lo tanto en este punto se llega al siguiente equilibrio



En este punto es conveniente utilizar ambas ecuaciones que se describen el proceso redox

$$E_+ = 0.767 - 0.05916 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_+ = 1.70 - 0.05916 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Para hallar E_+ se deben sumar ambas ecuaciones puesto que no se conocen las concentraciones exactas de Fe^{2+} y Ce^{4+} presentes en el sistema

$$2E_+ = 0.767 + 1.70 - 0.05916 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} - 0.05916 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$2E_+ = 2.467 - 0.05916 \log \frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}$$

Sin embargo, como en el punto de equivalencia se tiene $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$ y $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$, el cociente de concentraciones en el término logarítmico es igual a 1, así que su logaritmo es nulo. Por lo tanto

$$2E_+ = 2.467V$$

$$E_+ = 1.23V$$

Después del punto de equivalencia conviene utilizar la siguiente ecuación puesto que se pueden conocer las concentraciones de $[Ce^{3+}]$ y $[Ce^{4+}]$.

$$E = E_+ - E(\text{calomel}) = \left(1.70 - 0.05916 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right) - (0.241)$$

Lo anterior es solo un ejemplo de cómo calcular el potencial de celda donde se desarrolla una valoración redox cabe mencionar que este tipo de cálculos resultaron “sencillos” puesto que depende mucho de la cuantitatividad de la reacción.

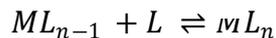
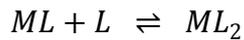
2.5 VALORACIONES COMPLEJOMÉTRICAS

Las reacciones de complejos tienen un vasto uso en la química analítica, su aplicación radica en las valoraciones de cationes, determinaciones espectrofotométricas, análisis gravimétrico o valoraciones por precipitación. Los reactivos más útiles para la formación de complejos son compuestos orgánicos, ya que algunos contienen varios grupos dadores de electrones para formar enlaces covalentes múltiples con iones metálicos.

La siguiente ecuación muestra de manera explícita la formación del complejo ML, debido a la unión de un ion metálico M con un ligando L (omitiéndose las cargas).



Las reacciones de formación ocurren por etapas



Por lo tanto las constantes de formación son sucesivas como se describen a continuación

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1K_2$$

$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1K_2K_3$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1K_2 \cdots K_n$$

Salvo en el primer caso, las constantes de formación globales son producto de las constantes de formación sucesivas de cada una de las etapas que llevan al producto.

Como ya se mencionó anteriormente para la realización de las valoraciones complejométricas se usan agentes complejantes orgánicos, ya que este tipo de agentes presentan sensibilidad inherente y su selectividad al reaccionar con iones metálicos.

Una aplicación muy importante de los reactivos orgánicos es el uso para convertir a los iones metálicos en formas para su fácil extracción del agua, en su fase orgánica inmisible. En la tabla 1 se muestran diferentes reactivos orgánicos y los metales capaces de extraer.

Tabla 1. Tabla de algunos reactivos orgánicos para la extracción de metales

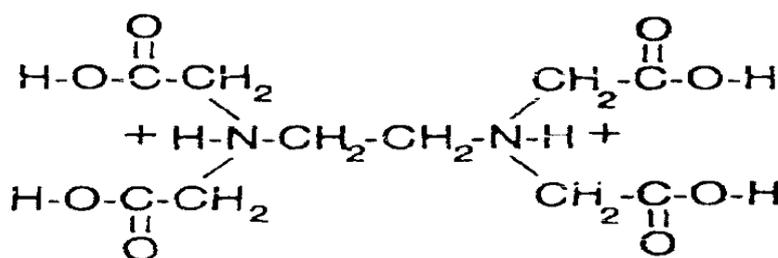
Reactivo	Iones metálicos extraídos	Solventes
8-Hidroxiquinoleína	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺	Agua → CHCl ₃
Difeniltiocaebazona (ditizona)	Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺	Agua → CHCl ₃ o CCl ₄
Acetilacetona	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , U(VI)	Agua → CHCl ₃ (CCl ₄ o C ₆ H ₆)
Ditiocarbato de pirrolidina amónica	Metales de transición	Agua → metil isobutil cetona
Dibenzo-18-corona-6	Metales alcalinos y algunos metales alcalinotérreos	Agua → C ₆ H ₆

Un agente orgánico muy usado son los ácido aminocarboxilicos esto debido a que los grupos carboxilo forman quelatos con varios iones metálicos. El más utilizado es el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) donde a continuación se describe sus aspectos generales para ser usado como valorante complejométrico

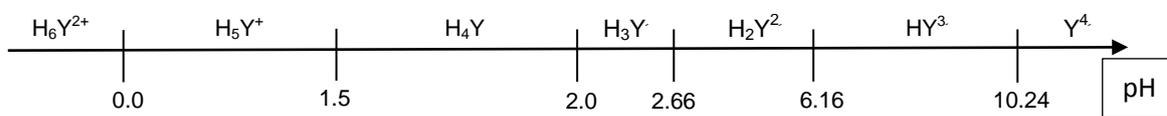
2.5.1 ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO EDTA

En su fórmula estructural mostrada en la figura 3, se puede distinguir 6 posibles sitios de enlace con un ion metálico: los 4 grupos carboxilo y los grupos amino, cada uno de los grupo amino contiene un par de electrones no compartidos haciendo que el EDTA sea un ligando hexadentado. El EDTA es un reactivo notable no solo porque forma quelatos con iones metálicos, sino también a la estabilidad que genera al realizarse valoraciones.

Figura 3 Forma estructural de EDTA



Las propiedades ácidas depende de cada especie que tiene el EDTA, figura 4 ilustra la variación de las cantidades relativas de las especies del mismo: H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} y Y^{4-} .



Zonas de predominio de pH

Figura 4 Grafico de zonas de predominio de especies de EDTA en función del pH

El EDTA es un reactivo notable no solo porque forma quelatos con todos los cationes, salvo metales alcalinos, sino también porque muchos de esos quelatos tienen la estabilidad suficiente para llevar a cabo las valoraciones. La capacidad del EDTA para formar complejos con metales es la causante de que se use ampliamente como conservante en alimento y muestras biológicas

2.6 MULTÍMETRO

Un multímetro digital es un instrumento de medición de parámetros, sin piezas móviles, con alta precisión, estabilidad y amplio rango de medición de valores y tipos de parámetros. Los parámetros que pueden ser leídos por un multímetro digital son: el voltaje y corriente DC y CA, resistencia y conductancia, capacitancia, probadores de semiconductores, temperatura y frecuencia.

El multímetro puede constar de una sección digital y una sección analógica. La sección Analógica está compuesta por los divisores de tensión y corriente de entrada, el convertor de corriente alterna a continua, el convertor de resistencia a voltaje continuo, la tensión de referencia para comparación, la fuente de alimentación, el detector de pico y las llaves de selección de rango y funciones.

Algunos instrumentos, sólo presentan una llave de función ya que el dispositivo es controlado por un microprocesador y las escalas las selecciona automáticamente el instrumento de acuerdo al valor de entrada del parámetro. La figura 5 muestra un diagrama de bloques de un multímetro digital donde se muestra los tipos de convertidores que puede tener si se cuenta con una sección analógica.

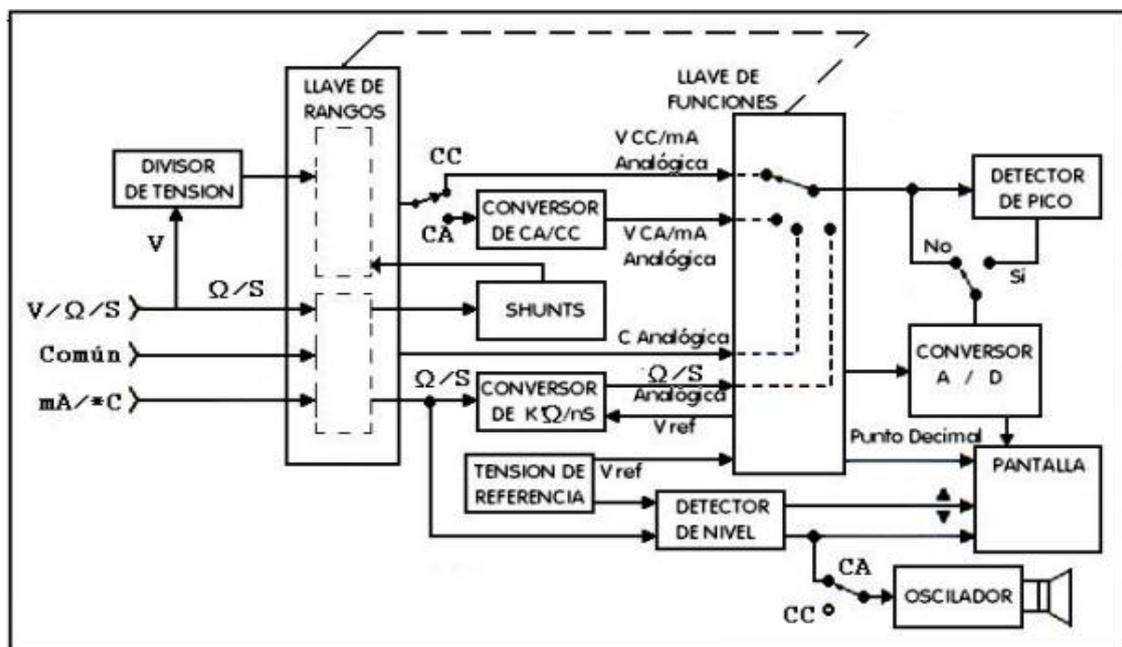


Figura 5 Diagrama de bloques de multímetro digital

Algunas de las escalas de mediciones son las siguientes:

- Voltaje directo (DCV), rango de medición 200mV, 2, 20, 200, 1000, volts.

- Voltaje alterno (ACV), rango de medición 20, 200, 750 volts.
- Corriente directo (DCA), rango de medición 20 μ , 20m, 200m 20 amperes.
- Corriente alterno (ACA), rango de medición 200m, 20 amperes.
- Resistencia (Ohms), rango de medición 200, 2k, 20k, 200k, 2M, 20M, 200M Ω .
- Capacitancia (farad), rango de medición 20 μ , 2 μ , 200n, 20n, 2n faradios.
- Frecuencia (Hertz), rango de medición 2k, 20k Hz.

Precisión y exactitud

Un buen multímetro debe tener una gran resistencia de tal modo que no afecte el circuito que va a medir.

Factores en favor de la precisión y exactitud:

- 1) Insensible a la polaridad: cuando se usa la función voltímetro, las bornes pueden conectarse en polaridad revertida sin que afecte la exactitud de la medición o que el instrumento se dañe. El instrumento indicara esta polaridad invertida colocando un signo (-) a la izquierda el display.
- 2) Durabilidad: la mayoría de los multímetros digitales tienen alta resistencia a los fuertes choques eléctricos de altos voltaje sin sufrir ningún deterioro.
- 3) Batería: Las baterías pueden durar más de 200 horas de servicio. Algunos poseen función de apagado.
- 4) Exactitud: debido a la alta resistencia interna de la mayoría de los multímetro digitales, la exactitud del instrumento es mucho mayor. Puesto que la mayoría tienen al menos 10 mega ohms ($M\Omega$) en su resistencia interior, su efecto en el voltaje del circuito sujeto a revisión es insignificante.
- 5) Precisión: para que un voltímetro sea preciso, debe tomar una corriente insignificante del circuito y esto se obtiene mediante alta resistencia. Los voltímetros digitales tienen una resistencia de entrada muy elevada. En consecuencia su efecto es mínimo en la mayor parte de los circuitos y sus lecturas son muy confiables. La precisión típica de los medidores digitales es una parte en $10^4 \Omega$ (igual a 0.01%) o mejor.

La sensibilidad de un instrumento se determina por la intensidad de corriente (I) necesaria para producir una desviación completa de la aguja indicadora a través de la escala. Se expresa en cierta cantidad de ohms (Ω) por volt. La cual indica cuantos ohms de resistencia representa el medidor por cada volt de lectura a máxima escala. Por ejemplo un instrumento con una resistencia interna de 300,000ohmios y una escala para un máximo de 300 voltios, tendrá una sensibilidad de 1000 ohmios/voltio. Para trabajo general, los voltímetros deben tener mínimo 1000 Ω /V.

2.7 ELECTRODOS POSAI 316

Desde hace más de 10 años en la FES Cuautitlán se han estudiado y puesto a prueba los electrodos denominados POSAI, el cual se basa en la aplicación de películas de óxido mediante un tratamiento químico sobre acero inoxidable, con el fin de utilizarlo como alternativa a los electrodos comerciales. “Las películas que se forman espontáneamente por la oxidación de los aceros inoxidables se aproximan a mezclas de los óxidos de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 ” (García, Pérez y Marques 1996).

El siguiente equilibrio electroquímico explica lo que sucede en el alambre de acero al aplicar la película de óxido, ya que el ion hierro es el que se encuentra en mayor proporción en el alambre, el óxido que se forma es óxido de hierro:



Siendo el potencial de reacción el siguiente

$$E = E^0_{Fe^0/Fe_2O_3} + \frac{0.06}{6} \log \frac{[Fe_2O_3][H^+]^6}{[Fe^0]^2[H_2O]^3}$$

Considerando que las actividades del agua, el Fe^0 y el Fe_2O_3 son igual a la unidad y aplicando las leyes de los logaritmos se obtiene la ecuación para el potencial

$$E = E^0_{Fe^0/Fe_2O_3} - 0.06 pH$$

Existen artículos y tesis como: Elaboración y prueba de un electrodo plata-Posai (Galicia, 2005), Ultramicrovaloración ácido-base con un electrodo alternativo al electrodo de vidrio (Posai) (Valadez, 2008), Estudio potenciométrico del ácido fluorhídrico con electrodos posai-316 (Rosales y Pérez, 1998) y películas de óxido

sobre acero inoxidable 316 (Posai 316) como electrodo indicador de pH en medio no acuoso (García et al. , 1996) por mencionar algunos donde se ha demostrado su funcionalidad ya que se han usado como electrodo indicador, de referencia y como electrodo compuesto; las primeras investigaciones se basaron en el uso como electrodo indicador en valoraciones de pH, los que le siguieron lo utilizaron en valoraciones redox y complejométricas ya que la película de óxido que se forma en la superficie de alambre no permite que reaccione en las soluciones que se sumerge.

Este trabajo se basa en la comparación del comportamiento de respuesta del electrodo POSAI-POSAI conectado a un multímetro como unidad de medición, en relación a la instrumentación convencional que consiste en un electrodo comercial de platino conectado a un potenciómetro.

3. OBJETIVOS

Objetivo General:

1. Diseñar una instrumentación alternativa a las valoraciones potenciométricas en base en antecedentes bibliográficos, con el fin de reducir costos
2. Elaborar un electrodo combinado POSAI-POSAI por medio de tratamiento químico para ser utilizado en valoraciones potenciométricas
3. Utilizar el electrodo combinado POSAI-POSAI en valoraciones potenciométricas para comparar su funcionalidad con un electrodo convencional.

Objetivos Particulares:

1. Utilizar simultáneamente potenciómetro y multímetro como sistemas en seguimiento de valoraciones Redox, Complejométricas y Ácido-base, para establecer la posibilidad de sustituir, multímetros por potenciómetros
2. Demostrar la validez de esta instrumentación alternativa comparándola con la metodología convencional para proponerla como apoyo a la docencia experimental.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES, EQUIPO Y REACTIVOS

Material	Equipo	Reactivos
<ul style="list-style-type: none"> • Vaso de precipitado 50 mL • Vasos de precipitado de volumen pequeño • Agitadores magnéticos • Bureta 10 mL • Matraz aforado 50 mL • Matraz aforado 100 mL • Agitador de vidrio • Piseta • Pipeta graduada 10 mL • Pipeta volumétrica 2mL • Pipeta volumétrica 5 mL • Soporte universal • Termómetro • Espátula • Pro pipeta • Pinzas de tres dedos • Nuez • Vidrio de reloj 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Parrilla eléctrica ○ Agitador magnético ○ Potenciómetro marca Oakton. Modelo 3S614-80 ○ Multímetro marca Steren. Modelo MUL-600 ○ Balanza analítica ○ Alambre tipo acero 316 ○ Encapsulado de vidrio ○ Caimanes 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ HNO₃ 0.1 M Marca H.C.S. pureza: 70% ✓ NaOH 0.1 M Marca ISO MERK pureza: 99% ✓ Solución de Fe³⁺ 0.01 M ✓ EDTA 0.01 M Marca J.T. Barker pureza: 99.6% ✓ Sulfato Amónico de Doble Cerio IV 0.1M Marca Quimica Dinamica pureza: 94% ✓ Sulfato Ferroso Amoniacal 0. 1M Marca Monterrey pureza: 99.8% ✓ Resina (Plastiloka)

4.2. ELABORACIÓN DE ELECTRODO POSAI

Para la elaboración del electrodo se usó alambre de acero inoxidable tipo 316 de calibre 22, se cortaron dos piezas de alambre una de 7 cm y otra de 5 cm, formando un asa en la punta del alambre de 7 cm para que el área de contacto sea mayor (electrodo indicador). Para formar la capa de oxidó los alambres se sumergieron en una solución de trióxido de cromo 2.5 M en ácido sulfúrico 5 M a 70°C por un tiempo de 17 minutos.



1. Corte de los alambres.



2. Se sumergió solo una parte de los alambres para crear la capa de oxidó



3. Alambres sumergidos en solución de Trióxido de Cromo en Ácido Sulfúrico



4. Alambres cubierto con la capa de óxido

4.2.1. PRUEBA DE LINEALIDAD DE ELECTRODO POSAI-POSAI

Para esta prueba se sumergió el electrodo indicador en soluciones buffers de pH 4, 7 y 10 respectivamente, el electrodo de referencia se sumergió en una solución estándar (en este caso solución de NaOH 0.1 M), uniendo los dos electrodos por un puente agar y tomando las medidas de potencial para cada valor de pH como se muestra en la siguiente figura 7.

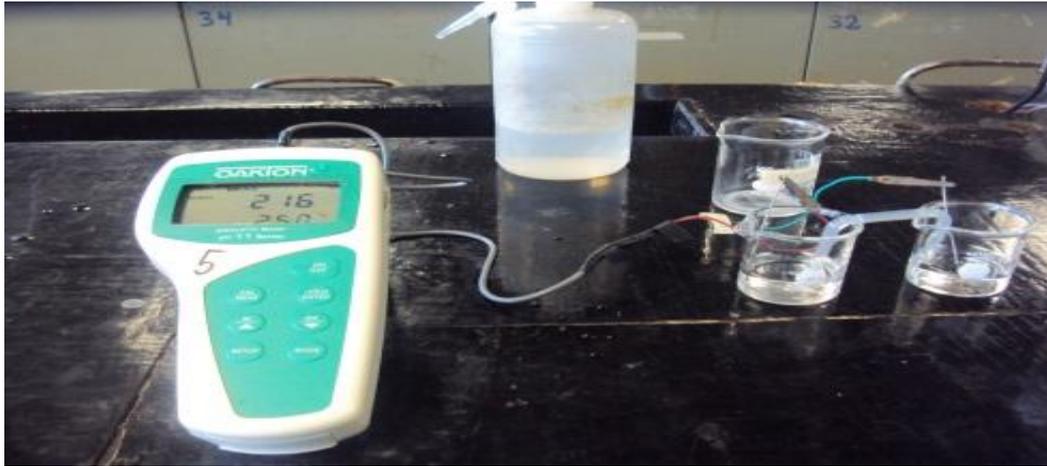


Figura 7. Montaje experimental para prueba de linealidad

4.3. ELABORACIÓN ELECTRODO COMBINADO POSAI-POSAI

Para describir la elaboración del electrodo combinado POSAI-POSAI se muestra la figura 8 enumerando las partes principales del mismo, para poder crear el electrodo combinado se usó un contenedor que consta de 2 tubos de vidrio unidos.

1. Unión realizada por medio de una resina de los electrodos con los caimanes para la conexión con el multímetro, y a su vez la resina sirvió para sellar el contenedor del electrodo.
2. Electrodo indicador
3. Electrodo de referencia
4. Solución buffer de pH 4
5. Orificio para el llenado de la solución buffer
6. Sellado con silicón en ambos tubos
7. Hilo, el cual tiene como función ser el contacto eléctrico entre la solución a valorar y el electrodo de referencia

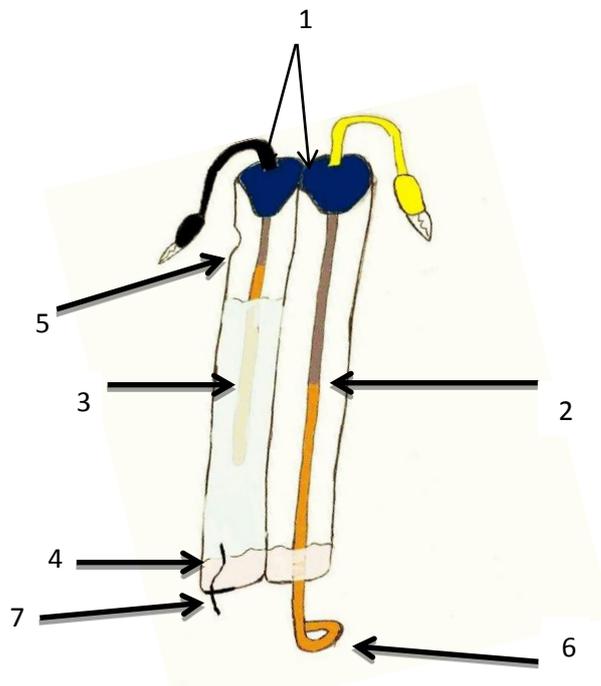


Figura 8. Diagrama de electrodo POSAI-POSAI elaborado

4.4. VALORACIONES SIMULTANEAS POTENCIÓMETRO – MULTÍMETRO

El montaje experimental para cada una de las valoraciones es como el que muestra en la siguiente imagen:

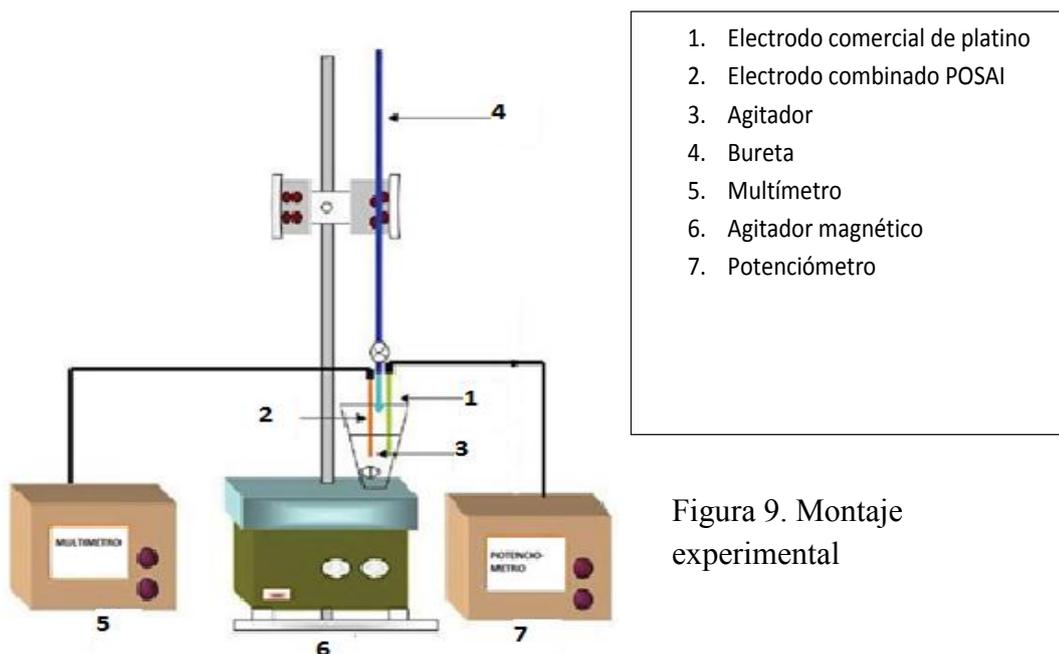


Figura 9. Montaje experimental



Figura 10. Foto de montaje experimental para la realización de valoraciones

✓ VALORACIONES ACIDO-BASE

Se realizaron 10 valoraciones de 4 mL de HNO_3 titulándose con NaOH 0.1M. Para cada adición del titulante se tomó lectura de potencial en el potenciómetro con el electrodo de platino y un multímetro con electrodo POSAI-POSAI a la par.

✓ VALORACIONES REDOX

Se realizaron 10 valoraciones de 4 mL de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con sulfato ferroso amoniacal $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{NH}_4$ 0.1M. Para cada adición de titulante se tomó lectura de potencial en el potenciómetro y multímetro a la par.

✓ VALORACIONES COMPLEJOMÉTRICAS

Se realizaron 10 valoraciones de 4 mL de Fe^{3+} con EDTA a 0.1M. Para cada adición del titulante se tomó lectura de potencial en el potenciómetro y multímetro a la par.

5. RESULTADOS

Los resultados obtenidos se dividirán en 4 partes, la prueba de linealidad del electrodo y las curvas de valoraciones que se realizaron dividiéndose por el tipo de reacción, es decir, acido-base, redox y complejométricas.

Cabe mencionar que el cambiar de soluciones para elaborar los electrodos POSAI propició la formación de películas de óxidos frágiles que en presencia de cloruros fueron fácilmente degradables provocando algunas alteraciones en las curvas de valoración realizadas, haciendo necesario hacer una selección de las mejores curvas. Pero las pruebas estadísticas de hipótesis y t Student se realizaron al promedio de los volúmenes de puntos de equivalencia de las 10 valoraciones realizadas.

5.1. PRUEBA DE LINEALIDAD DEL ELECTRODO

Las siguientes figuras muestran las pruebas de linealidad realizada a los alambres ya tratados, para conocer su comportamiento y verificar la respuesta que genera para cada pH para así comprobar que estaba listo los electrodos POSAI. Se realizaron tres pruebas diferentes mostrándose los gráficos obtenidos y la ecuación de la recta, donde se obtuvieron los coeficientes de correlación de 0.9946, 0.9962 y 1.

Para llevarse a cabo estas pruebas los alambres se sometieron a hidratación en NaOH 0.1 M por un día, después de haber sido sometidos a tratamiento para la generación de la capa de óxido. Por lo que la diferencia presentada en las tres pruebas se debe al tiempo en el que fueron realizadas, es decir, conforme se hacía cada prueba el electrodo se iba hidratando más.

Al presentarse un valor mayor a 0.9950 el electrodo tiene una funcionalidad aceptable para ser ya utilizado en mediciones potenciométricas. Esta relación es debida a que el electrodo cumple la ley de Nerst como ya se expuso anteriormente con el siguiente equilibrio electroquímico.

$$E = E_{\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 0.06 \text{ pH}$$



Gráfico 1. Primer prueba de linealidad pH vs potencial de electrodos POSAI

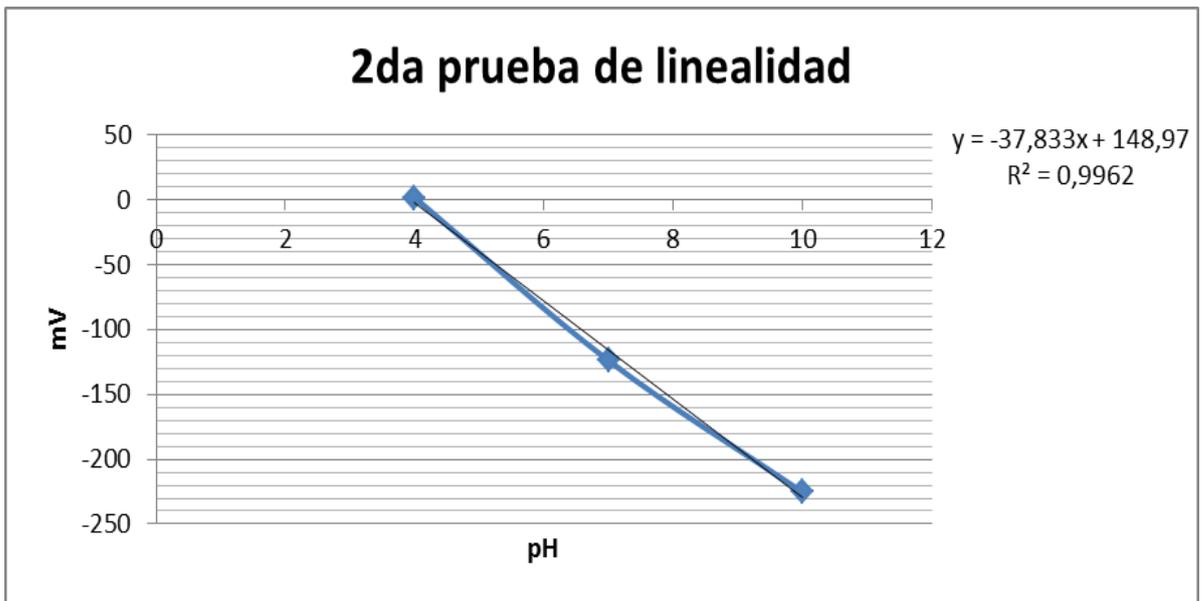


Gráfico 2. Segunda prueba de linealidad pH vs potencial de electrodos POSAI

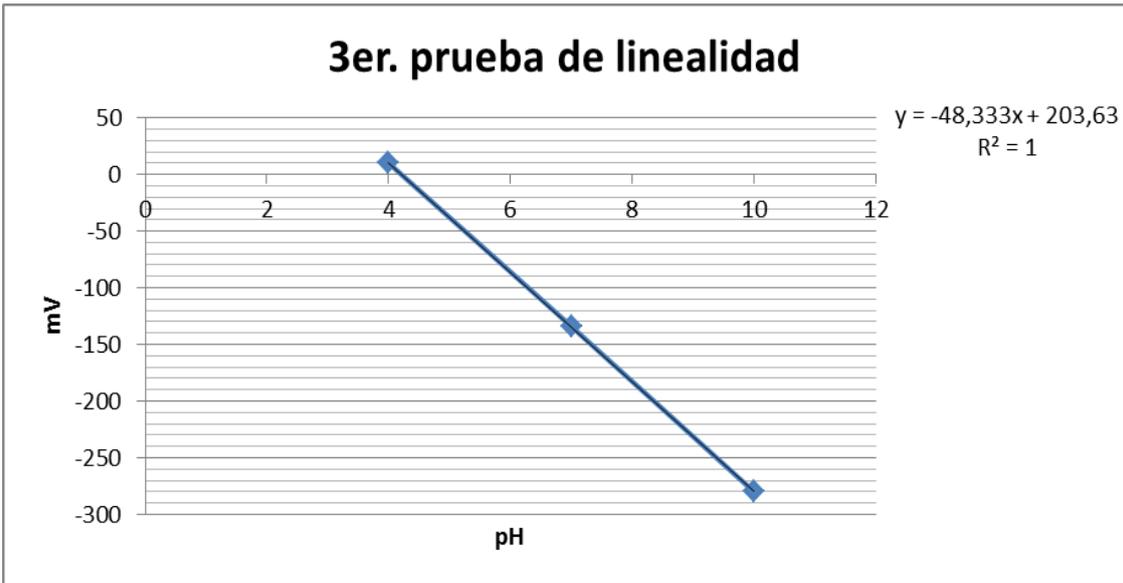


Gráfico 3. Tercer prueba de linealidad pH vs potencial de electrodos POSAI

5.2. ACIDO-BASE

El gráfico 4 muestra la comparación de 7 valoraciones de las 10 realizadas de HNO_3 con NaOH , empleando multímetro y potenciómetro respectivamente, como ya se mostró en la metodología experimental; tanto el electrodo POSAI-POSAI como el electrodo de platino comercial se encuentran sumergidos en la misma solución.

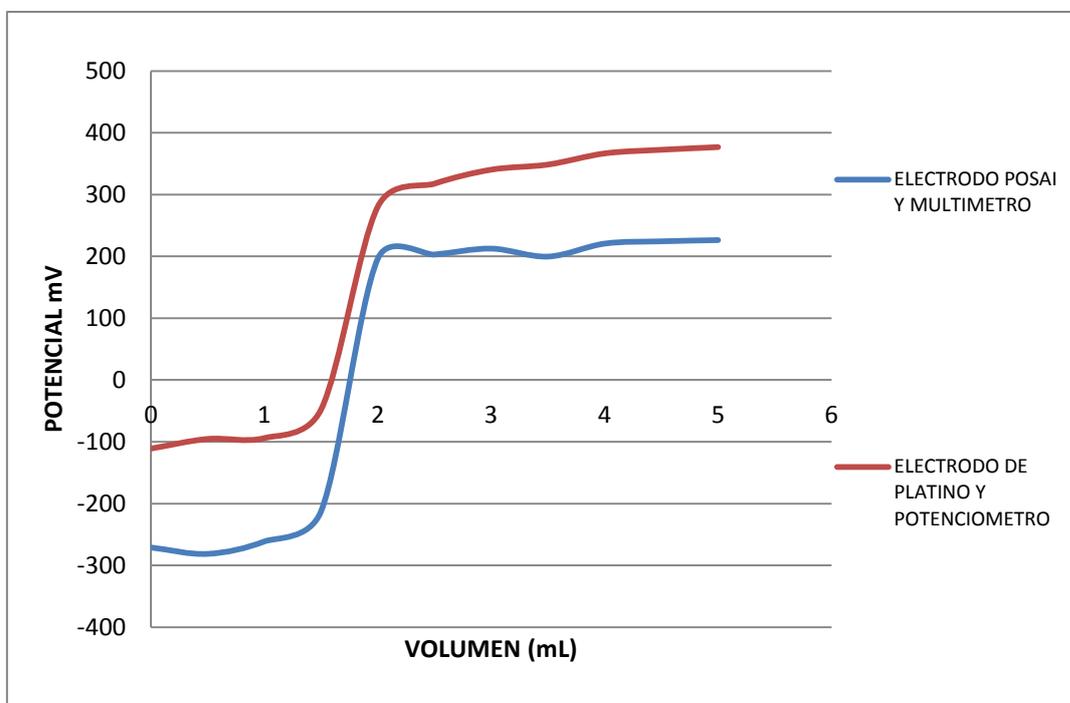


Gráfico 4. Comparación de las curvas obtenidas promedio de 4 mL de HNO_3 (0,01M) con NaOH (0,01M) utilizando instrumentación convencional e instrumentación alternativa

En la tabla 2 se muestra el resultado del promedio de los 10 puntos de equivalencia obtenidos de las valoraciones realizadas Ácido-Base,

Tabla 2 . Resultados de los volúmenes de puntos de equivalencia promedio de las 10 valoraciones efectuadas de 4 mL de HNO_3 (0.01M) con NaOH (0.01M),

Equipo de medición.	Volumen de punto de equivalencia promedio (mL)
Multímetro	1.790
Potenciómetro	1.785

5.3. OXIDO-REDUCCIÓN

En el siguiente gráfico se muestra las curvas promedio de 7 valoraciones redox las cuales se llevaron a cabo titulando 4 mL $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ con $Fe(SO_4)_2 \cdot NH_4$, empleando la misma metodología ya mencionada es decir usando multímetro y potenciómetro como sistema de medición, tanto el electrodo POSAI-POSAI como el electrodo de platino comercial se encuentran sumergidos en la misma solución.

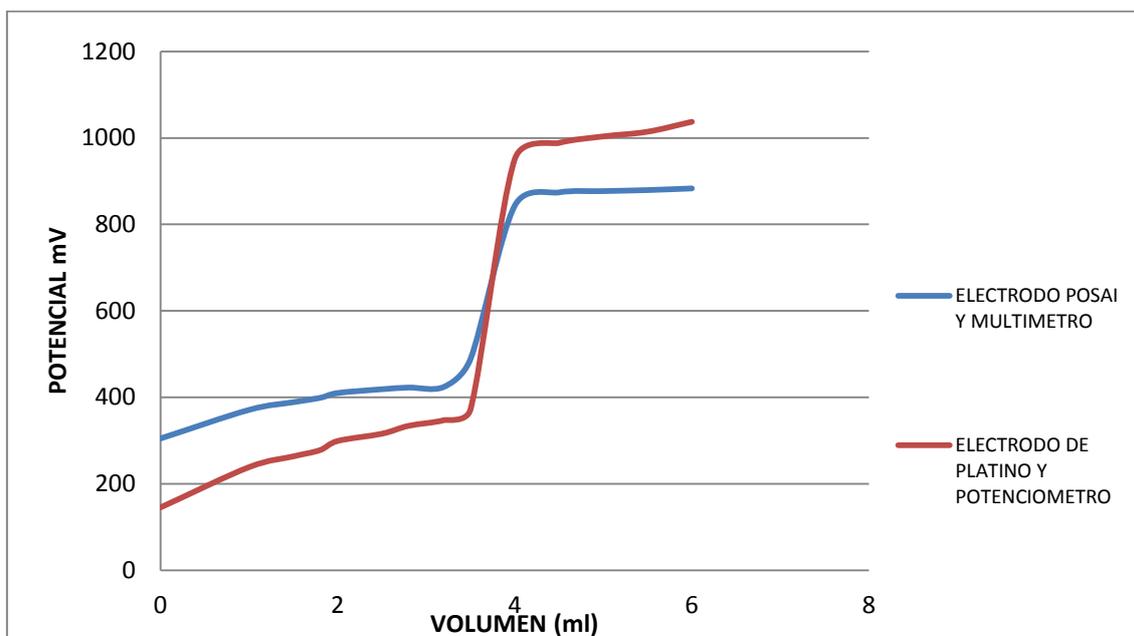


Gráfico 5. Comparación de las curvas obtenidas promedio de 4 ml de $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (0,01M) con $Fe(SO_4)_2 \cdot NH_4$ (0,01M) utilizando instrumentación convencional e instrumentación alternativa.

En este caso en particular se logra visualizar mejor el punto de equivalencia ya que los dos gráficos se sobreponen en el mismo, en la tabla se muestra el promedio total de las 10 valoraciones realizadas.

Tablas III. Resultados de los volúmenes de puntos de equivalencia promedio de las 10 valoraciones efectuadas de 4 mL de Sulfato de doble Cerio IV (0.01M) con Sulfato Ferroso Amoniacal (0.01M)

Equipo de medición.	Volumen de punto de equivalencia promedio (mL)
Multímetro	3.75
Potenciómetro	3.75

5.4. COMPLEJOMÉTRICAS

En las figuras X y XI se exponen las curvas promedio de 7 valoraciones complejométricas las cuales se llevaron a cabo titulando 4 mL Fe^{3+} con EDTA, empleando multímetro y potenciómetro como sistema de medición, como ya se mostró en la metodología experimental, tanto el electrodo POSAI-POSAI como el electrodo de platino comercial se encuentran sumergidos en la misma solución.

En seguida se muestra la comparación de las curvas obtenidas y la tabla con los valores promedio de los puntos de equivalencia de las 10 valoraciones efectuadas.

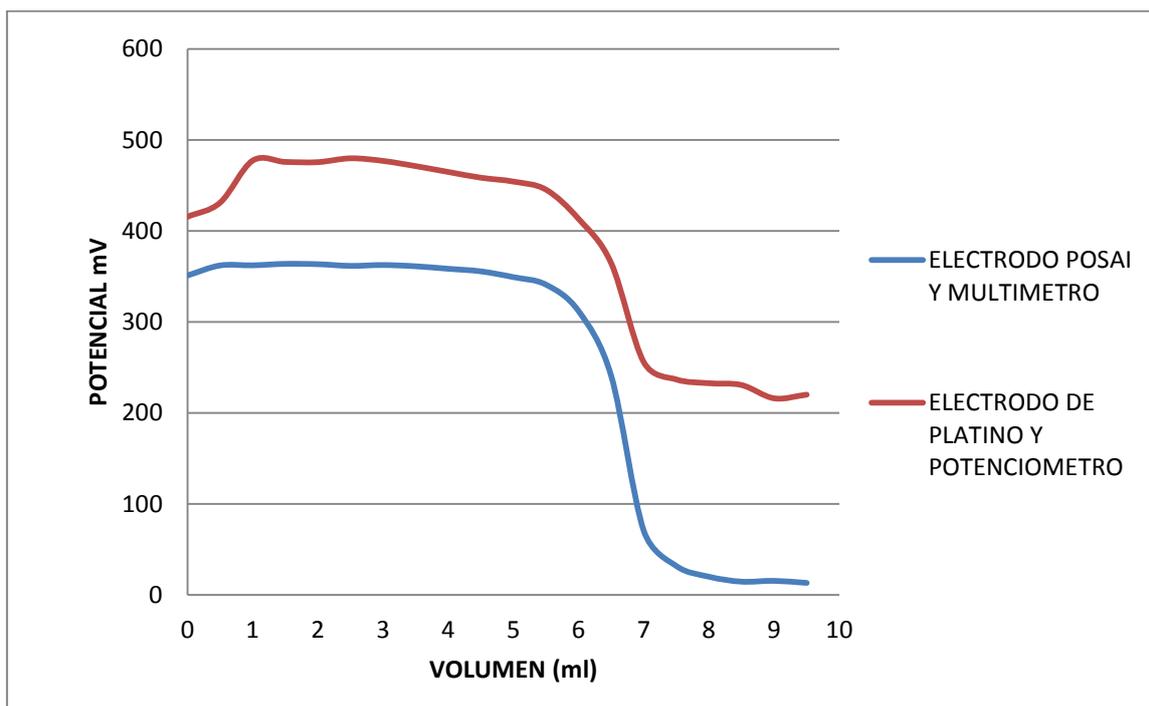


Gráfico 6. Comparación de las curvas obtenidas promedio de 4 ml de Fe^{3+} (0,01M) con EDTA (0,01M) utilizando multímetro y potenciómetro

La tabla 4 muestra el promedio de los puntos de equivalencia promedios siendo en esta valoración donde se nota una mayor diferencia en los potenciales obtenidos el punto de equivalencia no tiene una diferencia significativa ya que es de 0.005,

Tablas IV. Resultados de los volúmenes de puntos de equivalencia promedio de las 10 valoraciones efectuadas de 4 mL de Fe^{3+} (0.01M) con EDTA (0.01M)

Equipo de medición.	Volumen de punto de equivalencia promedio (mL)
Multímetro	6.605
Potenciómetro	6.600

6. PRUEBA DE HIPÓTESIS Y PRUEBA DE T STUDENT

Para corroborar la validez de la instrumentación alternativa (electrodo POSAI-POSAI con multímetro) con la convencional (electrodo comercial de platino con potenciómetro), se sometieron los datos a una “prueba de hipótesis de dos colas”, la cual consta de 4 parámetros: la hipótesis nula (H_0), hipótesis alternativa (H_A), estadística de prueba y región de rechazo.

La región de rechazo es el intervalo de valores que indica si se acepta o rechaza la H_0 , esta zona se ejemplifica en la siguiente imagen, siendo los valores menores de $-t_{\alpha/2}$ y mayores $+t_{\alpha/2}$ la zona de rechazo por lo tanto aquellos valores que se encuentre dentro del rango de $\pm t_{\alpha/2}$ son aceptados de tal manera que H_0 se acepta.

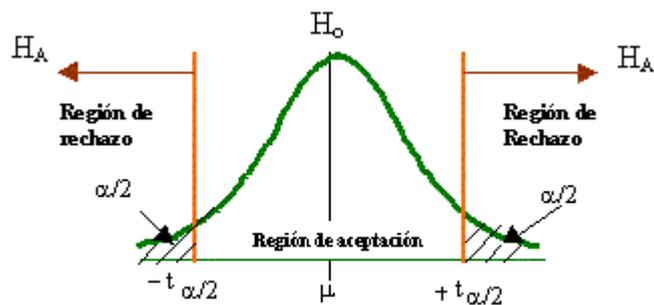


Imagen 11. Curva de distribución “t” Student para la prueba de hipótesis

- CALCULO DE T STUDENT

PROMEDIOS

$$\bar{x}_1 = \frac{\sum X}{n_1}$$

$$\bar{x}_2 = \sum X/n_2$$

DESVIACIÓN ESTÁNDAR

$$s_1 = \sqrt{\frac{[\sum X^2_1 - |(\sum X_1)^2/n_1|]}{n_1 - 1}}$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{[\sum X^2_2 - |(\sum X_2)^2/n_2|]}{n_2 - 1}}$$

ERROR ESTÁNDAR

$$s\bar{x}_1 = \frac{S_1}{\sqrt{n_1}}$$

$$s\bar{x}_2 = \frac{S_2}{\sqrt{n_2}}$$

ERROR ESTIMADO DE LA DIFERENCIA DE LAS MEDIAS

$$S\bar{X}_1 \cdot X_2 = \sqrt{S^2\bar{X}_1 + S^2\bar{X}_2}$$

PRUEBA T

$$t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / s\bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2$$

Dónde:

\bar{X}_1 y \bar{X}_2 : son las medias poblacionales (multímetro y potenciómetro respectivamente).

ΣX^2_1 y ΣX^2_2 : son la sumatoria del cuadrado de las muestras.

S_1 y S_2 : son las desviaciones estándar respectivamente

n_1 y n_2 : son el número de muestras

- GRADOS DE LIBERTAD

$$g.l. = (N_1 + N_2) - 2$$

Puesto que el número de muestras fueron los mismos para cada tipo de valoración los grados de libertad son igual a 18 en los tres casos.

A continuación se muestran los puntos de equivalencia de las 10 valoraciones realizadas tanto ácido-base, redox y complejo, donde se obtienen los parámetros para el cálculo de la t Student y sometiendo a prueba de hipótesis los resultados obtenidos.

6.1.1. ÁCIDO-BASE

La siguiente tabla muestra los datos obtenidos para las 10 valoraciones realizadas tomando en cuenta los volúmenes de punto de equivalencia. Del promedio de estos resultados se obtuvieron los datos para las variables de la t Student y los grados de libertad.

La hipótesis nula H_0 afirma que no existe diferencia significativa sobre el valor promedio de los puntos de equivalencia, mientras que la hipótesis alternativa asume lo contrario.

Tabla V. Puntos de equivalencia obtenidos en las 10 valoraciones realizadas Acido-Base y parámetros para el cálculo de la “t” Student

Muestra	Volumen de punto de equivalencia multímetro	Volumen de punto de equivalencia potenciómetro
1	2.00	2.00
2	1.75	1.75
3	1.75	1.75
4	1.75	1.75
5	1.8	1.75
6	1.85	1.85
7	1.75	1.75
8	1.75	1.75
9	1.75	1.75
10	1.75	1.75
Promedio	1.79	1.785
Desviación estándar (S)	0.080	0.081
Error estándar del promedio	0,025	0,025
Error estimado	0.036	

Tabla VI. Resultados de grados de libertad, valor de t calculado y el obtenido de tablas (cola izquierda y cola derecha).

Grados de libertad	18
Valor de t calculado	0,1373
Valor superior critico	1.734
Valor inferior critico	-1.734

Realizada la prueba de t Student se acepta H_0 en primera instancia el valor de t calculado se encuentra dentro de la zona de aceptación además que las diferencias entre los promedios obtenidos del punto de equivalencia no es significativa ya que es de menor de 0.05.

Ya mostrado el comportamiento en los gráficos se puede concluir que para este tipo de reacción la instrumentación alterativa funciona de manera análoga a la instrumentación convencional, a pesar de que los valores obtenidos (refiriéndose en el potencial), la curva y el punto de equivalencia obtenidos ayudan apreciar los parámetros que se estudian dentro de las valoraciones potenciometricas.

6.1.2. REDOX

La siguiente tabla muestra los datos obtenidos para las 10 valoraciones realizadas tomando en cuenta los volúmenes de punto de equivalencia. Del promedio de estos resultados se obtuvieron los datos para las variables para tomar la t Student y los grados de libertad.

Tabla VII. Puntos de equivalencia obtenidos en las 10 valoraciones realizadas Redox y parámetros para el cálculo de la “t” Student

Muestra	Volumen de punto de equivalencia multímetro	Volumen de punto de equivalencia potenciómetro
1	3,75	3,75
2	3,75	3,75
3	3,75	3,75
4	3,75	3,75
5	3,75	3,75
6	3,75	3,75
7	3,75	3,75
8	3,75	3,75
9	3,25	3,25
10	4,25	4,25
Media	3,75	3,75
Desviación estándar (S)	0,235	0,235
Error estándar del promedio	0.0745	0.0745
Error estimado	0.105	

Tabla VIII. Resultados de grados de libertad, valor de t calculado y el obtenido de tablas (cola izquierda y cola derecho).

Grados de libertad	18
Valor de t calculado	0
Valor superior critico	1.734
Valor inferior critico	-1.734

Al igual que con las reacciones Acido-Base se propone como H_0 la relación de los promedios obtenidos de los puntos de equivalencia, en donde los cuales no deben presentar una variación mayor a 0.05 mientras que H_1 afirma lo contrario.

El promedio de los valores de punto de equivalencia para este caso no presenta variación entre ellos por lo que H_0 se acepta, puesto que también el valor de t calculado se encuentra dentro de la zona de aceptación. Además que el valor de t es igual a cero lo que representa ser el punto medio dentro de la zona y que la comparación de las curvas obtenidas se aprecia que el comportamiento obtenido es muy similar durante toda la reacción con ambas instrumentaciones.

6.1.3. COMPLEJOS

La siguiente tabla muestra los datos obtenidos para las 10 valoraciones realizadas tomando en cuenta los volúmenes de punto de equivalencia. Del promedio de estos resultados se obtuvieron los datos para las variables para tomar la t Student y los grados de libertad.

La hipótesis nula H_0 establece que no existe diferencias significativas (mayor a 0.05) entre los valores obtenidos de los puntos de equivalencia, mientras que H_1 establece que la diferencia es significativa para los valores de punto de equivalencia.

Tabla IX. Puntos de equivalencia obtenidos en las 10 valoraciones realizadas Complejométricas y parámetros para el cálculo de la “t” Student

Muestra	Volumen de punto de equivalencia multímetro	Volumen de punto de equivalencia potenciómetro
1	6,75	6,75
2	6,75	6,75
3	6,75	6,75
4	6,75	6,75
5	6,75	6,75
6	6,75	6,75
7	6,75	6,75
8	6,25	6,25
9	6,25	6,25
10	6,25	6,75
Promedio	6,60	6,65
Desviación estándar (S)	0,241	0,210
Error estándar del promedio	0.076	0.066
Error estimado	0.101	

Tabla X. Resultados de grados de libertad, valor de t calculado y el obtenido de tablas (cola izquierda y cola derecho).

Grados de libertad	18
Valor de t calculado	-0,4931
Valor superior critico	1.734
Valor inferior critico	-1.734

Para este tipo de valoración se encontró una diferencia de 0.05 la cual sería el límite establecido en H_0 por lo que se acepta siendo otro factor el valor de t calculado el cual se encuentra dentro de la zona de aceptación.

La diferencia en este caso se puede atribuir al tiempo en el que fueron tomadas las lecturas, esto debido a que con el multímetro se apreciaba mejor la variación que se presentaba en cada adición de titulante, es decir, los valores de potencial que arrojaba al comienzo de cada adición daban saltos muy grandes y se establecía después de un tiempo mientras que con el potenciómetro estos saltos eran menores y no se podía apreciar en que tiempo ya se establecía el potencial correcto.

Es por ello que se aprecian mejor la forma de la curva obtenida con el multímetro que con el potenciómetro, sin embargo, el valor de punto de equivalencia en la mayoría de las valoraciones fue el mismo por lo que se puede concluir que la instrumentación alternativa mostro una respuesta más efectiva que la instrumentación convencional para este caso en particular.

7. CONCLUSIONES

Las curvas de valoración potenciométricas usuales (ácido-base, redox y complejométricas) pueden ser obtenidas con instrumentación alternativa utilizando multímetros y electrodos no convencionales. Los resultados obtenidos experimentalmente para cada una de estos tipos de curvas y aplicándoles la prueba de *t* de Student para el punto de equivalencia muestran que dichas curvas no son significativamente diferentes a las curvas convencionales.

Ciertamente se encontraron diferencias en la geometría de las curvas alternativas con respecto a las convencionales debido fundamentalmente a un cambio de reactivos para elaborar los electrodos no convencionales (Trióxido de cromo marca Mallinkroft) reactivo analítico que no permitió la formación de las películas de óxidos estables como tradicionalmente se habían obtenido, generando capas de óxido sumamente frágiles que afectaron la geometría de las curvas de valoración, aunque no afectaron de manera apreciable los volúmenes de punto de equivalencia.

Esto hace necesario sustituir este reactivo (trióxido de cromo) por el que tradicionalmente se había venido utilizando y también hizo necesario prescindir de algunas gráficas por su alteración. A pesar de este inconveniente, la instrumentación alternativa funcionó para determinar los puntos de equivalencia y que fueran significativamente adecuados. Mejorando la calidad de la película de óxido, todos los parámetros anteriormente mencionados también se verán mejorados

ANEXO I

PRUEBA DE HIPÓTESIS Y PRUEBA DE T STUDENT

Para llevarse a cabo una prueba de contraste de hipótesis hay que determinar si las variables que forman la hipótesis siguen o no una distribución normal. En el caso de que las variables se ajusten a una distribución normal, podremos aplicar pruebas paramétricas, en caso contrario, deberán aplicarse pruebas no paramétricas

Las pruebas paramétricas se llaman así porque su cálculo implica una estimación de los parámetros de la población tomando como base muestras estadísticas. Estas pruebas exigen que los datos a los que se les aplican cumplan los siguientes requisitos: que los valores de la variable dependiente sigan una distribución normal, por lo menos en la población a la que pertenezca la muestra en la que se hizo la investigación y que las varianzas de los grupos que se comparan sea aproximadamente iguales. Las pruebas paramétricas más conocidas y usadas son la prueba t Student, la prueba F, llamada así en honor a Fisher, y el coeficiente de correlación de Pearson, simbolizado por r.

La prueba de t Student se utiliza para la comparación de medias de un conjunto de datos con otro, y así decidir la diferencia que se presenta entre las mismas. Las distribuciones t son una familia de distribuciones simétricas con forma de campana (distribución normal).

Arbitrariamente fijamos un nivel de probabilidad del 95% para concluir si dos medias son diferentes entre sí. Si existe una probabilidad menor que el 95%, concluiremos que no difieren una de otra. Existen 3 casos que se tratan de una manera algo diferente.

1.- Si se mide una cantidad varias veces y se obtiene un valor medio y una desviación estándar. El resultado se compara con un resultado conocido y aceptado. La media no concuerda exactamente con el resultado aceptado.

2.-Se mide una cantidad varias veces con dos métodos diferentes, que dan dos resultados distintos, cada uno con su desviación estándar.

3.-Se mide una vez la muestra 1 con el método A y otra vez con el método B, y no dan el mismo resultado, Asimismo, se mide otra muestra, designada como 2, una vez con el método A y otra con el método B, y los resultados vuelven a ser diferentes. El procedimiento se repite con n muestras diferentes.

La $c_{calculada}$ de la ecuación se comprara con la t de tabla (anexo 4), para n los grados de libertad (v). Si la $c_{calculada}$ es mayor que la tabulada a un nivel de confianza del 95%, los resultados se consideran diferentes. (Harris 2001)

Propiedades de las distribuciones t :

- La curva t tiene la forma de campana con centro en 0
- Cada curva t , está más dispersa que la curva normal estándar z
- A medida que v aumenta, la dispersión de la curva t correspondiente disminuye.
- A medida que v tiende al ∞ , la ausencia de curvas t se aproxima a la curva normal estándar, por lo que la curva z recibe a veces el nombre de curva t con $v = \infty$.

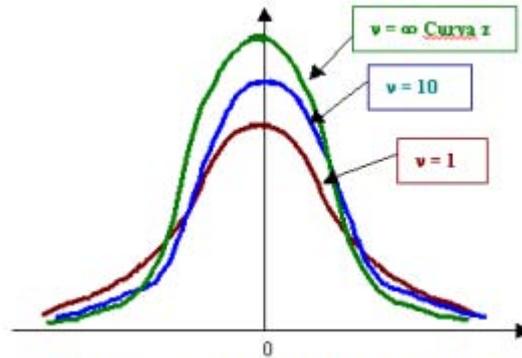


Figura 34: Grados de libertad en la distribución t
Tomado de: Franco, Yaquelin. (2011, Mayo 30). De: Tesis de Investigación

ANEXOII

Tabla de datos experimentales de las valoraciones de 4 mL de NaOH 0.1 M con HNO₃ obtenidos con el potenciómetro y electrodo comercial de platino

VOLUMEN mL	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	POTENCIAL (mV)									
0	-138	-189	-72,2	-45	-181	-137	-175	-33,1	-121,6	-141
0.5	-58	-95	-43	-22	-190	-156	-138	-66	-176	-128
1	-43	-77	-70	-4	-158	-146	-128	-71,2	-165	-142,8
1.5	-47	-47	-23	47	-93	-120	-93	-15,7	-112	-90
2	140	297	302	379	110	250	246	262	224	254
2.5	314	358	370	339	251	276	289	310	271	287
3	323	379	374	344	256	313	312	330	310	316
3.5	343	396	396	350	304	323	324	347	303	309
4	343	401	390	363	310	326	338	362	341	356
4.5	347	400	394	369	278	332	341	379	352	315
5	369	412	380	400	321	333	313	379	358	331

Tabla de datos experimentales de las valoraciones de 4 mL de NaOH 0.1 M con HNO₃ obtenidos con el multímetro y electrodo combinado POSAI-POSAI

VOLUMEN (mL)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	POTENCIAL (mV)									
0	-179	-319	-274	-380	-259	-253	-248	-166	-175	-336
0.5	-170	-345	-316	-391	-240	-301	-210	-165	-218	-324,8
1	-160	-318	-303	-353	-207,3	-304	-210	-145	-214	-286,3
1.5	-127	-258	-232	-318	-172	-270	-200	-82,3	-153	-243
2	63	219	220	185	53	217	200	259	170	122
2.5	256	253	236	150	227	250	220	246	184	132
3	277	258	220	173	230	280	224	258	218	137
3.5	285	245	245	185	255	266	228	269	147	148
4	277	235	239	182	260	290	223	262	183	192
4.5	283	248	232	186	243	280	216	270	194	125
5	285	233	224	200	260	283	224	276	201	192

Tabla de datos experimentales de las 10 valoraciones de 4 mL sulfato doble cerio (IV) y amonio hidratado con sulfato ferroso amoniacal con potenciómetro y electrodo comercial de platino

VOLUMEN	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
mL	POTENCIAL (mV)									
0	222	194,2	121,8	135,8	163,8	103,5	76,5	133,1	99,2	213
0,5	323	276	216	218	240	204	193,3	277	206	276
1	339	301	242	246	268	228	220	301	240	305
1,5	348	332	263	266	296	256	238	326	266	323
2	360	352	277	286	312	270	256	344	297	341
2,5	373	362	296	303	330	282	275	375	311	358
2,8	385	383	317	320	353	307	294	410	325	372
3,2	406	404	323	337	355	317	309	974	349	377
3,5	439	986	345	360	375	348	333	1031	370	411
4	1015	1027	911	944	954	940	908	1052	918	455
4,5	1043	1031	957	986	999	969	939	1053	986	1007
4,8	1058	1037	981	998	1009	975	950	1027	967	1034
5	1072	1049	991	1006	1015	988	960	1000	996	1043
5,3	1084	1057	1003	1014	1029	998	970	1035	1006	1057

Tabla de datos experimentales de las 10 valoraciones de 4 mL sulfato doble cerio (IV) y amonio hidratado con sulfato ferroso amoniacal con multímetro y electrodo combinado POSAI-POSAI

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
VOLUMEN (mL)	POTENCIAL (mV)									
0	225	217,2	300	333,6	357	385	350	230,7	240	177,1
0,5	329,7	299,4	395	397	388	400	390	394	340,9	285,7
1	340,8	321,4	404	413	412	425	414	395	367,3	272
1,5	353,3	348,8	411	422	418	429	420	400	381	321,8
2	368,8	374	419	430	425	437	427	407	394,5	335,8
2,5	378,8	389,3	428	438	432	442	433	408	379	349,1
2,8	378,3	372	440	446	441	448	439	405	381	357,1
3,2	364	375	446	453	443	450	445	454	383	360
3,5	382	769	457	460	450	454	451	869	384	367,1
4	779	790	859	868	857	879	881	855	686	370,3
4,5	802	787	897	900	902	918	922	851	816	382,8
4,8	808	781	895	903	907	920	927	837	811	787
5	812	781	898	907	911	924	929	822	812	827
5,3	814	784	901	912	917	925	928	817	815	832

Tabla de datos experimentales de las valoraciones de 4 mL de Fe^{3+} con EDTA 0.1M obtenidos con el potenciómetro y electrodo comercial de platino

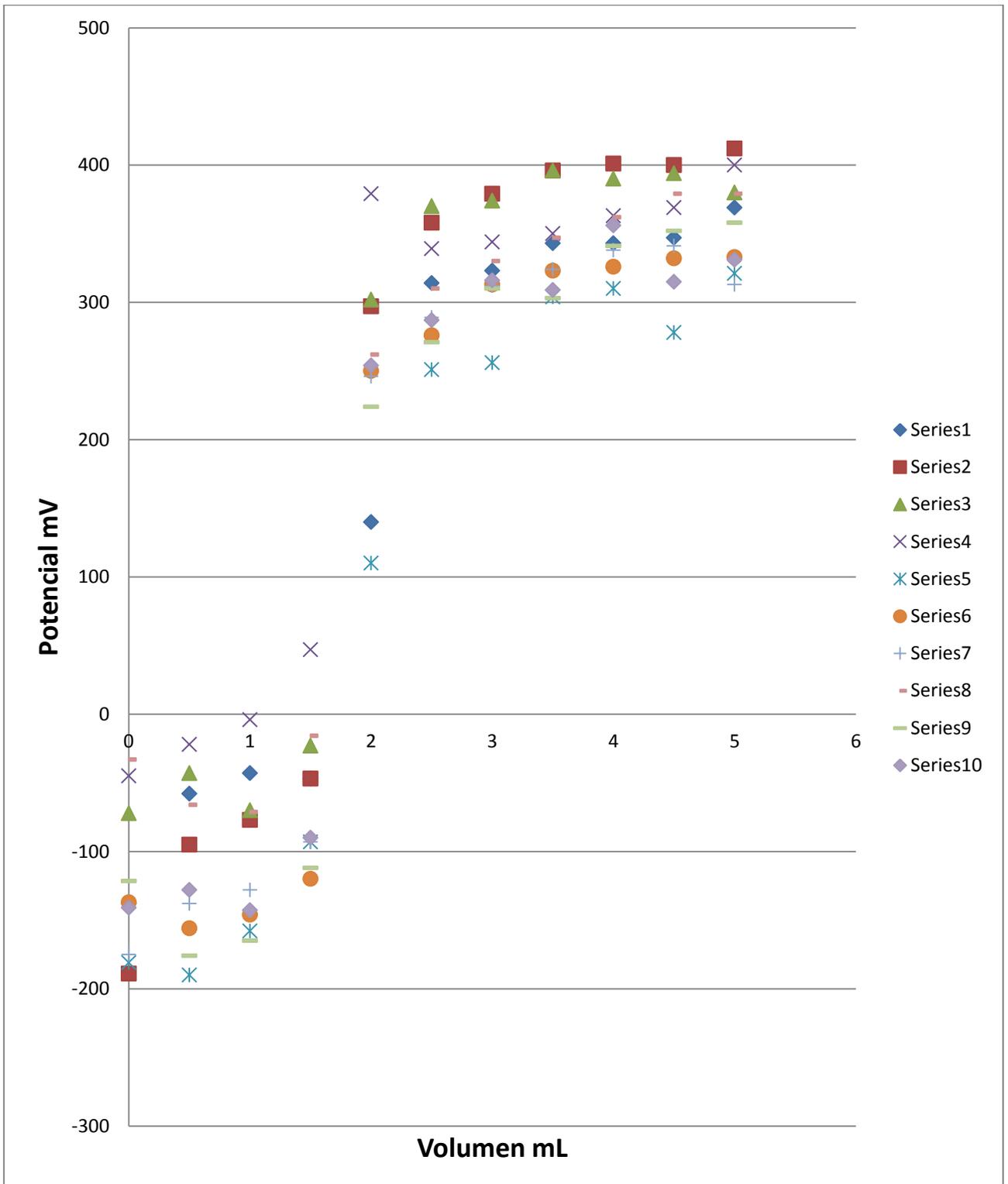
VOLUMEN mL	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	POTENCIAL (mV)									
0	489	495	556	510	392	483	439	476	503	460
0,5	483	512	511	506	409	499	453	474	480	420
1	499	526	526	506	411	501	466	470	486	403
1,5	499	530	508	501	402	498	470	448	450	408
2	496	530	544	497	412	486	463	459	456	470
2,5	471	510	541	484	418	486	467	457	471	467
3	490	507	544	477	404	474	466	452	464	450
3,5	494	499	539	465	399	430	463	448	463	439
4	491	492	539	454	382	418	459	437	441	436
4,5	463	493	535	446	385	412	455	437	440	432
5	465	483	527	444	385	401	447	435	436	428
5,5	461	476	518	422	380	376	437	408	423	423
6	449	459	510	366	312	332	383	363	358	413
6,5	415	435	478	295	254	268	291	253	253	384
7	264	300	332	260	170	222	241	200	206	223
7,5	244	267	297	250	159	207	230	203	199	210
8	244	252	278	245	163	209	226	189	216	220
8,5	244	250	268	238	165	212	234	188,5	217	215
9	250	255	272	244	169	211	238	195	226	213
9,5	250	259	275	248	173	212	242	199	228	217

Tabla de datos experimentales de las valoraciones de 4 mL de Fe^{3+} con EDTA 0.1M obtenidos con el multímetro y electrodo combinado POSAI-POSAI

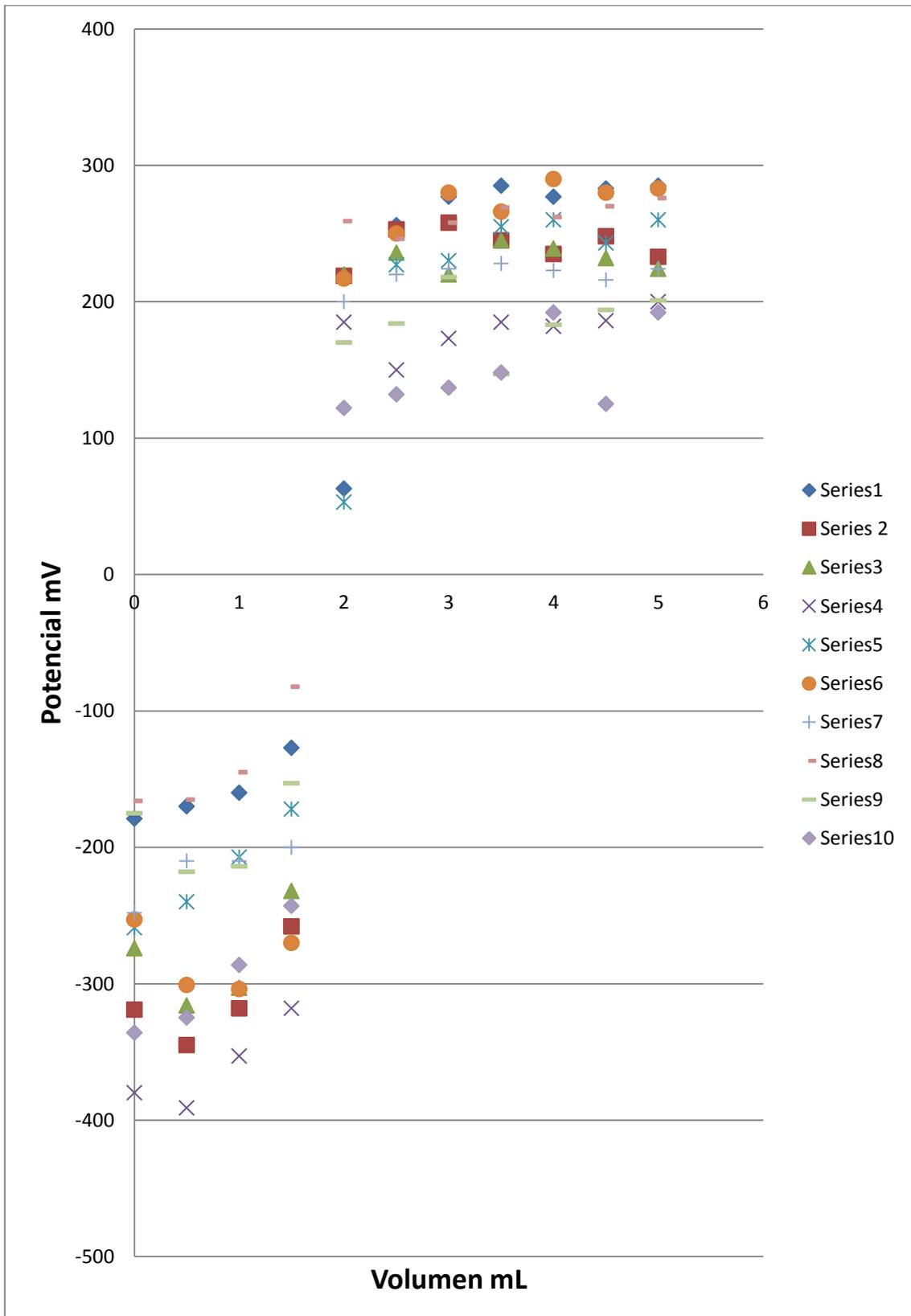
VOLUMEN (mL)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	POTENCIAL (mV)									
0	296	267	356	360	334	369	368	375	310	354
0.5	308	265	364,4	345	344	360	380	386,5	336	364
1	317,2	342	364	376	345,5	392	385	388	387	369
1.5	321,5	346,5	362	379	341	392	388,5	389	386	380
2	322,2	345,5	375	378	342	393,5	388	383	385	370
2.5	320	341	377	372	340	395	388,6	382,3	390	392
3	326	340	376,1	368,6	346	394,6	387,6	376,2	392	393
3.5	326,9	338	374,2	366	345,5	392,6	385	365	393	392
4	325,6	335	372	359,3	343	341	382,4	352	391	391
4.5	324,8	336	369	352	341,4	336	377,2	351	387	388
5	322,5	330	363	345,5	327	320	371	340	367	385
5.5	318	326,2	357	330	318	290	359	333,5	361	378
6	312	309	350,7	290	261	240	290	286	320	370
6.5	292	288	330	105	180	125	190	102	135	300
7	86	130	90	44	56	30	71	23	33	16
7.5	29	36,8	47	23	33	20	50,6	10	22,5	2,7
8	10	19	26	14,5	28	14	38,8	18	27,4	3,4
8.5	7,6	9,1	13,5	7,2	25	10	39,4	16,6	27,2	0
9	4,3	8,7	10,1	5,8	21,8	10	37,7	16	26	-3,5
9.5	2	6,3	8,4	1,1	20,5	9	35,7	14,7	24,2	-4,7

ANEXO III

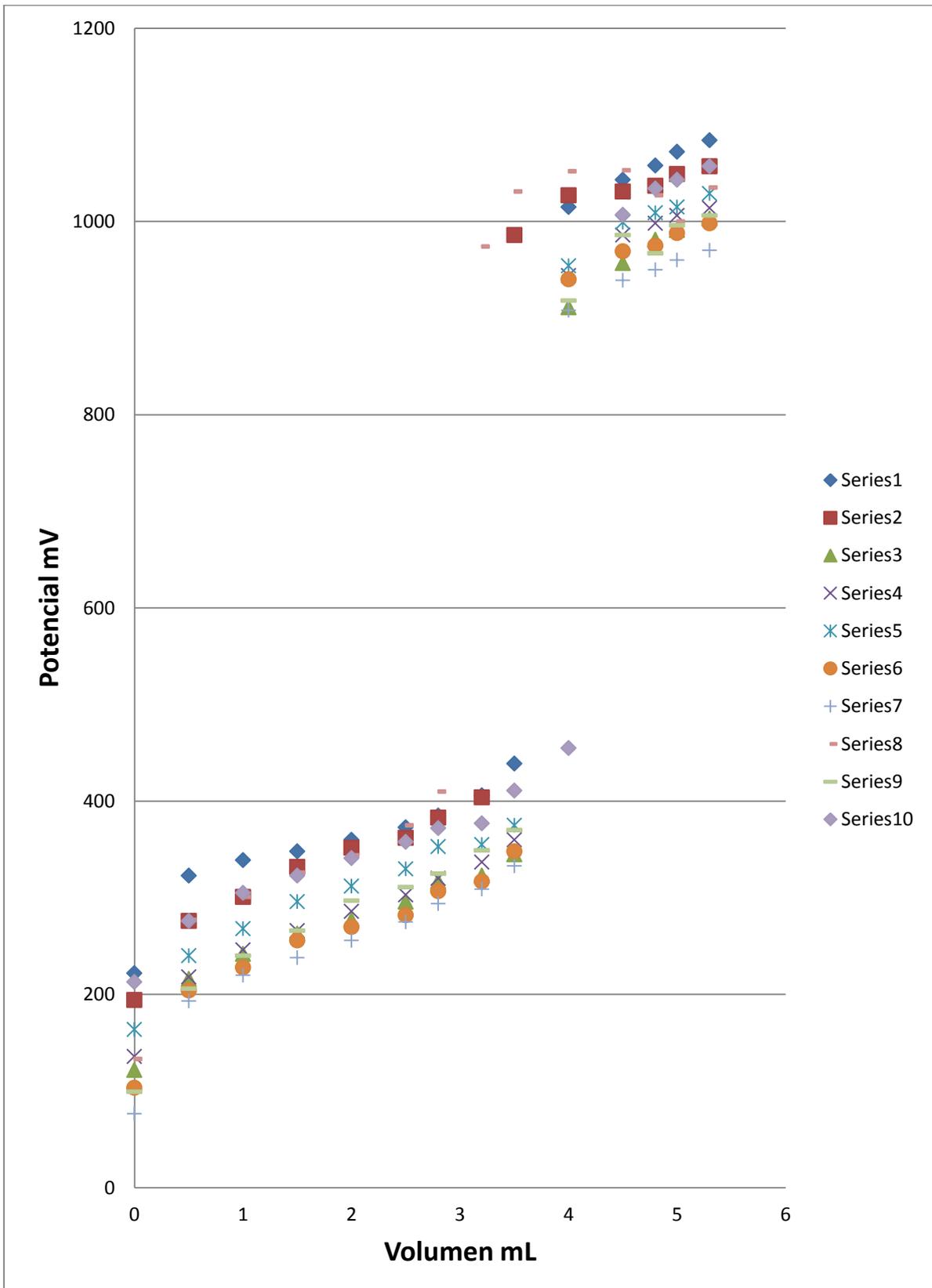
Comparación de las curvas obtenidas de las 10 valoraciones acido-base utilizando potenciómetro y electrodo comercial de platino



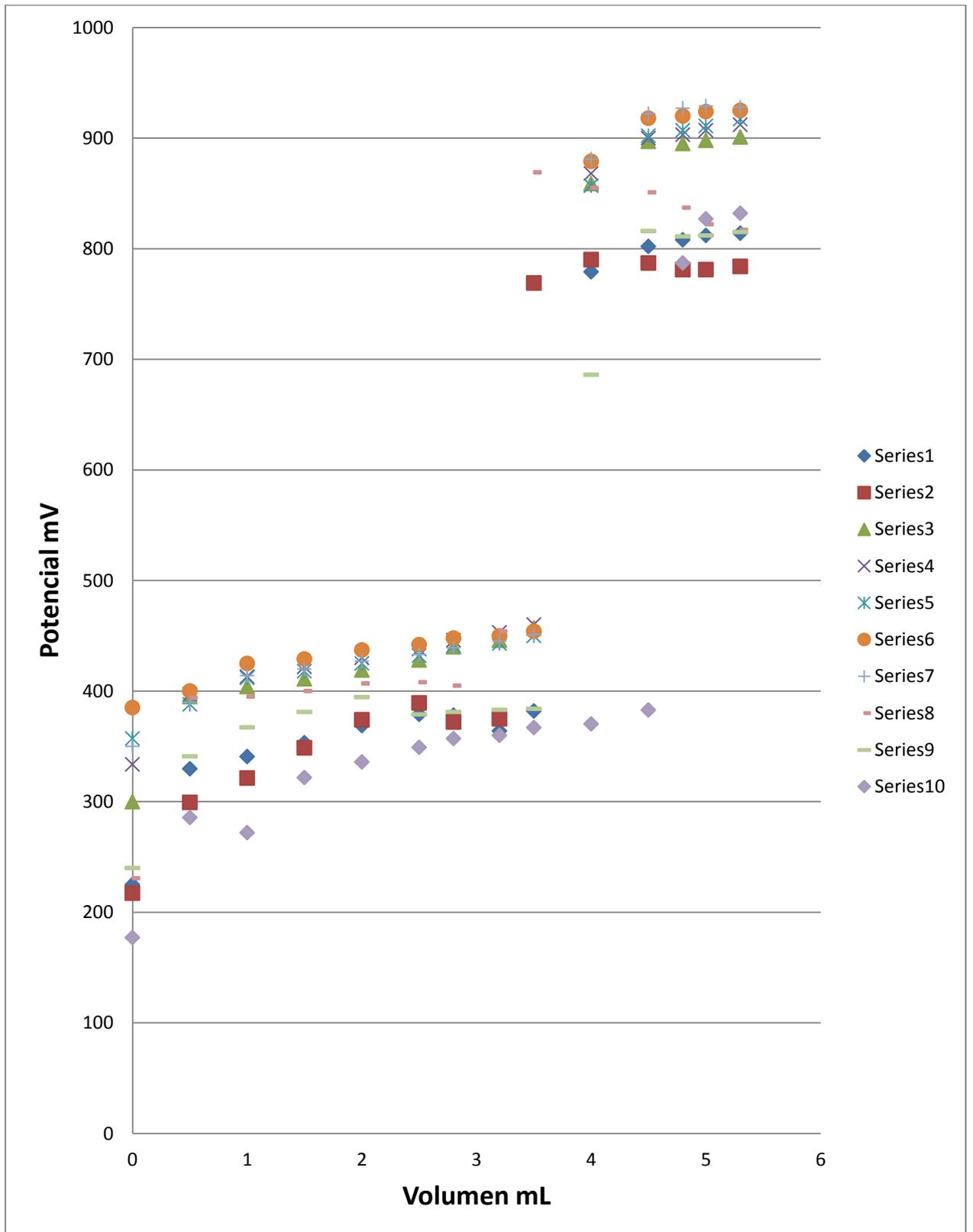
Comparación de las curvas obtenidas de las 10 valoraciones ácido-base utilizando multímetro y electrodo combinado POSAI-POSAI



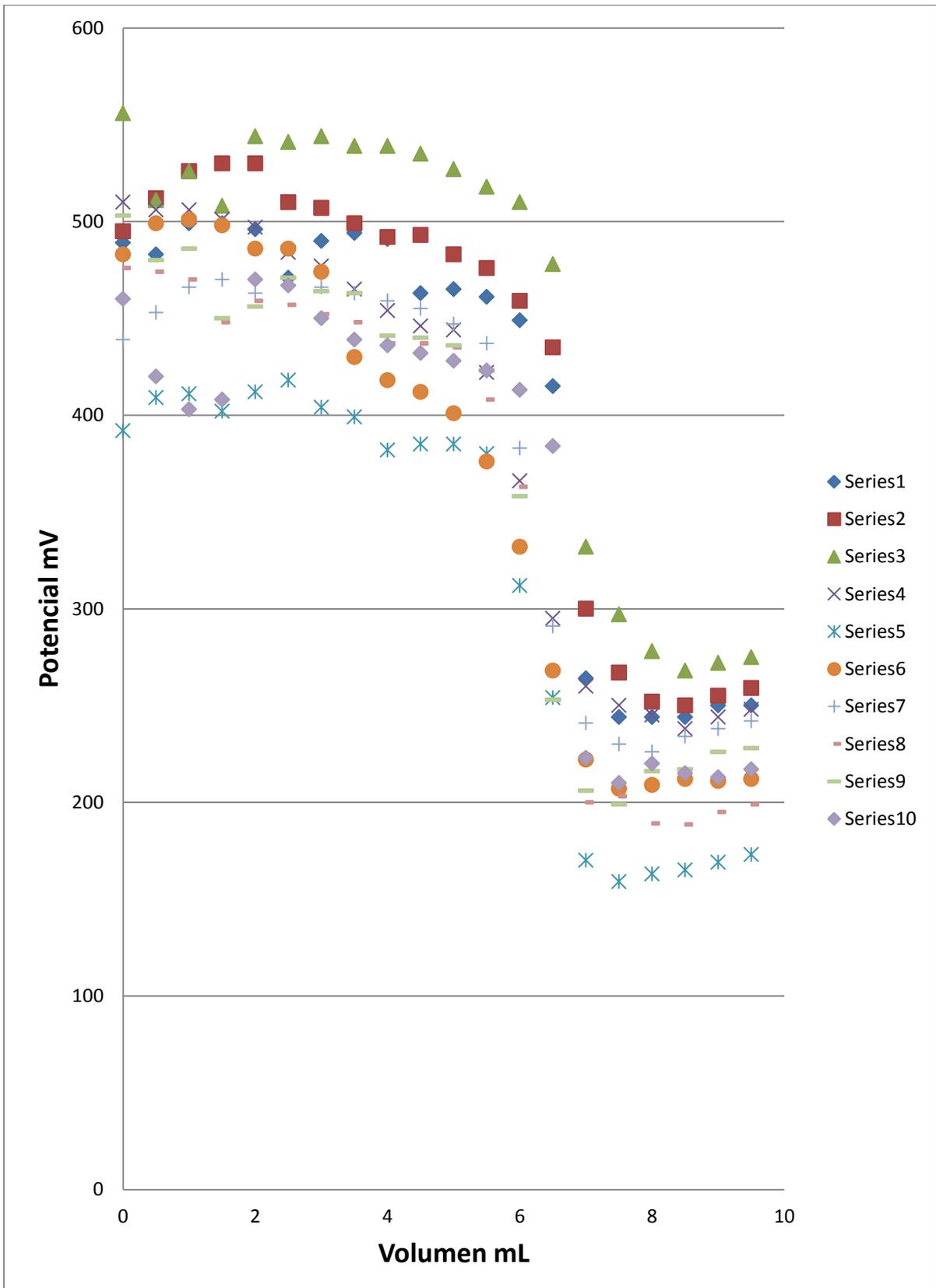
Comparación de las curvas obtenidas de las 10 valoraciones redox utilizando potenciómetro electrodo comercial de platino



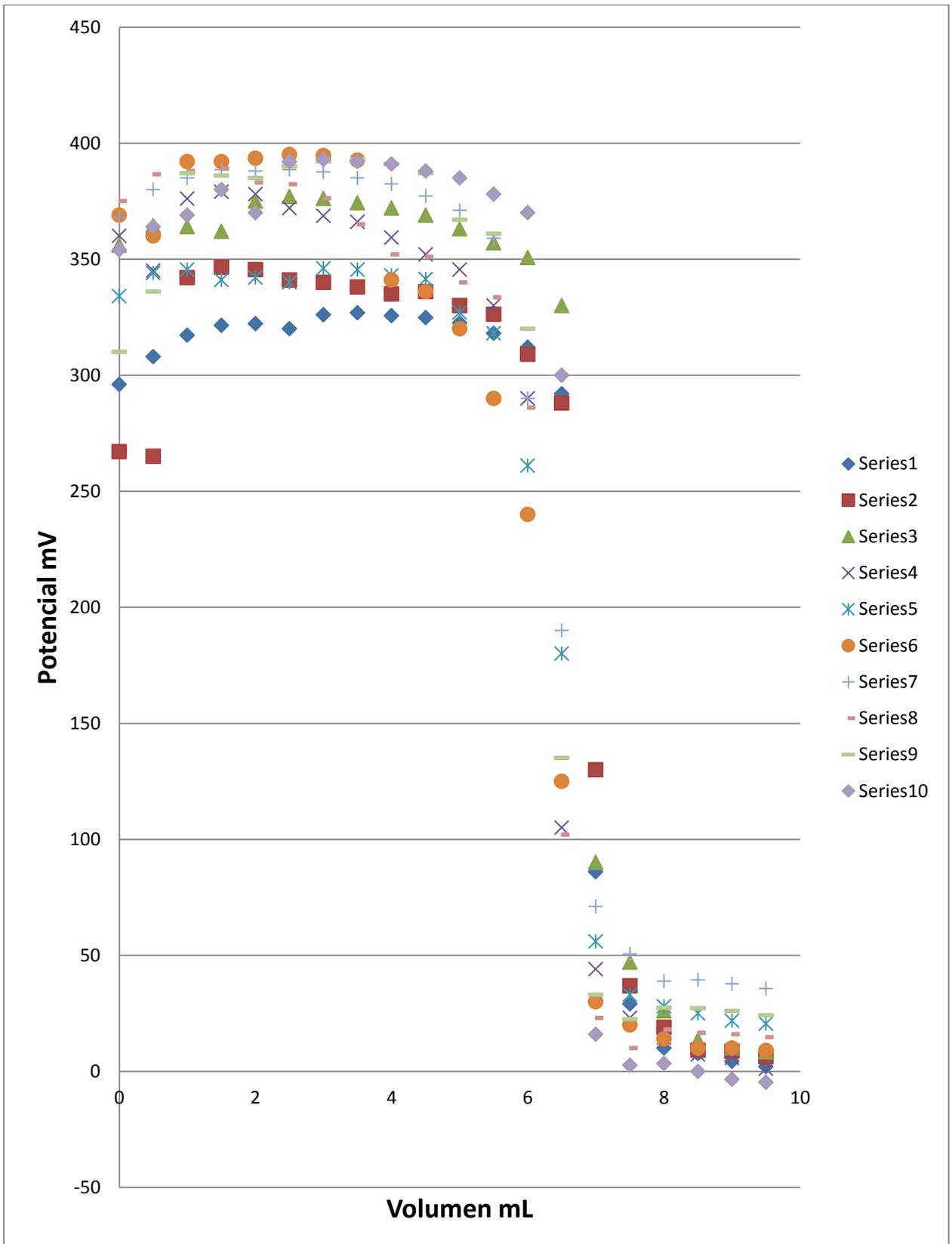
Comparación de las curvas obtenidas de las 10 valoraciones redox utilizando multímetro y electrodo combinado POSAI-POSAI



Comparación de las curvas obtenidas de las 10 valoraciones complejo utilizando potenciómetro electrodo comercial de platino



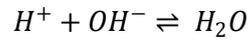
Comparación de las curvas obtenidas de las 10 valoraciones complejo utilizando
 multímetro y electrodo combinado POSAI-POSAI



ANEXO IV

CUANTITATIVIDAD DE LAS REACCIONES DE VALORACIÓN

Valoración Acido-Base

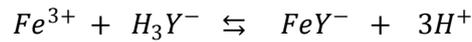


$$INI \quad 0.1 \quad 0.1$$

$$EQ \quad \varepsilon(0.1) \quad \varepsilon(0.1) \quad 1$$

$$10^{14} = \frac{1}{[\varepsilon(0.1)]^2}$$

Valoración Redox



$$INI \quad 10^{-2} \quad 10^{-2}$$

$$EQ \quad \varepsilon(10^{-2}) \quad \varepsilon(10^{-2}) \quad 10^{-2}(1 - \varepsilon) \quad CTE$$

$$Keq = (10^{25.1})(10^{-19.07})$$

$$Keq = (10^{18.81})$$

$$K^1 = \frac{10^{-2}(1 - \varepsilon)}{[\varepsilon(10^{-2})]^2}$$

$$K^1 = \frac{10^{18.81}}{(10^{-2.4})^3} = 10^{26.01}$$

$$10^{26.01} = \frac{10^{-2}(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^2(10^{-2})^2} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^2(10^{-2})}$$

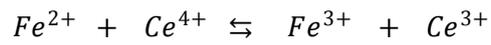
$$\varepsilon^2(10^{-2})[10^{26.01}] = 1 - \varepsilon$$

$$((10^{26.01})(\varepsilon^2))(10^{24.01}) = 1 - \varepsilon$$

$$10^{50.02}(\varepsilon)^2 = 1 - \varepsilon$$

$$10^{50.02}\varepsilon^2 + \varepsilon - 1 = 0$$

Valoración complejométrica



$$INI \quad 10^{-1} \quad 10^{-1}$$

$$EQ \quad \varepsilon(10^{-1}) \quad \varepsilon(10^{-1}) \quad 10^{-1}(1 - \varepsilon) \quad 10^{-1}(1 - \varepsilon)$$

$$Keq = 10^{\frac{1(1.7-0.7)}{0.06}} = 10^{15.5}$$

$$K^1 = \frac{[10^{-1}(1 - \varepsilon)]^2}{[\varepsilon(10^{-1})]^2}$$

$$10^{15.5} = \frac{(10^{-1})^2(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2(10^{-1})^2} = \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2}$$

$$\varepsilon^2(10^{15.5}) = (1 - \varepsilon)^2$$

$$= 1 + 2\varepsilon + \varepsilon^2$$

$$\varepsilon^2(10^{15.5} + 1) = 1 + 2\varepsilon$$

$$10^{15.55}\varepsilon^2 - 2\varepsilon - 1 = 0$$

ANEXO V

Tablas de valores de $v/\hat{\alpha}$ para el cálculo de t^* del estadístico de Student (Douglas 1996)

726 PROBABILIDAD Y ESTADÍSTICA PARA INGENIERÍA

Tabla 11 Puntos porcentuales de la distribución t

α	0.40	0.25	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.0025	0.001	0.0005
1	0.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636.62
2	0.289	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	23.526	31.598
3	0.277	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	0.271	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.267	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.265	0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.263	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8	0.262	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.261	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10 ⁹	0.260	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.260	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.259	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.259	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.258	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.258	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.258	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	0.257	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.257	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	0.257	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	0.257	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	0.257	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.256	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.256	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.256	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	0.256	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.256	0.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.256	0.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.256	0.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.256	0.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.256	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.255	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
60	0.254	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
120	0.254	0.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
∞	0.253	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291

Fuente: Esta tabla se adaptó de *Biometrika Tables for Statisticians*, Vol. 1, 3a. edición, 1966, con permiso de Biometrika Trustees.

BIBLIOGRAFÍA

1. Harris, C. Daniel. Análisis Químico Cuantitativo 3ª edición. Grupo Editorial Iberoamérica, México D.F. 1991.
2. Orozco D. Fernando. Análisis Químico Cuantitativo. 20ª edición. Editorial Porrúa, México D.F.
3. Skoog Donald A. Análisis instrumental Interamericana. México 1986.
4. Mauri Aucejo Adela; Llobat Estéllles María Jose Laboratorio de análisis instrumental Publicacions de la Universitat de València. España 2010.
5. Pérez Saavedra José de Jesús; Sonia Rincón Arce; Valencia Ahedo Yazmin Ultramicrovaloración potenciométrica de sulfato ferroso amoniacal con tres diferentes oxidantes Revista Educación Química Vol. 21 No.1, 70-77, 2010
6. Pérez Saavedra José de Jesús; Sonia Rincón Arce. Potenciometría de oxidoreducción a microescala en docencia. Tecnología en marcha vol. 24 No. 2, 44-52, 2011.
7. Rincón Arce Sonia; Pérez Saavedra José de Jesús. Potenciometría con volúmenes a nivel microescala en educación. Revista Educación Química. Vol. 14 No. 3, 148-151, 2003.
8. Torres Espinosa Esperanza; Castrellón Santa Anna Juan Pedro. Minimización del impacto ecológico empleando microescala en los laboratorios de enseñanza Química. Revista Educación Química, Vol. 11 No.2, 262-266, 2000
9. Ibañez J. G. La química en microescala en México: hacia una panorámica general. Revista Educación Química, Vol. 11 No. 1, 168-171, 2000
10. Penn John H. Microscale Chemistry in the USA Revista Educación Química Vol. 10 No. 2, 256-259, 1999.
11. Mayo D. W.; Pike; R. M. and Butchers Microscale Organic Laboratory John Wiley and Sons. New York, 1986.
12. Pike Ronald M.; Szafran Zvi; Singh Mono M.; Mayo Dana W. A major revolution in the chemistry laboratory Revista Educación Química Vol. 10 No. 2, 102-106, 1998.
13. Berry David E. ¿Microescala o reducción de escala? Perspectivas en química inorgánica. Revista Educación Química Vol. 11 No.2, 256-259, 1997
14. Escamilla Calderón Fátima; Lara Zamora Cesar Alberto Ultramicrovaloraciones potenciométricas que involucran al ion plata. Tesis UNAM-FESC, México 2010.
15. Hernández Cruz César Valoraciones potenciométricas utilizando el sistema Vernier Labpro. Tesis UNAM- FESC, México 2010.
16. Escudero Espinosa Mariel Alejandra Valoración de halogenuros utilizando un multímetro como sistema indicador de fin de valoración. Tesis UNAM-FESC, México 2012.
17. <http://es.wikipedia.org/wiki/Multimetro> consultado el 29 de abril del 2013 a las 11:14 pm