



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“INFLUENCIA DE LA SALINIDAD, Y OTRAS PERTURBACIONES QUÍMICAS, DURANTE LA DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE ACIDEZ EN MUESTRAS MARINAS REALES Y SIMULADAS EMPLEANDO UN ELECTRODO COMBINADO DE VIDRIO”.

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

RICARDO GALDINO MARTÍNEZ PÉREZ

DR. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE PROFESOR: Baeza Reyes José Alejandro
VOCAL PROFESOR: García Mendoza Arturo de Jesús
SECRETARIO PROFESOR: Domínguez Romero Allan Noé
SUPLENTE 1 PROFESOR: Padilla Gómez Zurisadai
SUPLENTE 2 PROFESOR: Rojo Portillo Tania

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio Anexo 3E/F, 3^{er} Piso, Edificio A, Facultad de Química, UNAM.

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE210921.
Con agradecimiento a la Dra. María Gabriela Vargas Martínez.

ASESOR DEL TEMA:

DR. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

SUSTENTANTE:

RICARDO GALDINO MARTÍNEZ PÉREZ

Índice.

Índice.....	II
Prólogo.....	IV
Mapa Mental.....	V
Símbolos, abreviaturas y acrónimos.....	VI
Lista de figuras.....	VII
Lista de tablas.....	IX
Agradecimientos.....	XIII
Resumen.....	1
Abstract.....	1
Introducción.....	2
Contribución del proyecto.....	4
Objetivos.....	4
<i>Objetivo General.</i>	4
<i>Objetivos particulares.</i>	4
Hipótesis.....	5
CAPÍTULO 1. Fundamentos de electroquímica analítica.....	6
1.1. Química en disolución.....	7
1.2. Química analítica.....	8
1.3. Química electroanalítica.....	9
1.4. Potenciometría.....	9
1.4.1. Electrodo líquido – líquido.....	10
1.4.2. Electrodo metal – líquido.....	12
1.4.3. Electrodo membrana – líquido.....	12
1.5. Ecuación de Nikolsky.....	13
1.5.1. Electrodo de iones selectivos a H ⁺	14
1.6. Electrodo combinado de vidrio.....	14
1.7. Coeficientes de selectividad potenciometría.....	15
1.7.1. Métodos de disolución mixta.....	16
1.7.2. Métodos de disolución separados.....	17
CAPÍTULO 2. Área del problema: Agua de mar.....	18
2.1. El agua de mar.....	19
2.2. Principales componentes del agua de mar.....	21
2.2.1. Balanceo geoquímico de los elementos.....	22
2.3. El sistema de carbonatos.....	23
2.3.1. Acidificación de los océanos.....	24

CAPÍTULO 3. Parte Experimental.	25
3.1. Disolventes y reactivos empleados.	26
3.2. Infraestructura.	26
3.3. Metodología.	28
3.3.1. Concentraciones nominales de las disoluciones.....	28
3.3.2. Concentraciones experimentales de las disoluciones.....	30
3.3.3. Pasos del proyecto.	32
3.4. Montaje experimental.	33
CAPÍTULO 4. Propuesta, resultados y discusión.	34
4.1. Estudio teórico de la problemática que se presenta.....	35
4.1.1. Alternativas de solución.	35
4.1.2. Propuesta de solución.....	35
4.1.3. Descripción para distintos sistemas de estudio mediante diagramas logarítmicos con transición de estados.....	36
4.1.4. Nuestra propuesta.	39
4.2. Descripción de los procesos de titulación.....	39
4.3. Modelos de cálculo.	41
4.3.1. Primera y segunda razón de cambio.	41
4.3.2. Función Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$	42
4.3.3. Función no lineal.	44
4.4. Resultados.....	46
4.4.1. Resultados Electrodo Scholar Corning 420®.	46
4.4.2. Resultados Electrodo Hamilton.	62
4.5. Discusión de resultados.	79
CAPÍTULO 5. Conclusiones y expectativas.	85
5.1. Conclusiones.	86
5.2. Expectativas.	87
Referencias.....	88
Anexos.....	89
Anexo A.....	89
Anexo B.....	92
Anexo C.....	100
Anexo D.....	108
Anexo E.....	115
Anexo F.....	117
Anexo G.....	122

Prólogo.

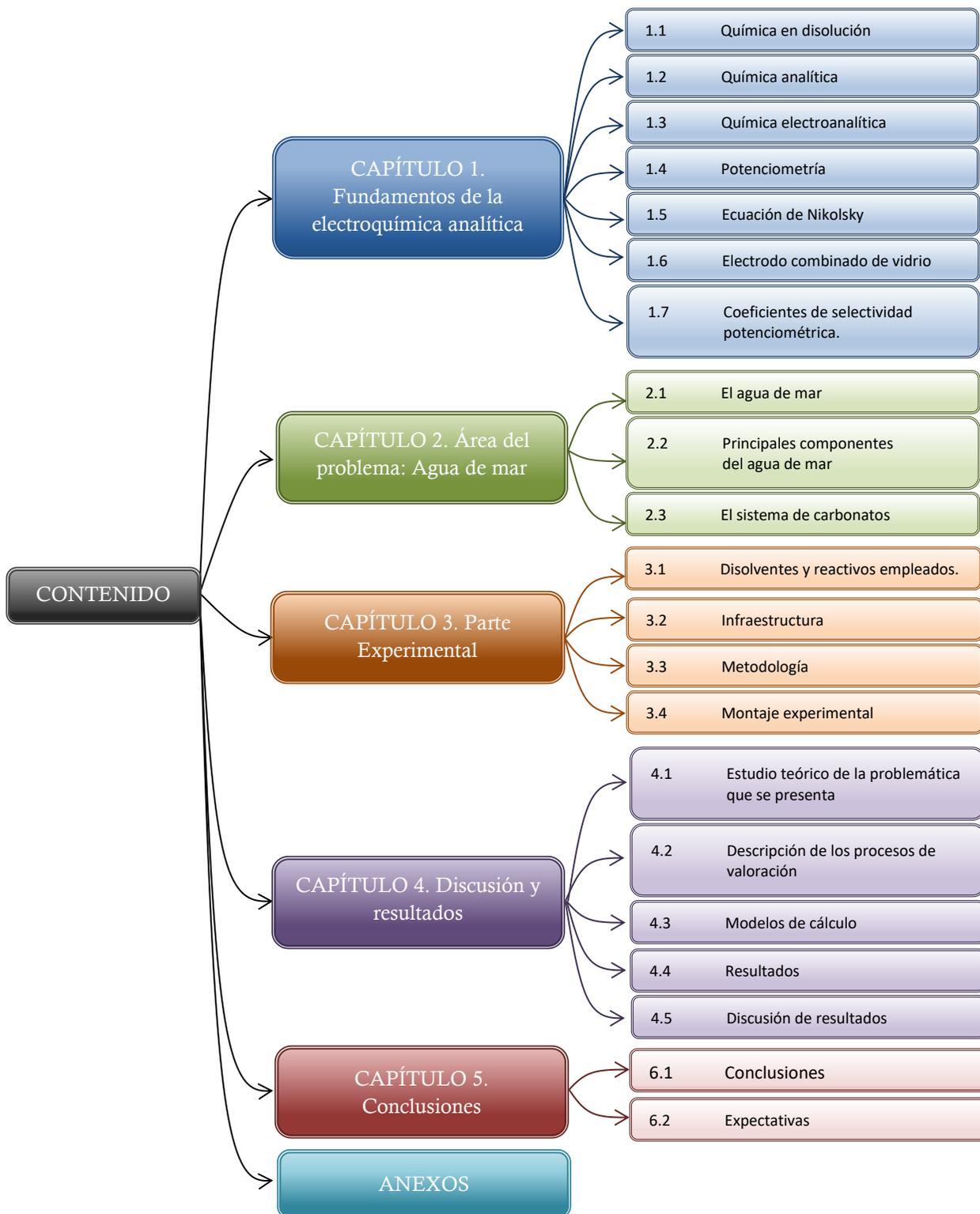
En la vida cotidiana de inicios del siglo XXI se suelen usar tantas aplicaciones y de tan variadas disciplinas que en algún punto involucran las Ciencias Químicas que resulta difícil delimitar algunos de los conocimientos que se pueden asociar directamente unas de otras disciplinas. Aún así, es evidente que la Química, en algún punto, se logra asociar con ellas.

La Química, como disciplina científica, conlleva el estudio de la estructura de la materia y de los cambios que se producen en ésta. Estudia tanto la composición como la manera en la que se llevan a cabo sus transformaciones en los procesos naturales o en los artificiales; como los experimentos llevados a cabo en los laboratorios.

La formación que se desarrolla durante el estudio de una licenciatura de "ciencia exacta" conlleva el adquirir conocimientos y habilidades que permitan llegar a ver a la vida desde una perspectiva más analítica, tanto para la naturaleza como a los seres vivos que nos rodean, nos conduce a buscar comprender cómo funciona el mundo. Nos permite realizar investigaciones científicas, las cuales en algún punto de su desarrollo conllevan grandes progresos en la sociedad, en ámbitos de la salud, la alimentación, la informática e innovaciones industriales, que en su mayoría facilitan nuestra vida y su uso recae frecuentemente en la cotidianidad. La importancia de la ciencia en la sociedad, poco a poco, se ha hecho notar; en tantos campos de aplicación y tan distintos entre sí, que resulta difícil el imaginar un desarrollo tecnológico sin un previo conocimiento científico que avale aquello en lo que se ha innovado.

Concluyendo y enfocandonos desde un punto de vista ambientalista, el estudio de la Química no sólo nos ayuda en la resolución de los problemas cotidianos del día a día que afrontamos, también puede ser enfocada en la resolución de problemas ambientales, como la acidificación marina (tema de estudio en este trabajo escrito). Estas resoluciones resultan ser un menester buscando, en bien de la humanidad, mejorar el presente y buscar un futuro alentador para la sociedad, procurando evitar problemas ambientales que, si no se comienza a realizar el enfoque apropiado en su resolución, nos puede conducir a un futuro desesperanzador y con varios problemas ambientales generados por toda una compleja conexión de ecosistemas, equilibrios y ciclos naturales, los cuales se ven afectados por las actividades humanas desmesuradas.

Mapa Mental.



Símbolos, abreviaturas y acrónimos.

En el presente trabajo se emplearon las unidades del Sistema Internacional de Unidades, SI, para referirse a las distintas magnitudes.

Símbolo	Significado	Unidades
α_i	Coeficiente de especiación homogéneo para la i -ésima especie	Adimensional
$\bar{\alpha}_i$	Coeficiente de especiación heterogéneo para la i -ésima especie	Adimensional
\mathcal{A}_i	Actividad de la especie i en el agua como disolvente	$mol L^{-1}$
a	Ordenada de origen de una regresión lineal	Dependiendo de la ecuación de la recta
b	Pendiente de una regresión lineal	Dependiendo de la ecuación de la recta
C_i	Concentración analítica de la i -ésima especie en disolución	$mol L^{-1}$
I	Fuerza iónica del medio de reacción	$mol L^{-1}$
$[i]$	Concentración molar efectiva de la especie química i en la fase acuosa	$mol L^{-1}$
$\{i\}$	Número de mol de la especie química i (que no se encuentra en la fase acuosa) sobre el volumen de la fase acuosa.	$mol L^{-1}$
K°	Constante termodinámica de equilibrio	Adimensional
$k_{A,B}^{pot}$	Coeficiente de selectividad potenciométrico	Adimensional
$\log[CO_2]$	Logaritmo de la concentración molar efectiva de la especie $[CO_2]$ disuelta en la fase acuosa	Adimensional
$+\log[i]$	Logaritmo de la concentración molar efectiva de la especie i	Adimensional
N	Número de repeticiones para cada ensayo	Adimensional
pCO_2	Es la presión parcial de este gas en atm sobre el sistema, lo cual indica que es meramente heterogéneo.	ppm o atm
q	Cuantitatividad de la reacción química.	Adimensional
r^2	Coeficiente de determinación para ajustes no lineales.	Dependiendo de la ecuación de la recta
R^2	Coeficiente de determinación para ajustes lineales.	Dependiendo de la ecuación de la recta
T	Temperatura.	$^\circ C$
v	Volumen.	mL
v_0	Volumen inicial.	mL
v_{pf}	Volumen de punto final.	mL
Z_i	Carga del i -ésimo ión en cuestión.	Adimensional

Acrónimo	Significado en inglés	Significado en español
FIM	Fixed Interference Method	Método de interferencia fija
FPM	Fixed Primary Method	Método de iones primarios fijos
ISE	Ion Selective Electrodes	Electrodo de ión selectivo
TSM	Two Solution Method	Método de dos disoluciones

Abreviatura	Significado en español
%SRD	Desviación residual estándar
a.p.e.	Antes del punto de equivalencia
CV	Coeficiente de variación
d.p.e.	Después del punto de equivalencia
p.e.	Punto de equivalencia
v.p.p.	Vaso para precipitados

Lista de figuras.

CAPÍTULO 1. Fundamento de electroquímica analítica.

Figura 1. 1. Arreglo básico para un ISE con monitoreo potenciométrico (Esquema de creación propia) 10
 Figura 1. 2. Interacción soluto-disolvente: Proceso que ocurre al adicionar la especie *i* a la disolución acuosa (Esquema de creación propia, inspirado de (Baeza & García, Principios de electroquímica analítica, 2011))..... 11
 Figura 1. 3. Electrodo formado por la interfase disolución orgánica-disolución acuosa (Esquema de creación propia, inspirado de (Baeza & García, Principios de electroquímica analítica, 2011)). 11
 Figura 1. 4. Electrodo formado al ponerse en contacto un metal con la disolución acuosa (Esquema de creación propia, inspirado de (Baeza & García, Principios de electroquímica analítica, 2011)). 12
 Figura 1. 5. Electrodo formado por la membrana semipermeable en disolución acuosa de la especie *i* (Esquema de creación propia, inspirado de (Baeza & García, Principios de electroquímica analítica, 2011)). 13
 Figura 1. 6. Esquema de las principales partes que conforman un electrodo combinado de vidrio (Esquema de creación propia). 15
 Figura 1. 7. Ejemplo de la determinación de los coeficientes de selectividad mediante una curva de calibración para un sensor de Na⁺ obtenido mediante la variación de la concentración de NaCl en ausencia de iones interferentes y sus curvas de interferencia obtenidas para K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺. (Obtenido de: Zhang, Jie & Harris, Alexander & Cattrall, Robert & Bond, Alan. (2010). Voltammetric Ion-Selective Electrodes for the Selective Determination of Cations and Anions. Analytical chemistry. 82. 1624-33). 16

CAPÍTULO 2. Area del problema: Agua de mar.

Figura 2. 1. Estructura del fondo marino (Esquema de creación propia, inspirado de (Millero, 2016))..... 19
 Figura 2. 2. Tipos de sedimentos oceánicos (Esquema de creación propia, inspirado de (Millero, 2016))..... 20
 Figura 2. 3. Clasificación de los elementos conocidos que conforman los cuerpos oceánicos bajo alguna forma de especiación química (Esquema de creación propia, inspirado de (Millero, 2016)). 22

CAPÍTULO 3. Parte experimental.

Figura 3. 1. a) Balanza analítica E. METTLER ZURICH® Type H5, No. 106220. b) Matraz volumétrico de 1000.0 mL 27
 Figura 3. 2. a) Pipeta Accumax PRO® (100-1000)µL, b) Pipeta Accumax PRO® (10-100)µL, c) Celdas de vidrio empleadas para contener el volumen de los procesos de valoración. 27
 Figura 3. 3. Pipeta volumétrica 5.0 mL pyrex 27
 Figura 3. 4. Equipo empleado para la realización de la primera parte experimental. a) Electrodo Corning® empleado y su recipiente contenedor. b) Potenciómetro Scholar 425® 28
 Figura 3. 5. Equipo empleado para la realización de la segunda parte experimental. a) Electrodo Hamilton Bonaduz AG® . b) Potenciómetro Oakton pH Acorn® 28
 Figura 3. 6. Esquema operatorio de las valoraciones volumétricas para las disoluciones amortiguadoras. 29
 Figura 3. 7. Celda de trabajo montada para llevar a cabo los procesos de valoración. 33

CAPÍTULO 4. Propuesta, resultados y discusión.

Figura 4. 1. Esquema de reacción para el sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂ (ac))..... 37
 Figura 4. 2. Diagrama de abundancia relativa (a) y diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (b) para el sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂ (ac))..... 37
 Figura 4. 3. Esquema de reacción para el sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂ (ac)|CaCO₃ (s))..... 38
 Figura 4. 4. Diagrama de abundancia relativa (a) y diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (b) para el sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂ (ac)|CaCO₃ (s))..... 38
 Figura 4. 5. Esquema de reacción para el sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂ (ac) | CaCO₃ (s) | Ca(OH)₂ (s)). 38
 Figura 4. 6. Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (a) y diagrama de abundancia relativa (b) para las especies del sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂ (ac) | CaCO₃ (s) | Ca(OH)₂ (s)). 39

Figura 4. 7. Hoja de cálculo obtenida típicamente para el tratamiento mediante el método de la 1^{ra} y de la 2^{da} razón de cambio.41

Figura 4. 8. Electrodo Scholar Corning 420. Registro típico para la curva de titulación de una alícuota de la disolución de KHBf realizando adiciones de la disolución de NaOH, pH vs V agregado.46

Figura 4. 9. Electrodo Scholar Corning 420. Titulación de una alícuota de la disolución KHBf realizando adiciones de la disolución de NaOH: a) Primera razón de cambio. b) Segunda razón de cambio. c) Funciones Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). d) Función no lineal, F(v).48

Figura 4. 10. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución de HNO₃ realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).50

Figura 4. 11. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de acetatos (CH₃COOH/CH₃COO⁻) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).52

Figura 4. 12. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de acetatos (CH₃COOH/CH₃COO⁻) realizando adiciones de la disolución de HNO₃. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).53

Figura 4. 13. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de fosfatos (H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).54

Figura 4. 14. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de fosfatos (H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻) realizando adiciones de la disolución de HNO₃. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).57

Figura 4. 15. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de boratos (H₃BO₃ / B(OH)₄⁻) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).59

Figura 4. 16. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de boratos (H₃BO₃ / B(OH)₄⁻) realizando adiciones de la disolución de HNO₃. a) Curva de valoración. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).61

Figura 4. 17. Gráficos de ΔE vs. Tiempo (s) para las disoluciones amortiguadoras. De izquierda a derecha se muestra el gráfico para la disolución de acetatos, la disolución de fosfatos y la disolución de boratos.62

Figura 4. 18. Diagrama de ΔE vs. pH. Recta teórica (verde) y recta con valores de pH corregidos (rojo).63

Figura 4. 19. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución de KHBf realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).65

Figura 4. 20. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución de HNO₃ realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).67

Figura 4. 21. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de acetatos (CH₃COOH/CH₃COO⁻) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).69

Figura 4. 22. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de acetatos (CH₃COOH/CH₃COO⁻) realizando adiciones de la disolución de HNO₃. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).70

Figura 4. 23. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de fosfatos (H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).73

Figura 4. 24. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de fosfatos (H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻) realizando adiciones de la disolución de HNO₃. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).75

Figura 4. 25. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de boratos (H₃BO₃ / B(OH)₄⁻) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).77

Figura 4. 26. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de boratos (H₃BO₃ / B(OH)₄⁻) realizando adiciones de la disolución de HNO₃. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).79

Figura 4. 27. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica K^o, HBF⁻|H y las constantes Kap HBF⁻|H obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.82

Figura 4. 28. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica K^o, Bf2⁻|H y las constantes Kap Bf2⁻|H obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.82

Figura 4. 29. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica K^o, Ac0⁻|H y las constantes Kap Ac0⁻|H obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.83

Figura 4. 30. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica K^o, H2P04⁻|H y las constantes Kap H2P04⁻|H obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.83

Figura 4. 31. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica K^o, HP04⁻|H y las constantes Kap HP04⁻|H obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.83

Figura 4. 32. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica K^o, P043⁻|H y las constantes Kap P043⁻|H obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.84

Figura 4. 33. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica K^o, B0H4⁻|H y las constantes Kap B0H4⁻|H obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.84

ANEXO B.

Figura B. 1. Reacción operativa para la valoración de la disolución KHBf empleando la disolución de NaOH.92
 Figura B. 2. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para llevar a cabo la valoración de la disolución de KHBf empleando NaOH como valorante.93
 Figura B. 3. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para la preparación de la disolución de NaOH.94
 Figura B. 4. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para la preparación de la disolución de HNO₃.95
 Figura B. 5. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para la preparación de la disolución amortiguadora de acetatos.96
 Figura B. 6. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para la preparación de la disolución amortiguadora de fosfatos.98
 Figura B. 7. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para la preparación de la disolución amortiguadora de boratos.99

ANEXO C.

Figura C. 1. Esquema de reacción para el sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂(ac)). 100
 Figura C. 2. Diagrama de abundancia relativa (arriba) y diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (abajo) para las especies del sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂(ac)). 102
 Figura C. 3. Esquema de reacción para el sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂(ac)|CaCO₃(s)). 103
 Figura C. 4. Diagrama de abundancia relativa (arriba) y diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (abajo) para las especies del sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂(ac)|CaCO₃(s)). 104
 Figura C. 5. Esquema de reacción para el sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂(ac)|CaCO₃(s)|Ca(OH)₂(s)). 105
 Figura C. 6. Diagrama de abundancia relativa (arriba) y diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (abajo) para las especies del sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO₂(ac)|CaCO₃(s)|Ca(OH)₂(s)). 107

ANEXO F.

Figura F. 1. Proceso de valoración para la disolución de KHBf empleando la disolución de NaOH como valorante (Esquema de creación propia). 117
 Figura F. 2. Proceso de valoración para la disolución de HNO₃ empleando la disolución de NaOH como valorante (Esquema de creación propia). 118
 Figura F. 3. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de acetatos empleando la disolución de NaOH como valorante (Esquema de creación propia). 118
 Figura F. 4. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de acetatos empleando la disolución de HNO₃ como valorante (Esquema de creación propia). 119
 Figura F. 5. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de fosfatos empleando la disolución de NaOH como valorante (Esquema de creación propia). 120
 Figura F. 6. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de fosfatos empleando la disolución de HNO₃ como valorante (Esquema de creación propia). 120
 Figura F. 7. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de boratos empleando la disolución de NaOH como valorante (Esquema de creación propia). 121
 Figura F. 8. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de boratos empleando la disolución de HNO₃ como valorante (Esquema de creación propia). 122

ANEXO G.

Figura G. 1. Formato de las hojas de cálculo para la función no lineal. 122
 Figura G. 2. Ecuación empleada para el Promedio FIT. 123
 Figura G. 3. Ecuación empleada para los grados de libertad. 123
 Figura G. 4. Ecuación empleada para la desviación estándar sobre v. 123
 Figura G. 5. Ecuación empleada para el R². 124
 Figura G. 6. Ecuación empleada para valor crítico. 124
 Figura G. 7. Ecuación empleada para intervalo. 124

Lista de tablas.

CAPÍTULO 3. Parte experimental.

Tabla 3. 1. Valores nominales para las disoluciones amortiguadoras.29

CAPÍTULO 4. Propuesta, resultados y discusión.

Tabla 4. 1. Reacciones químicas empleadas para la realización de los diagramas realizados.36
 Tabla 4. 2. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).47
 Tabla 4. 3. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para la primera razón de cambio de la titulación de disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.47
 Tabla 4. 4. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).47
 Tabla 4. 5. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.47
 Tabla 4. 6. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).47
 Tabla 4. 7. Electrodo Scholar Corning 420. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de KHBf empleando comotitulante la disolución de NaOH.48
 Tabla 4. 8. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.48
 Tabla 4. 9. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución de HNO₃ empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).49

Tabla 4. 90. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).....72

Tabla 4. 91. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH.72

Tabla 4. 92. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH.72

Tabla 4. 93. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).73

Tabla 4. 94. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃.73

Tabla 4. 95. Electrodo Hamilton. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).73

Tabla 4. 96. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃.74

Tabla 4. 97. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).74

Tabla 4. 98. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃.74

Tabla 4. 99. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃.74

Tabla 4. 100. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).75

Tabla 4. 101. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.75

Tabla 4. 102. Electrodo Hamilton. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).76

Tabla 4. 103. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.76

Tabla 4. 104. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).76

Tabla 4. 105. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.76

Tabla 4. 106. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.77

Tabla 4. 107. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).77

Tabla 4. 108. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃.77

Tabla 4. 109. Electrodo Hamilton. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).78

Tabla 4. 110. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃.78

Tabla 4. 111. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).78

Tabla 4. 112. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃.78

Tabla 4. 113. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃.78

Tabla 4. 114. Control obtenido mediante el electrodo Corning.80

Tabla 4. 115. Control obtenido mediante el electrodo Hamilton.81

ANEXO C.

Tabla C. 1. Reacciones químicas y sus valores de logK_r empleados para llevar a cabo los diagramas de los tres sistemas mostrados. 100

Tabla C. 2. Equilibrio de reacción y su valor de logK_r para la reacción de formación de CO₂ (g). 101

ANEXO F.

Tabla F. 1. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de disolución de KHBf empleando como valorante la disolución de NaOH. 118

Tabla F. 2. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de disolución de HNO₃ empleando como valorante la disolución de NaOH. 118

Tabla F. 3. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como valorante la disolución de NaOH. 119

Tabla F. 4. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como valorante la disolución de HNO₃. 119

Tabla F. 5. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como valorante la disolución de NaOH. 120

Tabla F. 6. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como valorante la disolución de HNO₃. 121

Tabla F. 7. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de boratos empleando como valorante la disolución de NaOH. 121

Tabla F. 8. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de boratos empleando como valorante la disolución de HNO₃. 122

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la Facultad de Química, y a todos los profesores que me han guiado para cumplir este paso en mi formación académica y profesional.

A mi familia, a mis padres Ricardo y Norma, por su apoyo incondicional, por los valores, por la educación y cariño que me han brindado, por darme la fortaleza para cumplir las metas que me propongo en la vida, por su comprensión y cariño, los quiero y les agradezco enormemente; a mi hermano por los buenos tiempos que he pasado contigo.
A ustedes, mi familia, les dedico este logro.

A Elizabeth, por tu compañía y por formar parte de mi vida. Por tantos momentos felices que he compartido a tu lado, por escucharme, por tu comprensión y por todo el cariño. Te agradezco por todos los aportes que haces a mi vida día con día, eres mi inspiración y mi razón.

A mi tía Susana y mi tío Luís, por todo el apoyo que me han brindado para mi formación académica.

Al Dr. Arturo de Jesús por su confianza al llevar este proyecto a cabo, por sus enseñanzas, amistad y apoyo.

Al equipo de laboratorio, con especial agradecimiento al Dr. Alejandro y al Dr. Allan Noé por su amistad, por el apoyo y enseñanzas.

Agradecido y con admiración.

Ricardo Martínez Pérez.

Resumen.

En este proyecto se lleva cabo un estudio potenciométrico para evaluar el efecto de la salinidad, medida en términos de fuerza iónica impuesta primordialmente por la presencia de *NaCl* en muestras de agua marina, sobre la determinación del pH usando un electrodo combinado de vidrio de origen comercial.

Se presentan los resultados asociados a la preparación, control y caracterización de las disoluciones amortiguadoras que se emplearon para calibrar el electrodo combinado de vidrio para las condiciones de salinidad representativas de cuerpos marinos. Para el análisis de los datos potenciométricos, resultado de las valoraciones volumétricas para controlar las disoluciones amortiguadoras, se emplearon tres metodologías de cálculo basadas en métodos algebraicos (primera y segunda razón de cambio, $\Delta pH/\Delta v$ y $\Delta^2 pH/\Delta V^2$), en aproximaciones de linealización sobre equilibrios representativos (funciones de tipo Gunnar Gran) y en un método sin aproximaciones que emplea un ajuste polinomial de tipo no lineal y sin segmentación del balance de electroneutralidad particular para cada uno de los ensayos.

Los resultados obtenidos en este trabajo podrán emplearse en ensayos ulteriores para determinar los coeficientes de selectividad potenciométrica de interferencia, $k_{A,B}^{pot}$, para diversos iones a los que electrodo combinado de vidrio no es selectivo. De igual forma se podrá determinar la acidez de muestras de agua de mar simuladas usando la información recabada.

Abstract.

In this project, a potentiometric study is carried out to evaluate the effect of salinity, measured in terms of ionic strength imposed primarily by the presence of *NaCl* in seawater samples, on the determination of pH using a combined glass electrode of commercial origin.

Results associated with the preparation, control and characterization of the buffer solutions that were used to calibrate the combined glass electrode for salinity conditions representative of marine bodies are presented. For the analysis of the potentiometric data, obtained of the titrations to control the buffer solutions, three calculation methodologies based on algebraic methods were used (first and second rate of change, $\Delta pH/\Delta v$ and $\Delta^2 pH/\Delta V^2$), in linearization approximations on representative equilibria (Gunnar Gran type functions) and in a method without approximations that is solved via a non-linear fit without segmentation based on the polynomial of the particular electroneutrality balance for each of the tests.

The results obtained in this work may be used in subsequent tests to determine the potentiometric interference selectivity coefficients, $k_{A,B}^{pot}$, for various ions to which the combined glass electrode is not selective. This will improve the determination of the acidity of simulated seawater samples using the information collected.

Introducción.

Actualmente, la determinación del pH en disoluciones acuosas presenta una tarea importante en las prácticas de laboratorio, siendo el electrodo combinado de vidrio comúnmente utilizado para este propósito, debido a su alta selectividad, su gran estabilidad, y su amplio intervalo de valores de pH de trabajo. Sin embargo, los electrodos de vidrio convencionales presentan limitaciones, entre las cuales se encuentran la fragilidad del vidrio con la que está fabricado el elemento sensor, la dificultad para rediseñar su geometría, además de presentar un significativo error alcalino a altos valores de pH. El uso del electrodo de vidrio en la determinación directa de los niveles de acidez en matrices complejas produce fenómenos de histéresis en mediciones ulteriores. A pesar de estos breves, el electrodo combinado de vidrio se ha utilizado ampliamente para determinar el pH en diversos campos, como el científico, industrial, agrícola, ambiental y clínico, entre otros.

La calidad del resultado asociado a la determinación de los niveles de acidez es dependiente de las condiciones en las que se obtenga la propiedad eléctrica medida. Así, la combinación de un proceso de calibrado adecuado, disoluciones buffer controladas, un montaje experimental adecuado para realizar la calibración, el presentar un modelo matemático para la determinación de los niveles de acidez en disolución y la propagación de la incertidumbre de la medida mediante simplificaciones justificadas, llevaría a la obtención de un resultado con credibilidad y de mayor exactitud. Esto es primordial para la determinación de los niveles de acidez en cuerpos marinos porque una medida certera de esta propiedad permite tomar acciones correctivas y emitir alarmas ante una situación ambiental emergente, como lo es la acidificación de los cuerpos oceánicos.

La problemática que se presenta se debe a que teniendo en cuenta que un tercio del CO_2 antropogénico producido en los últimos 200 años ha sido absorbido por los océanos, existe un efecto directo del CO_2 en la química oceánica que puede afectar la biota marina. Hoy día estudios reportados se centran en organismos calcificantes marinos, como corales, moluscos, equinodermos y crustáceos, los cuales presentan las consecuencias de la reducción de iones de carbonato que son necesarios para la construcción de sus conchas y esqueletos en forma de carbonato de calcio, $CaCO_3(s)$. Sin embargo, se debe tener en cuenta que otros índices fisiológicos y bioquímicos parecen estar correlacionados con la capacidad de tolerancia ácido-base, incluida la supervivencia, el crecimiento, el desarrollo y el metabolismo de organismos marinos no calcificantes debido a bajos niveles del pCO_2 .

El generar un cambio gradual en la composición química de un cuerpo de agua, el cual posee un ambiente marino tan complejo como particular, conlleva el riesgo inminente de ocasionar afectaciones que originen grandes pérdidas ambientales y culturales, así como el afectar a la biota marina; su crecimiento, reproducción y los demás procesos fisiológicos generados por el paso de muchas generaciones debido a una presión de selección natural previa a la huella ecológica generada, principalmente desde la aparición de los procesos industriales, por los humanos.

El problema se encuentra a medida que el carbonato cálcico disuelto interacciona con los protones libres del agua de mar debido a la acidificación, el ión carbonato

deja de estar a disposición de los corales duros, moluscos y crustáceos que lo necesitan y utilizan para crear sus estructuras y sus conchas. Como consecuencia, principalmente estos organismos, se debilitan y corren el riesgo de desaparecer de su hábitat natural. Los efectos colaterales de no atender con una solución concisa al problema aumentan gradualmente conforme al tiempo, y el no hacerlo nos puede llevar a modificar la biodiversidad de hábitats o ecosistemas enteros generando, en algunos casos, un daño irreversible, alterando la biogeoquímica oceánica y resultando en pérdidas económicas y culturales para la zona turística, la población que habita el lugar y en mayores escalas al turismo del país.

Las alternativas de solución son varias, dependiendo de la variable que se desee determinar mediante técnicas electroquímicas. Por ejemplo, la determinación de los potenciales de reducción de oxidación (ORP) y el pH se lleva a cabo mediante potenciometría (medición de una diferencia de potencial); para el oxígeno disuelto (OD) se puede recurrir a la amperometría (medición de una corriente); para la determinación de los metales traza y la especiación dentro de una muestra se suele emplear voltamperometría (medición de corrientes en un intervalo de potenciales); mientras que para conocer la conductividad y, por lo tanto, la salinidad se pueden idear protocolos de experimentación por espectroscopía de impedimetría electroquímica (medición de una impedancia eléctrica en función de la frecuencia). También existen reportadas metodologías para la determinación del pH mediante espectroscopía UV-Vis a partir de procesos químicos al equilibrio.

Para la determinación de la acidez en muestras marinas mediante la técnica de potenciometría, primeramente, se procedería a determinar los coeficientes de selectividad potenciométrica, $k_{A,B}^{pot}$, para lo que existen diferentes métodos. Estos coeficientes de selectividad potenciométrica se expresan según la ecuación de Nikolsky – Eisenman, que presupone una respuesta nernstiana tanto para el ion primario como para el ion interferente. Notablemente, la ecuación de Nikolsky – Eisenman no describe correctamente las respuestas en el intervalo de actividad en el que los iones primarios e interferentes de una carga diferente contribuyen significativamente al potencial.

Nuestra propuesta de solución consta de la determinación potenciométrica de los niveles de acidez en las disoluciones amortiguadoras mediante una serie de valoraciones volumétricas con sus respectivo tratamiento de datos, vía tres modelos de cálculo que son, (1) la primera y segunda razón de cambio, $\Delta pH/\Delta v$ y $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ respectivamente; (2) mediante una serie de funciones particulares tipo Gunnar Gran para antes y después del 100% de la operación analítica en cuestión, $G(v)$ y $H(v)$ respectivamente; y (3) mediante un ajuste no lineal con un polinomio sin segmentación basado en el balance de electroneutralidad de cada una de las operaciones analíticas llevadas a cabo. Las valoraciones volumétricas se llevaron a cabo por quintuplicado en las disoluciones amortiguadoras de hidróxido de sodio, ácido nítrico, buffer de acetatos, buffer de fosfatos y buffer de boratos.

Con los resultados podría llevarse a cabo un estudio ulterior para determinar los coeficientes de selectividad potenciométrica de interferencia, $k_{A,B}^{pot}$, para diversos iones a los que electrodo combinado de vidrio es selectivo. Si bien, este tema es

parte activa del proyecto, éste se limita a los procesos del calibrado genérico que pueden ser reproducidos en cualquier laboratorio, independientemente de la procedencia del electrodo combinado de vidrio empleado.

Este trabajo de tesis se llevó a cabo de manera experimental en el marco del pico agudo de contagios provocados por el SARS-CoV2 y su enfermedad, la COVID 19. Esta situación nos obligó a modificar el objetivo central de la tesis y varios de los experimentos fueron realizados en tu casa, trasladando equipos del laboratorio de la Facultad de Química y reactivos en calidad de préstamo y con un conocimiento previo y suficiente de la toxicidad y manejo de sustancias químicas, así como de sus residuos. El objetivo de esta medida consistió en minimizar la movilización durante el periodo de la pandemia en el que no existía vacuna ni tratamiento claro ante esta afección mundial.

Contribución del proyecto.

La determinación de los niveles de acidez en cuerpos de agua marinos, asegurando una medida certera y con credibilidad, es primordial debido a que permite tomar acciones correctivas y emitir alarmas ante una situación ambiental emergente, como lo es el tema de la acidificación marina.

En este proyecto se pretende generar una metodología de calibrado que considere el efecto de una matriz marina, emulando los valores de la fuerza iónica en las disoluciones amortiguadoras de calibrado, para un electrodo combinado de vidrio (Hamilton Bonaduz AG®, Via Crusch 8, modelo: CH-7402 Bonaduz, Switzerland) facilitando la determinación de los niveles de acidez en un cuerpo marino mediante la técnica de potenciometría. Se pretende disminuir la demora de tiempo en el calibrado, reducir los costos en la toma de muestra, así como el traslado y diversos cuidados requeridos para la determinación de la acidez, obteniendo una respuesta considerablemente aceptable.

Objetivos.

Objetivo General.

Generar un protocolo de calibrado para el electrodo combinado de vidrio que considere el efecto de la salinidad del medio y que eventualmente permita evaluar la acidez en muestras marinas provenientes del Puerto de Mazatlán o de Puerto Morelos, para asegurar que el valor del pH determinado sea exacto respecto a aquél considerado como real.

Objetivos particulares.

- I. Reproducir una metodología enlistada en la literatura para determinar la acidez en una disolución estándar o certificada (mediante técnicas potenciométricas) e identificar las posibles fuentes de error asociadas al proceso experimental.

- II. Diseñar una metodología volumétrica para la determinación de la acidez en una disolución acuosa con base en las recomendaciones de Dickson y otros autores para ejecutar determinaciones del pH más confiable en muestras marinas.
- III. Cuestionar la utilidad del electrodo combinado de vidrio para la determinación de acidez en muestras marinas vs. otras técnicas, para indicar la veracidad y utilidad de las mediciones obtenidas.
- IV. Ofrecer recomendaciones sobre la metodología desarrollada y cómo ésta podría mejorarse mediante la determinación ulterior de los coeficientes de selectividad potenciométrica.

Hipótesis.

La respuesta eléctrica medida durante una determinación potenciométrica estará limitada a las cualidades predominantes entre el medio de reacción y la interfase asociada a la descripción del sensor. Así, la evaluación del nivel de acidez *in situ* en muestras marinas será viable siempre que se conozcan las limitaciones de cada una de las propiedades asociadas a la determinación del pH al utilizar como sensor un electrodo combinado de vidrio; tomando en cuenta la selectividad, sensibilidad, el poder discriminante, la reversible y la eficiencia.

CAPÍTULO 1.

Fundamentos de Electroquímica Analítica.

1.1. Química en disolución.

Para comprender el concepto de actividad desde un punto de vista termodinámico se plantea el supuesto de una disolución ideal. Imaginemos que se tiene una disolución muy diluida, que de acuerdo a la Ley de Raoult se considera ideal. En esta disolución no habría interacciones electrostáticas entre las moléculas o iones de soluto presentes en disolución, ya que cada partícula tendría un movimiento aleatorio propio dentro de un gran volumen de disolución, lo cual conlleva que cada una de ellas participe plenamente en su potencial reactivo, es decir, en su potencial químico. Por otro lado, para una disolución que no se encuentra tan diluida y se considera una disolución concentrada, las interacciones electrostáticas entre iones o moléculas dejan de ser despreciables, convirtiéndose en valores notables y propiciando la aplicación de correcciones para obtener una interpretación adecuada de la química en disolución al trabajar a estas concentraciones.

Tomando esto en cuenta, es concebible que cuanto más diluidas estén las disoluciones, mayor será la distancia entre las partículas, disminuyendo la probabilidad de que existan interacciones electrostáticas entre ellas; mientras que cuanto más concentrada está la disolución, menores serán las distancias entre las partículas en disolución. Analizando estos dos criterios, se puede observar que para las disoluciones concentradas, si se busca obtener una correcta medida de la concentración, se deben de aplicar correcciones, mientras que para las disoluciones diluidas, un supuesto ideal, el valor de las concentraciones presentan la tendencia de llegar a ser el valor de las actividades de dicha partícula. El concepto de actividad se introdujo así para superar el problema de clasificar las interacciones electrostáticas dadas entre las disoluciones y las moléculas de disolución, mediante el mismo formalismo termodinámico que el aplicado a las disoluciones ideales. A pesar de que las actividades podrían considerarse concentraciones efectivas, éstas se definen en termodinámica de tal manera que resultan ser cantidades adimensionales, por lo tanto, las constantes termodinámicas de equilibrio K° también serán adimensionales (Burgot, 2012, págs. 37-40).

Concretándonos en el análisis mediante técnicas electroquímicas, es requerido tener conocimiento de lo que son las disoluciones o medios iónicos. Éstas poseen la particularidad de comportarse como conductores eléctricos bajo un campo eléctrico debido a que conducen las cargas gracias al transporte de las mismas a través de los iones en el medio. Donde los electrolitos en disolución o fundidos se disocian parcialmente en iones cargados eléctricamente, de manera que la carga total sobre los iones positivos es igual a la carga total sobre los iones negativos, en otras palabras, la disolución en su conjunto es eléctricamente neutra. (Baeza & García, Principios de electroquímica analítica, 2011, págs. 26-32) Los medios iónicos pueden estar formados de dos maneras; por electrolitos verdaderos (ionóforos), las cuales son sustancias que en estado puro están formadas por iones unidos por fuerzas electrostáticas, en una red cristalina bien definida y no necesitan interactuar con otras partículas para estar en forma ionizada; o bien, pueden estar formados por electrolitos potenciales (ionógenos), los cuales son sustancias que en estado puro no están ionizadas, o bien presentan una ionización despreciable y por

si solas no producen un medio iónico, por lo que necesitan interactuar con un ionóforo o con otro ionógeno para generar un medio iónico adecuado.

Especificandonos en la Química en fase acuosa, las disoluciones electrolíticas pueden clasificarse, dependiendo del tipo de electrolito que las conforme, de las dos formas siguientes:

- a) Disoluciones de electrolitos verdaderos (ionóforos): Los electrolitos están totalmente disociados.
- b) Disoluciones de electrolitos potenciales (ionógenos): Los electrolitos pueden encontrarse casi totalmente disociados (electrolitos fuertes); disociados muy poco (electrolitos débiles); o bien presentar una disociación moderada (electrolitos de fuerza media).

1.2. Química analítica.

El estudio de esta disciplina comprende diversos métodos y técnicas de análisis químico, teniendo como uno de sus principales objetivos el dar a conocer la composición tanto cualitativa como cuantitativa de una muestra problema analizada. Estudia los fenómenos químicos que requieren la medición, el monitoreo o la caracterización de una o más especies químicas, donde para lograrlo es necesario diseñar una serie de metodologías que permitan el análisis y las determinaciones analíticas por medio de técnicas operatorias de manera afectiva y confiable, teniendo una metodología que respalde dichos resultados.

De manera general, cada investigación experimental depende en alguna manera de resultados provenientes de algún análisis químico. Algunas de las aplicaciones de la Química Analítica las podemos observar en la química ambiental, en las determinaciones y procesos *in situ* de remediación de suelos, investigaciones de calidad del agua, y de contaminantes en el aire; en los análisis en los laboratorios de cientos de controles de procesos químicos, los cuales permiten reconocer la calidad de los productos alimenticios, farmacéuticos, así como, de materias primas, o en controlar la contaminación generada en los diferentes procesos industriales.

EXPRESIÓN GRÁFICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS.

Así, las diferentes teorías contenidas en el estudio termodinámico sobre las disoluciones genera la posibilidad de efectuar cálculos predictivos de las concentraciones efectivas para las distintas especies disueltas durante un proceso químico, y esto se logra mediante el diseño de operaciones analíticas o sintéticas, necesarias para cumplir con los diversos requerimientos, dependiendo del campo de aplicación.

Particularmente, la Ley de Acción de Masas nos proporciona expresiones de constantes de equilibrio termodinámicas y aparentes. Mediante este método de análisis se nos permiten efectuar, algebraicamente, cálculos exactos para las concentraciones durante el transcurso de las reacciones en una operación analítica. Esto nos es de gran ayuda al momento de tomar decisiones sobre la factibilidad experimental de una medición, monitoreo o caracterización de un analito. En áreas

especializadas de la termodinámica de disoluciones las aproximaciones gráficas son la única estrategia de cálculo viable dada la complejidad de los sistemas como los que se estudian en la Química Marina, en la Química de Suelos, en la Química Fisiológica, en la Química Ambiental, por mencionar algunos ejemplos (Baeza, Química Analítica: Expresión Gráfica de las reacciones químicas, 2010, págs. 7-8).

1.3. Química electroanalítica.

La interrelación que se establece entre los sistemas químicos y los sistemas eléctricos, cuando ambos fenómenos inciden en un proceso, corresponde a la electroquímica. Siendo más específicos, la química electroanalítica abarca un grupo de métodos analíticos cuantitativos basados en las propiedades eléctricas de una disolución de analito cuando forma parte de una celda electroquímica.

Las técnicas electroanalíticas son capaces de proporcionar límites de detección bajos e información abundante sobre las características que describen los sistemas electroactivos. Entre esta información se encuentran relaciones estequiométricas, la velocidad de transferencia de carga interfacial, la velocidad de transferencia de masa, la extensión de la adsorción o quimiosorción y las constantes de velocidad y de equilibrio de reacciones químicas (Skoog, Holler, & Crouch, 2008, pág. 628).

1.4. Potenciometría.

El objetivo de la medición potenciométrica es el obtener información acerca de la composición de la disolución analizada mediante el seguimiento de la diferencia de potencial que aparece entre al menos dos electrodos. Se trata de un método electroanalítico basado en la medición de la diferencia de potencial entre electrodos formados en una disolución, siendo el potencial de uno de los electrodos función de la concentración de determinados iones presentes en la disolución, esta medida de los potenciales de electrodo permite obtener de forma directa la concentración de una sustancia o seguir su evolución a lo largo de una reacción química, por ejemplo, de una reacción de titulación. Estos métodos se basan en las mediciones del potencial de las celdas electroquímicas en ausencia de corrientes apreciables, y se suelen ocupar para detectar los puntos finales de titulaciones volumétricas. (Skoog, Holler, & Crouch, 2008, pp. 659-660)

De manera general, este seguimiento se logra con la ayuda de un sensor electroquímico, el cual recibe y responde a cambios específicos en el potencial o en la corriente eléctrica como consecuencia de la presencia de una especie química que interactúa con él. Este elemento químico sensor se debe de seleccionar de tal manera que la interacción con la especie a analizar (analito) sea de una manera selectiva. Este analito al cual se dirige la acción selectiva del elemento sensor se le conoce como analito diana (en inglés, target compound). Mientras que el seguimiento con estos sensores químicos se suelen nombrar por sus siglas en inglés como ISE, Ion Selective Electrodes. Éstos necesitan de un elemento transductor, el cual es un elemento interno sensible a la interacción elemento sensor – analito. Este sensor transporta una señal hasta un dispositivo de medida y

procesamiento de los datos o la información capturada. En la *Figura 1.1* se muestra un arreglo básico con los elementos mínimos para un ISE.

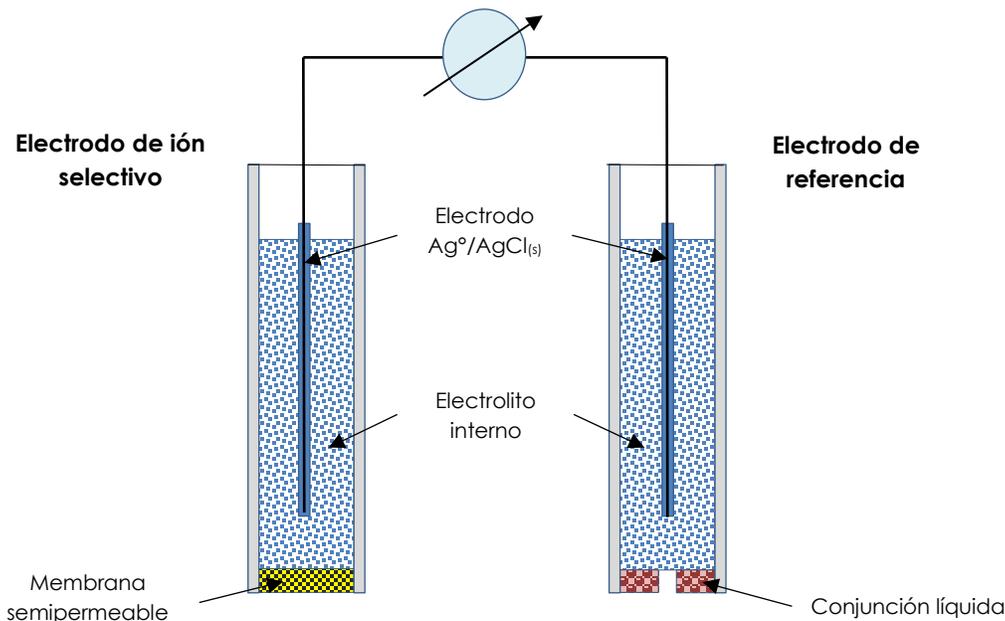


Figura 1. 1. Arreglo básico para un ISE con monitoreo potenciométrico (Esquema de creación propia).

Actualmente, las concentraciones de iones se determinan directamente del potencial de un electrodo de membrana selectiva a dichos iones, estos electrodos carecen relativamente de interferencias y proporcionan una vía rápida y conveniente para hacer estimaciones cuantitativas de numerosos iones importantes. En este caso, la interacción sensor – diana genera cambios electroquímicos y se tiene un transductor electroquímico.

Para llevar a cabo reacciones de titulación mediante un seguimiento potenciométrico es necesario que la estequiometría sea conocida y no presente cambios; el equilibrio debe ser rápidamente establecido y sin reacciones secundarias, así como buscar mínimos errores durante la detección del punto final.

Para lograr esto surge la necesidad de explicar los argumentos de potencial de electrodo y la clasificación de los electrodos de acuerdo con la interfase que presentan. En el siguiente apartado se presenta una clasificación de acuerdo al tipo de interfase concomitante que los conforma (Baeza & García, Principios de electroquímica analítica, 2011, págs. 26-32)

1.4.1. Electrodo líquido – líquido.

Suponiendo que se tiene una disolución determinada a la que se le agrega una especie *i*, la reactividad de ésta se encuentra en función de la energía libre de solvatación, el potencial químico ($\mu = \Delta G \times n$). (*Figura 1.2*)

Por tanto, para la especie *i* en disolución acuosa, se tiene que:

$$\mu_i^{H_2O} = \mu_i^{\circ(H_2O)} + RT \ln(\mathcal{A}_i^{(H_2O)}) \tag{Ec. 1.1}$$

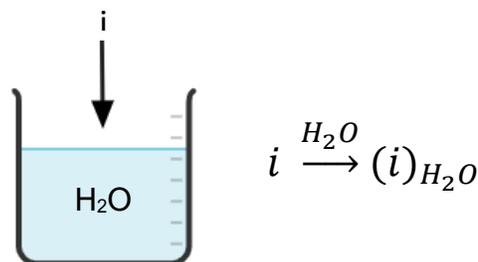


Figura 1. 2. Interacción soluto-disolvente: Proceso que ocurre al adicionar la especie i a la disolución acuosa (Esquema de creación propia, inspirado de (Baeza & García, Principios de electroquímica analítica, 2011)).

Si se realiza una operación análoga a la anterior, pero en un disolvente orgánico, el proceso de interacción soluto-disolvente queda definido por:

$$\mu_i^{orgánico} = \mu_i^{o(orgánico)} + RT \ln(\mathcal{A}_i^{(orgánico)}) \quad (Ec. 1.2)$$

Todos estos fenómenos ocurren siempre y cuando la especie i no tenga carga; sin embargo, en caso de tener una carga, z , las interacciones químicas con el disolvente se van a encontrar en función de la polaridad de la especie i , ya que existirá una orientación. De esta manera, para cada fase se tendrá que involucrar la interacción eléctrica mediante la incorporación del potencial electroquímico ($\bar{\mu}$) que involucra la parte química y electroquímica del proceso. Por lo tanto, para cada fase se tiene:

$$\bar{\mu}_i^{(H_2O)} = \mu_i^{(H_2O)} + zF\phi^{(H_2O)} \quad (Ec. 1.3)$$

$$\bar{\mu}_i^{(orgánico)} = \mu_i^{(orgánico)} + zF\phi^{(orgánico)} \quad (Ec. 1.4)$$

Cuando ambas especies entran en contacto interfacial, aparece una interfase saturada, una sobre la otra. En dicha estructura se forma una interfase cargada (interfase eléctrica) conocida como electrodo, en la *Figura 1.3* se muestra dicho fenómeno de saturación. En el seno de la disolución el balance de electroneutralidad se cumple.

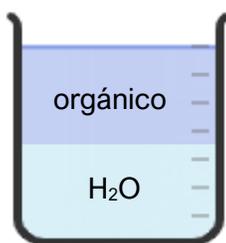


Figura 1. 3. Electrodo formado por la interfase disolución orgánica-disolución acuosa (Esquema de creación propia, inspirado de (Baeza & García, Principios de electroquímica analítica, 2011)).

La condición de equilibrio que impera es la siguiente:

$$\bar{\mu}_i^{(H_2O)} = \bar{\mu}_i^{(orgánico)} \quad (Ec. 1.5)$$

Sustituyendo todas las expresiones anteriores se construye, y reordenando se tiene:

$$\mu_i^{o(H_2O)} + RT \ln(\mathcal{A}_i^{(H_2O)}) + zF\phi^{(H_2O)} = \mu_i^{o(orgánico)} + RT \ln(\mathcal{A}_i^{(orgánico)}) + zF\phi^{(orgánico)} \quad (Ec. 1.6)$$

$$zF(\varphi^{(H_2O)} - \varphi^{(orgánico)}) = \mu_i^{\circ(H_2O)} - \mu_i^{\circ(orgánico)} + RT \ln \left(\frac{\mathcal{A}_i^{(orgánico)}}{\mathcal{A}_i^{(H_2O)}} \right) \quad (Ec. 1.7)$$

El término del lado izquierdo se denomina como el valor de caída de potencial a la interfase, denotado como $\Delta\varphi_{orgánico}^{H_2O}$.

$$\Delta\varphi_{orgánico}^{H_2O} = \Delta\varphi_{orgánico}^{\circ H_2O} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\mathcal{A}_i^{(orgánico)}}{\mathcal{A}_i^{(H_2O)}} \right) \quad (Ec. 1.8)$$

La ecuación anterior es conocida como la Ecuación de Nernst, y denota el potencial de electrodo en una interfase cargada líquido-líquido.

1.4.2. Electrodo metal – líquido.

Un metal sumergido en una disolución acuosa formará una interfase, donde los electrones del metal se acercan a ésta, llevándose a cabo el siguiente equilibrio (Figura 1.4).

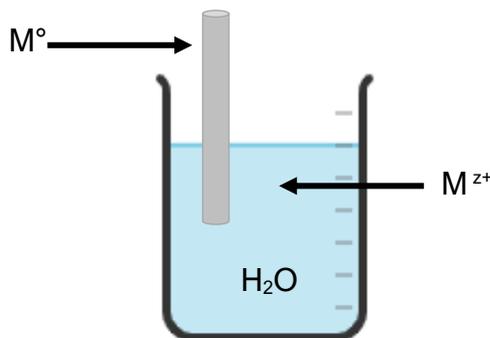


Figura 1. 4. Electrodo formado al ponerse en contacto un metal con la disolución acuosa (Esquema de creación propia, inspirado de (Baeza & García, Principios de electroquímica analítica, 2011)).



Invocando la definición de potencial electroquímico, se puede reconstruir la ecuación anterior para obtener:

$$\bar{\mu}_i^{(\alpha)} = \bar{\mu}_i^{(\beta)} \quad (Ec. 1.10)$$

Realizando un proceso similar al anterior y reordenando términos se tiene:

$$\Delta\varphi_{H_2O}^{M^{\circ}} = \Delta\varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\mathcal{A}_{M^{z+}}^{(H_2O)} \right) \quad (Ec. 1.11)$$

Esta última ecuación de Nernst es la representación del potencial de electrodo para una interfase metal – líquido.

1.4.3. Electrodo membrana – líquido.

Suponiendo una interfase, como la mostrada en la Figura 1.5, en donde la membrana permeable es selectiva sólo a la especie *i*, al equilibrio se tendrá:

$$\bar{\mu}_i^{(\alpha)} = \bar{\mu}_i^{(\beta)} \quad (Ec. 1.12)$$

Realizando un análisis sistemático, y rearrreglando la ecuación obtenida, donde $\mu_i^{o(\alpha)}$ y $\mu_i^{o(\beta)}$ son términos constantes:

$$E_m = \Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = -\frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\mathcal{A}_i^{(\beta)}}{\mathcal{A}_i^{(\alpha)}} \right) \quad (\text{Ec. 1.13})$$

La Ecuación 1.13 es conocida como Ecuación de Donnan. El término E_m es llamado potencial de membrana.

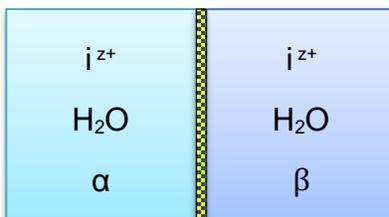


Figura 1. 5. Electrodo formado por la membrana semipermeable en disolución acuosa de la especie i (Esquema de creación propia, inspirado de (Baeza & García, Principios de electroquímica analítica, 2011)).

1.5. Ecuación de Nikolsky.

El potencial de celda se establece por medio de un convenio que sitúa al electrodo de trabajo o indicador como cátodo, y al electrodo de referencia como ánodo, de esta manera el potencial de celda queda definido como la suma de potenciales del electrodo de referencia (E_{ER}), de trabajo (E_{ET}) y del potencial de unión líquida (E_j), expresado en conjunto como:

$$E_{celda} = E_{ET} - E_{ER} + E_j \quad (\text{Ec. 1.14})$$

De esta manera, el potencial de respuesta, ΔE , que se obtiene al funcionalizar variables sobre el arreglo básico para un ISE con monitoreo potenciométrico, colocando como un electrodo indicador a un ISE selectivo a la actividad de la especie i , en presencia de otras especies que no son de nuestro interés (x, y, z), recibe por tanto el nombre de potencial de celda.

Este potencial está dado por una ecuación de Nernst modificada llamada ecuación de Nikolsky, que toma en cuenta a la especie de interés, i , y las demás especies iónicas (x, y, z, \dots) que contribuyen al potencial, debido a que la selectividad del electrodo indicador sobre la diana no es un 100% específica.

$$\Delta E = constante + \frac{RT}{n_i F} \ln \left[A_i^{(H_2O)} + k_{i,x}^{pot} \left(A_x^{(H_2O)} \right)^{n_i/n_x} + k_{i,y}^{pot} \left(A_y^{(H_2O)} \right)^{n_i/n_y} + \dots \right] \quad (\text{Ec. 1.15})$$

Las constantes $k_{i,x}^{pot}$ y $k_{i,y}^{pot}$ son los coeficientes de selectividad potenciométricos y como ya ha mencionado, representan los efectos relativos de los diversos iones sobre el potencial y dependen de la concentración de la especie que actúa como interferente. La respuesta de este tipo de electrodos a la especie de interés varía linealmente con el logaritmo de la concentración, manteniendo condiciones experimentales controladas.

Como se puede deducir en la ecuación de Nikolsky, entre más grande sea la constante potenciométrica, mayor será la respuesta a las interferencias, es decir, el ISE responderá de forma mucho más selectiva a los iones interferentes que al ion primario. Entonces, si $k_{i,x}^{pot} > 1$ esto implicaría que la interferencia es demasiado grande y el ISE no es selectivo hacia el que se pensaba ion primario, si $k_{i,x}^{pot} = 1$ entonces el ISE responde de igual manera hacia el ion principal como al ion interferente en cuestión y si $k_{i,x}^{pot} < 1$ el electrodo responderá a los iones primarios de manera más selectiva que hacia el ión interferente.

La ecuación de Nikolsky-Eisenman asume una respuesta Nernstiana no sólo para el ion primario, también para los iones interferentes y la $k_{i,x}^{pot}$ se asume como un valor constante.

1.5.1. Electrodo de ión selectivos a H^+ .

Desde principios de los años treinta del siglo XX, la manera más adecuada de determinar el pH ha sido midiendo la diferencia de potencial a través de una membrana de vidrio que separa la disolución de analito de una disolución de referencia de acidez fija. Poco a poco, los estudios sistemáticos de la sensibilidad sobre la determinación del pH, mediante el uso de membranas de vidrio, provocó que a finales de los años sesenta se perfeccionaran y comercializaran electrodos de membrana para mucho más iones, como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , F^- y NO_3^- . (Skoog, Holler, & Crouch, 2008)

La membrana selectiva es una fina pared de vidrio hidratado, que separa dos disoluciones a pH distinto: la interna cuya actividad permanece constante y la de la muestra de actividad desconocida. La membrana tiene su elemento de reconocimiento implementado en la química selectiva que logra hacer permoselectiva la membrana. Es una reacción química de reconocimiento, que generalmente implica un reactivo inmovilizado e integrado a la membrana, la que consigue la selectividad y el lugar donde ocurre este reconocimiento es en la interface muestra – membrana.

1.6. Electrodo combinado de vidrio.

El electrodo de vidrio constituye, actualmente, una pieza fundamental en la determinación electrométrica del pH y a la fecha es un sistema que presenta una aceptada versatilidad y precisión. La membrana de vidrio en vez de funcionar como un medio poroso, lo hace como una superficie intercambiadora de iones hacia ambos lados del vidrio, es decir, intercambia iones hacia dentro de la media celda (donde normalmente se encuentra un sistema $Ag^0 - AgCl_{(s)}$ en una disolución de KCl o $[HCl]: 0.1 mol L^{-1}$), pero también hacia fuera de la media celda, en donde está la disolución muestra o problema. Entre las dos caras de la pared de vidrio se establece un potencial, conocido como potencial de asimetría, cuyo valor permanece prácticamente constante y se incluye dentro del potencial estándar del electrodo.

Los iones intercambiados en el vidrio son iones hidrónico, H^+ , pero también hay un intercambio de cationes (comúnmente Na^+ y K^+); por lo que en general se puede establecer la siguiente reacción:



Se trata de un sensor potenciométrico ampliamente utilizado debido a la eficiencia con la que se obtiene la respuesta eléctrica en el proceso de medición. Este electrodo es muy versátil, de amplio uso y de fácil manipulación pues contiene las dos semiceldas para el electrodo indicador y el electrodo de referencia en una sola sonda.

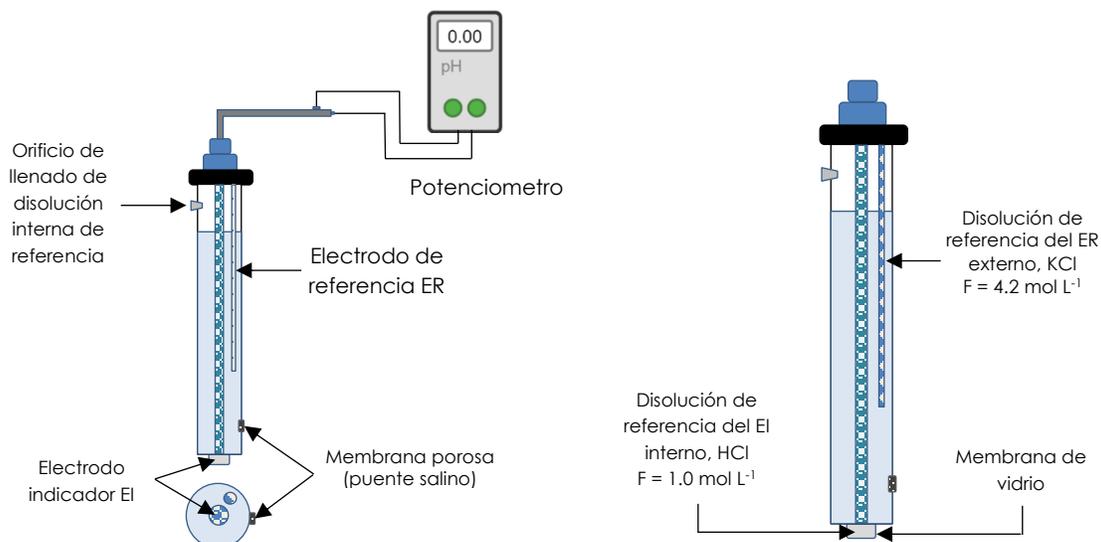


Figura 1. 6. Esquema de las principales partes que conforman un electrodo combinado de vidrio (Esquema de creación propia).

El electrodo combinado de vidrio es un electrodo muy versátil, de amplio uso hoy en día. Consiste en un electrodo de referencia (normalmente dado por la interfase $Ag^0|AgCl_{(s)}$) y otro con una membrana selectiva al protón solvatado en disolución acuosa, generalmente hecha de vidrio poroso. Algunos dispositivos están tienen dos tubos de vidrio (o vidrio interno y epoxi externo) concéntricos, de tal forma que el tubo interior contiene el electrodo de vidrio y el tubo que rodea a este último, el electrodo de $Ag^0|AgCl_{(s)}$ inmerso en una disolución de KCl saturada (comúnmente). En este caso, el contacto poroso (vidrio sinterizado) se encuentra situado lateralmente en el tubo exterior, como se aprecia en la *Figura 1.6*.

Los errores del electrodo de vidrio son importantes y se deben considerar para comprender el orden de la respuesta del electrodo de vidrio. El error alcalino es una desviación de la respuesta de pH ideal, que se manifiesta en la presencia de iones de metales alcalinos, especialmente sodio, a valores altos de pH.

1.7. Coeficientes de selectividad potenciométrica.

Para la determinación de la acidez en muestras marinas mediante una técnica potenciométrica se tienen que evaluar los coeficientes de selectividad

potenciométrica con el objetivo de conocer el impacto de la desviación de la medición con respecto al valor real de la propiedad pH cuando la matriz tiene altas concentraciones de los iones interferentes (Dickson, Camões, Spitzer, & Fiscaro, 2016, pp. R26-R39). Los coeficientes de selectividad potenciométrica se expresan según la ecuación de Nikolsky – Eisenman como:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_A F} \ln \left[a_A + \sum_B k_{i,x}^{pot} (a_B)^{\frac{z_A}{z_B}} \right] \quad (Ec. 1.16)$$

Donde E es el potencial medido; E_0 es una constante que incluye el potencial estándar del electrodo indicador, el potencial del electrodo de referencia y el potencial de unión líquida; z_i y z_x son números de carga del ion primario, i , y del ion interferente, x ; a_i y a_x son las actividades del ion primario, i , y el ion interferente, x ; y $k_{i,x}^{pot}$ es el coeficiente de selectividad potenciométrica para el ion primario i contra el ion interferente, x ; finalmente R , T y F tienen los significados habituales. Para un electrodo con buena selectividad química, se espera que el coeficiente de selectividad potenciométrica tienda a cero para cualquier ión interferente.

Los métodos para describir correctamente respuestas de iones interferentes se pueden dividir en dos principales grupos, los métodos de disolución mixta y métodos de disolución separados, los cuales describiremos a continuación.

1.7.1. Métodos de disolución mixta.

MÉTODO DE INTERFERENCIA FIJA (FIXED INTERFERENCE METHOD, por sus siglas en inglés, FIM).

El enfoque más utilizado para la determinación de los coeficientes de selectividad potenciométrica es el método de interferencia fija. Este método fue recomendado por IUPAC en 1975 (Umezawa, Bühlmann, Umezawa, & Tohda, 2000, pp. 1851-1855). En este método se mide la diferencia de potencial de una celda que comprende un electrodo selectivo de iones y un electrodo de referencia (celda ISE) para una serie de disoluciones de actividad constante del ion interferente, a_x , y actividad variable del ion primario, a_i .

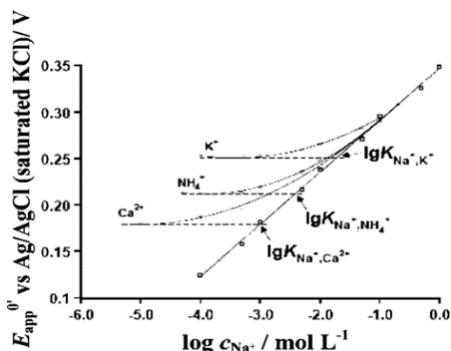


Figura 1. 7. Ejemplo de la determinación de los coeficientes de selectividad mediante una curva de calibración para un sensor de Na^+ obtenido mediante la variación de la concentración de $NaCl$ en ausencia de iones interferentes y sus curvas de interferencia obtenidas para K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} . (Obtenido de: Zhang, Jie & Harris, Alexander & Cattrall, Robert & Bond, Alan. (2010). Voltammetric Ion-Selective Electrodes for the Selective Determination of Cations and Anions. Analytical chemistry. 82. 1624-33).

Los valores obtenidos se representan gráficamente (*Fig. 1.7*) frente al logaritmo de la actividad del ion primario, y la intersección de las porciones lineales extrapoladas de este gráfico indica el valor de a_i que se utilizará para calcular $k_{i,x}^{pot}$ a partir de la siguiente *Ecuación 1.17*, donde tanto z_i como z_x tienen los mismos signos, positivos o negativos.

$$k_{i,x}^{pot} = \frac{a_i}{(a_x)^{z_i/z_x}} \quad (\text{Ec. 1.17})$$

MÉTODO DE IONES PRIMARIOS FIJOS (FIXED PRIMARY METHOD, por sus siglas en inglés, FPM).

Este método consiste en medir la diferencia de potencial en una serie de disoluciones de actividad constante del ión primario, a_i , y la actividad variable del ión interferente, a_x . Y al igual que el anterior método, la intersección de las porciones lineales extrapoladas de este gráfico indica el valor de a_B que se utilizará para calcular $k_{i,x}^{pot}$ a partir de la ecuación *Ecuación 1.18*.

$$k_{i,x}^{pot} = \frac{a_i}{(a_x)^{z_i/z_x}} \quad (\text{Ec. 1.18})$$

MÉTODO DE DOS DISOLUCIONES (TWO SOLUTION METHOD, por sus siglas en inglés, TSM).

El método de dos soluciones implica medir potenciales de una disolución pura del ion primario, E_i , y una disolución mixta que contiene los iones primarios e interferentes, $E_{(i+x)}$. El coeficiente de selectividad potenciométrica se calcula insertando el valor de la diferencia de potencial, $\Delta E = E_{(i+x)} - E_i$, en la siguiente ecuación:

$$k_{i,x}^{pot} = \frac{a_i \left(e^{\left(\frac{\Delta E z_i F}{RT} \right)} - 1 \right)}{(a_x)^{z_i/z_x}} \quad (\text{Ec. 1.19})$$

1.7.2. Métodos de disolución separados.

MÉTODO DE DISOLUCIÓN SEPARADA, donde $a_A = a_B$ (SEPARATE SOLUTION METHOD, por sus siglas en inglés, SSM).

La diferencia de potencial de una celda que comprende un electrodo selectivo de iones y un electrodo de referencia se mide con dos soluciones separadas, una que contiene el ion i en la actividad a_i (pero no x), la otra uno que contiene el ion x en la misma actividad $a_i = a_x$ (pero no i). Si los valores medidos son E_i y E_x , respectivamente, el valor de se calcula a partir de la ecuación:

$$k_{i,x}^{pot} = a_i \left(1 - \frac{z_i}{z_x} \right) e^{\left(\frac{(E_x - E_i) z_i F}{RT} \right)} \quad (\text{Ec. 1.20})$$

CAPÍTULO 2.

Área del problema:
Agua de mar.

2.1. El agua de mar.

A primera vista, un cuerpo oceánico parece un sistema homogéneo; sin embargo, la profundidad es un factor el cual logra afectar en gran medida la respuesta obtenida en una muestra. Dependiendo de la profundidad a la que se intente determinar una medición se ven cambios en la temperatura, la salinidad y la reología de las muestras, sin mencionar la densidad de las especies microscópicas que existen, esto genera que las muestras de matrices de agua de mar se consideren matrices complejas. Para visualizar las características principales de los océanos, y continuar delimitando nuestro sistema de estudio se muestra la *Figura 2.1*, donde se esquematiza la estructura del fondo marino.

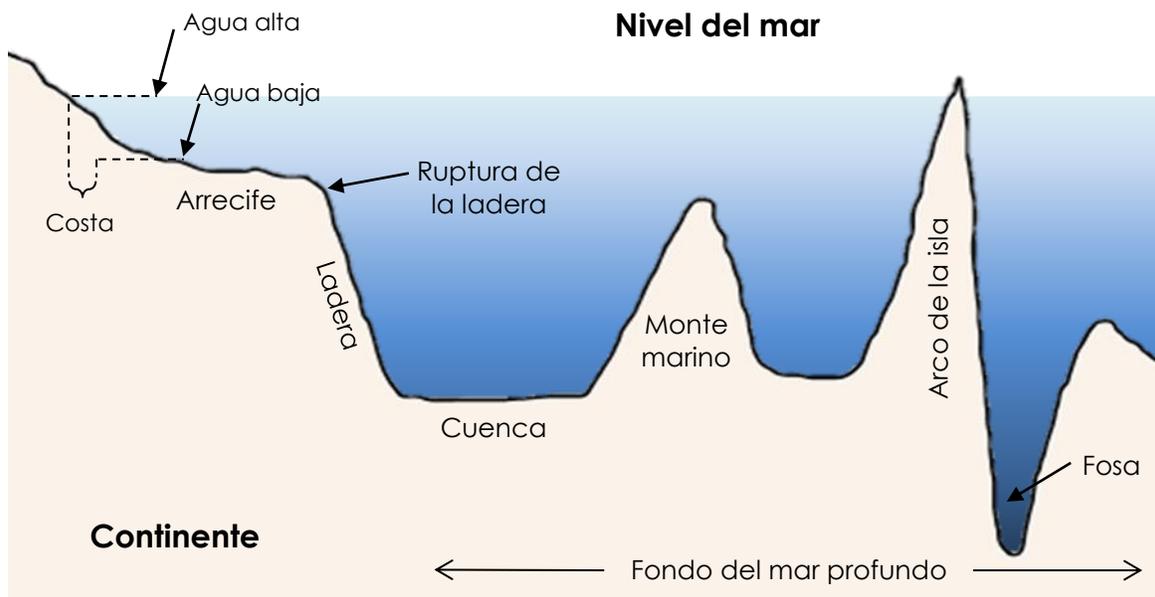


Figura 2. 1. Estructura del fondo marino (Esquema de creación propia, inspirado de (Millero, 2016)).

En cuanto a números, cerca del 71.0% de la superficie terrestre se encuentra cubierta por océanos, es decir, un aproximado de $361 \times 10^6 \text{ km}^2$. Del cual el 50% de estas aguas oceánicas tiene un intervalo de temperatura entre 1.3 y $3.8 \text{ }^\circ\text{C}$ y una salinidad, expresada en gramos de NaCl sobre 1 kg de agua de mar, de entre 34.6 g kg^{-1} y 34.8 g kg^{-1} . Mientras que para el caso de las aguas oceánicas ubicadas a una profundidad media de 3.7 km , la temperatura media es de $3.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y la salinidad media es de 34.7 g kg^{-1} . El fondo del mar profundo representa el área topográfica más extensa (76% de las cuencas oceánicas) y tiene una profundidad entre 3 y 6 km . Esta área no es completamente plana, se caracteriza por presentar verdugones, surcos, oleajes y cuencas. Los sedimentos del fondo contienen material formado tanto en el mar (pelágico) como traído de la tierra por los ríos y la atmósfera (no pelágico) (Millero, 2016, pp. 1-5).

Los componentes de estos sedimentos se pueden dividir en dos grandes grupos, los provenientes de una fracción detrítica (transportada como un sólido) o los provenientes de una fracción no detrítica o autigénica (transportada como materia disuelta).

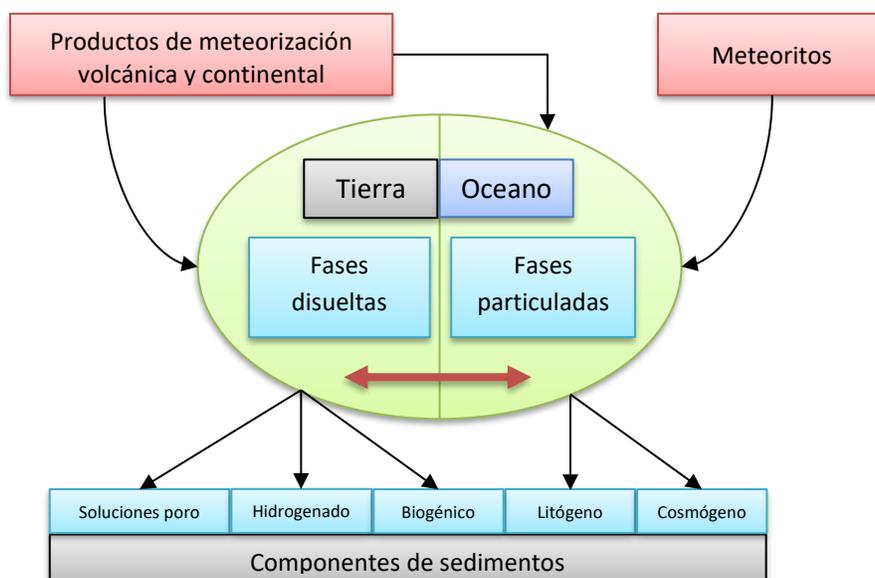


Figura 2. 2. Tipos de sedimentos oceánicos (Esquema de creación propia, inspirado de (Millero, 2016)).

La Figura 2.2 muestra una clasificación de estos sedimentos. Los componentes sedimentarios representativos se describen a continuación:

- Hidrogénico: formado por reacciones (precipitación y adsorción) en el agua, por ejemplo, aragonito ($CaSO_3(s)$); nódulos de manganeso ($MnO_2(s)$) en el Pacífico profundo; hidróxidos de hierro ($Fe_2O_3(s)$); sulfatos ($CaSO_4$); y fosfatos, ($Ca_3(PO_4)_2(s)$).
- Biogénico: producido por organismos vivos a partir de partes de conchas y esqueletos, por ejemplo, calcita ($CaCO_3(s)$) de foraminíferos y cocolitos, aragonito de pterópodos, sílice ($SiO_2(s)$) de radiolarios y diatomeas.
- Litógeno: producido a partir de la meteorización de la superficie terrestre y transportado por ríos y vientos hacia el océanos, por ejemplo, minerales arcillosos (silicatos de aluminio) y cuarzo ($SiO_2(s)$) como roca fragmentos transportados por el viento, ríos, aguas glaciales y fuentes volcánicas
- Cosmógeno: producido a partir de fuentes extraterrestres, por ejemplo, meteoritos férricos ($Fe_2O_3(s)$), traídos desde el espacio exterior.

Gran parte del conocimiento descriptivo de la física de los océanos, que hoy día se tiene, proviene de una enorme cantidad de pruebas analizadas de agua de mar de diferentes partes del mundo. Y, como se ha mencionado, se ha observado que las propiedades como la temperatura, la salinidad y la concentración de oxígeno, nutrientes, entre otros, se miden en función de la profundidad. Nuestro tema de interés se encuentra en gran medida en el agua de mar, por lo que resulta inminente el conocer acerca sobre sus propiedades y principales características; ya que se deben de conocer aquellos factores biológicos y ambientales que provocan el desplazamiento de equilibrios químicos de interés, lo cual justificará parte de nuestra propuesta de solución y el desarrollo experimental.

2.2. Principales componentes del agua de mar.

PRINCIPALES COMPONENTES.

El agua de mar es una mezcla de diferentes componentes. Estos se pueden dividir, dependiendo de sus fases, de la siguiente manera:

- Sólidos. Se clasifican como aquellos materiales que no pasa a través de un filtro de $0.45 \mu m$. A su vez que clasifican en.
 - a. Partícula orgánica (detritos vegetales)
 - b. Partícula inorgánica (minerales)
- Gases. Presentes en la fase acuosa a concentraciones inferiores a su solubilidad a una temperatura determinada. De acuerdo a su reactividad se pueden clasificar en.
 - a. Conservativo (N_2 , Ar , Xe)
 - b. No conservativo (O_2 y CO_2)
- Coloides. Son aquellas partículas que pasan a través de un filtro de $0.45 \mu m$, pero no se disuelven en la fase acuosa. Se suelen clasificar en.
 - a. Orgánicos (azúcares complejos)
 - b. Inorgánicos (hidróxidos de hierro)
- Solutos disueltos. Son aquellos que se incorporan a la fase acuosa. Se clasifican en.
 - a. Solutos inorgánicos
 - I. Mayor ($> 1 ppm$)
 - II. Menor ($< 1 ppm$)
 - b. Solutos orgánicos

Históricamente, el análisis químico del agua de mar comenzó con los estudios realizados por Bergman en 1779. En 1819, Marcet fue el primero en concluir que la composición relativa de las sales marinas es casi constante, él sugirió que el agua de mar contiene los mismos ingredientes en todo el mundo casi en la misma proporción, difiriendo en cuanto a la cantidad total de su contenido salino. Posteriormente, Forchhammer realizó las primeras investigaciones exhaustivas de los principales componentes inorgánicos del agua de mar en 1865. Él determinó las concentraciones de los iones Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} y K^+ directamente y Na^+ por diferencia. Hoy se sabe que estos componentes disueltos principales constituyen cerca del 99.9% de las especies iónicas solubles de agua de mar.

En 1884, Dittmar analizó 70 muestras de agua de mar recolectadas a varias profundidades para los principales océanos durante el crucero por el H.M.S. Challenger. Donde sus resultados coincidieron con los reportes de Forchhammer, quien encontró pequeñas variaciones en la concentración de los iones Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} y Na^+ . Los resultados de Dittmar fueron recalculados posteriormente en 1940 por Lyman y Fleming utilizando pesos atómicos modernos. (Millero, 2016, pp. 55-59)

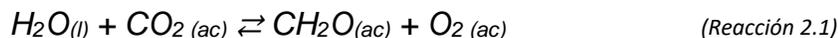
Así, la mayoría de exceso de los iones como el Na^+ y el Cl^- en los océanos es principalmente debido a los aerosoles usados en tiempos anteriores. Los otros iones; sin embargo, son el resultado de la erosión de las rocas y los suelos. Además, se debe considerar que, de los materiales disueltos, se han entregado de 300 a 600 kg cm^{-3} de material sólido a los océanos en los últimos 100 millones de años. Estos sólidos son principalmente minerales de arcilla que pueden participar en reacciones de intercambio iónico con los componentes del agua de mar y pasar por transformaciones de fase.

2.3. El sistema de carbonatos.

El sistema químico de carbonatos es muy importante en los cuerpos oceánicos ya que regula el valor del pH y controla la circulación de CO_2 entre la biosfera, la litosfera, la atmósfera y los mismos océanos. El interés inicial en el problema se dio cuando en la atmósfera se hizo visible que la formación de smog fotoquímico presente en varias ciudades estaba causando daños o modificaciones en el medio ambiente. El smog está formado por interacciones complicadas de hidrocarburos no quemados, principalmente de la combustión de automóviles, procesos en plantas de energía e industrias, y óxidos de nitrógeno, NO_x , para los cuales el sol proporciona la energía necesaria para generar especies reactivas. Sin embargo, más recientemente, se ha despertado un interés en la química atmosférica focalizado en la formación de lluvia ácida, definida a partir de HNO_3 y H_2SO_4 disueltos como productos de la oxidación de gases como NO_x y SO_2 que resultan de la oxidación de los combustibles fósiles.

La disminución de la capa de ozono resultante del uso de cloro-fluoro-hidrocarburos (CFC, por sus siglas en inglés) también ha despertado un nuevo interés en la química atmosférica, particularmente en el aumento de la concentración de gases que pueden absorber energía infrarroja (IR). Estos gases, entre los que se encuentra al $CO_2(g)$ y al $CH_4(g)$, contribuyen al calentamiento de la atmósfera o al llamado efecto invernadero.

La concentración de $CO_2(g)$ en la atmósfera aumentó en el siglo XX, y dado que el $CO_2(g)$ puede absorber energía infrarroja (IR), este aumento puede provocar que aumento de la temperatura de la Tierra y eventualmente llevar a derretir los casquetes polares. El aumento de $CO_2(g)$ está relacionado principalmente con la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). Una vez que el $CO_2(g)$ está en la atmósfera, queda disponible para la productividad primaria y los procesos de meteorización. El $CO_2(g)$ puede ingresar al océano mediante procesos físicos llamados bomba de solubilidad y procesos biológicos llamados bomba biológica. Una vez que el $CO_2(g)$ ingresa a los océanos a través de la interfase concomitante entre el aire y el mar y participa en los equilibrios ácido-base correspondientes, las plantas también pueden usarlo en productividad primaria:



Estos procesos están lejos de ser simples, ya que las tasas de movimiento de $CO_2(g)$ a través de dicha interfase y de las aguas superficiales a las profundas,

varían según la latitud, el tiempo, la estación y los procesos biológicos propios de cada cuerpo oceánico. Las variaciones diurnas y estacionales en el sistema de carbonato son causadas por la eliminación de CO_2 por fotosíntesis y calentamiento solar. La absorción de CO_2 de los océanos es lenta debido a factores físicos y químicos. El intercambio implica la hidratación de CO_2 , que es un proceso lento en relación con la ionización. El aumento de la adsorción de CO_2 por los océanos dará como resultado una disminución en el valor del pH, lo que se conoce como acidificación del océano.

La reciente tendencia de investigaciones sobre la distribución de CO_2 en los océanos está relacionado con la necesidad de comprender cómo el aumento de CO_2 en la atmósfera y el aumento esperado de la temperatura afectarán el clima. El equilibrio ácido-base en el agua de mar es importante para controlar el sistema de carbonatos en los océanos y he ahí el porqué de la importancia de un estudio químico en este tipo de matrices multicomponente. (Millero, 2016, pp. 259-266)

2.3.1. Acidificación de los océanos.

Cómo ya se mencionó, la concentración atmosférica de dióxido de carbono, CO_2 , ha incrementado fuertemente en los últimos años debido, en gran medida, a la industrialización, consecuencia de la proliferación de actividades humanas. Sorprendentemente, un tercio del CO_2 antropogénico, producido en los últimos 200 años ha sido absorbido por los océanos, realizando estos una función de una disolución amortiguadora, por lo que existe un efecto directo entre el CO_2 atmosférico, la química oceánica y la acidificación de éste.

La acidificación de los océanos debido a la inserción del CO_2 en el agua actúa particularmente disminuyendo el valor del pH del agua de mar y el estado de saturación de carbonato de calcio (Ω); y aumentando la concentración de carbono inorgánico disuelto (DIC) (Comeau, Cornwall, & DeCarlo, 2018, pp. 4857-4868). Al generar un cambio gradual en la composición química de un cuerpo de agua, el cual posee un ambiente tan complejo como particular, se tiene el riesgo inminente de ocasionar tanto pérdidas ambientales y culturales, como afectaciones a la biota marina; su crecimiento, reproducción, sus procesos fisiológicos y, en algunos casos, generando daños irreversibles. La relevancia del daño aumenta gradualmente conforme al tiempo porque no se le da una solución concisa al problema. La acidificación costera y oceánica puede alterar la biogeoquímica oceánica, con consecuencias ecológicas que pueden llegar a afectar la funcionalidad y los diferentes factores que integran a todo un ecosistema con el paso del tiempo.

Estudios sobre organismos calcificantes marinos, como corales, moluscos, equinodermos y crustáceos, muestran las consecuencias de la reducción de iones de carbonato, es decir, a un pCO_2 (ppm) elevado. Los cuales no solo son necesarios para la construcción de sus conchas y esqueletos, sino que otros índices fisiológicos y bioquímicos están correlacionados con la capacidad de tolerancia ácido-base, como la capacidad de supervivencia, el crecimiento, el desarrollo y el metabolismo de organismos marinos no calcificantes. (De Marchi & Pretti, 2019, pp. 1178-1187)

CAPÍTULO 3.

Parte experimental.

3.1. Disolventes y reactivos empleados.

Se presenta una descripción de los reactivos empleados, así como de su uso en la preparación de las disoluciones. Todos los reactivos empleados son grado R.A. y no se realizó un tratamiento especial previo o purificación posterior de éstos salvo en los casos indicados.

- ↻ Biftalato de potasio, $KHBf_{(s)}$, como patrón primario. El reactivo se colocó en una estufa a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas previas a su uso.
- ↻ Nitrato de potasio, $KNO_{3(s)}$, para imponer la fuerza iónica tal que se cumpliera la condición de $I = 0.7226\text{ mol L}^{-1}$.
- ↻ Hidróxido de sodio, $NaOH_{(s)}$, para la elaboración de la disolución básica empleada como patrón secundario y en la elaboración de algunas disoluciones amortiguadoras.
- ↻ Ácido nítrico, $HNO_{3\text{ conc}}$, para la elaboración de la disolución ácida empleada como patrón secundario.
- ↻ Acetato de sodio, $CH_3COONa_{(s)}$, para la elaboración de la disolución buffer de acetatos.
- ↻ Dihidrogenofosfato de sodio monohidratado, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O_{(s)}$, para la elaboración de la disolución buffer de fosfatos.
- ↻ Tetraborato de sodio decahidratado, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O_{(s)}$, para la elaboración de la disolución buffer de boratos.
- ↻ Agua destilada, $H_2O_{(l)}$, para las preparación de las disoluciones y el lavado del material.

Para el proceso de calibrado de ambos potenciómetros durante toda la elaboración de las curvas de titulación, tanto en la primera como en la segunda parte del proyecto, se emplearon siguientes disoluciones buffer comerciales:

- ↻ J.T.Baker®. Buffer solution (Biphthalate), pH 4 (color coded red).
- ↻ J.T.Baker®. Buffer solution (Phosphate), pH 7 (color coded yellow).
- ↻ J.T.Baker®. Buffer solution (Borate), pH 10 (color coded blue).

3.2. Infraestructura.

Se detallan la instrumentación empleada para cada uno de los pasos del proyecto.

Para la preparación de las disoluciones se empleó una balanza analítica E. METTLER ZURICH® Type H5 (cap. 160 g), No. 106220 (UNAM 168402) y un matraz volumétrico de capacidad 1000.0 mL pyrex, con una incertidumbre asociada de $\pm 0.60\text{ mL}$ (Figura 3.1).

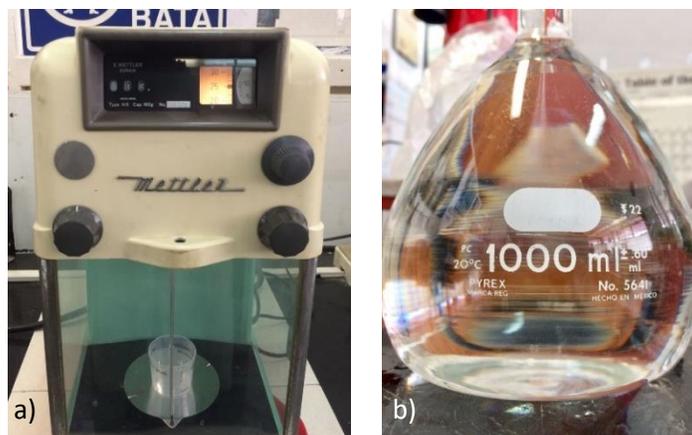


Figura 3. 1. a) Balanza analítica E. METTLER ZURICH® Type H5, No. 106220. b) Matraz volumétrico de 1000.0 mL.

Las celdas e instrumentos de entrega de volúmenes fueron comunes para las dos partes del proyecto. Durante el proceso experimental; para las adiciones del titulante se utilizó una pipeta Accumax PRO® (10-100) μL y una pipeta Accumax PRO® (100 - 1000) μL . También se emplearon celdas de vidrio de tamaño necesario para contener el volumen, v_0 , de cada disolución más un exceso del 100%, para mantener un régimen hidrodinámico constante durante el proceso experimental se empleo un agitador magnético y una barra de agitación (Figura 3.2).



Figura 3. 2. a) Pipeta Accumax PRO® (100-1000) μL , b) Pipeta Accumax PRO® (10-100) μL , c) Celdas de vidrio empleadas para contener el volumen de los procesos de valoración.

Para la toma del volumen inicial, v_0 , se empleó una pipeta volumétrica de capacidad de 5.0 mL pyrex, con una incertidumbre asociada de $\pm 0.60 \text{ mL}$. (Figura 3.3)

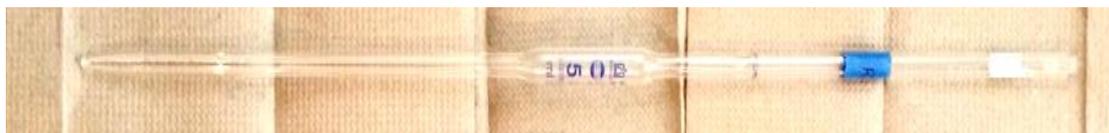


Figura 3. 3. Pipeta volumétrica 5.0 mL pyrex.

La primera parte del proyecto consiste en el control de las disoluciones buffer empleando un electrodo combinado de vidrio Corning® y un potenciómetro Corning Scholar 425® para recolectar los datos de potencial y transformarlos a valores de pH. (Figura 3.4)

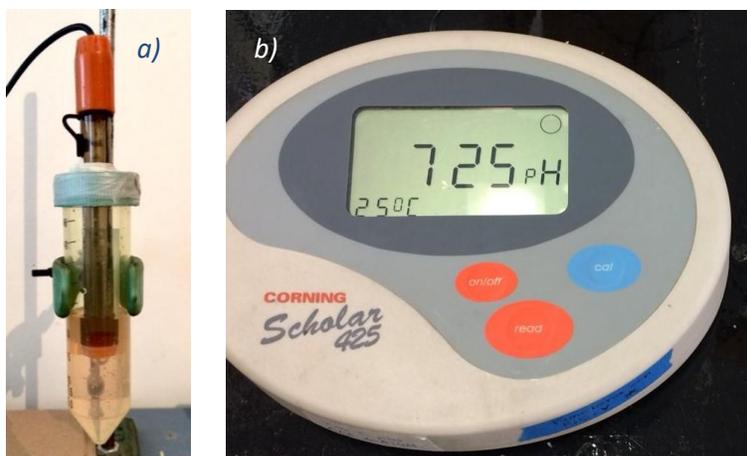


Figura 3. 4. Equipo empleado para la realización de la primera parte experimental. a) Electrodo Corning® empleado y su recipiente contenedor. b) Potenciometro Scholar 425®.

La segunda parte del proyecto consiste en el control de las disoluciones buffer empleando un electrodo combinado de vidrio de Hamilton Bonaduz AG®, Via Crusch 8, modelo: CH-7402 Bonaduz, Switzerland, y un potenciómetro Oakton pH 5 Acorn®, series pH/°C Meter, para recolectar los datos de potencial y transformarlos a valores de pH (Figura 3.5).

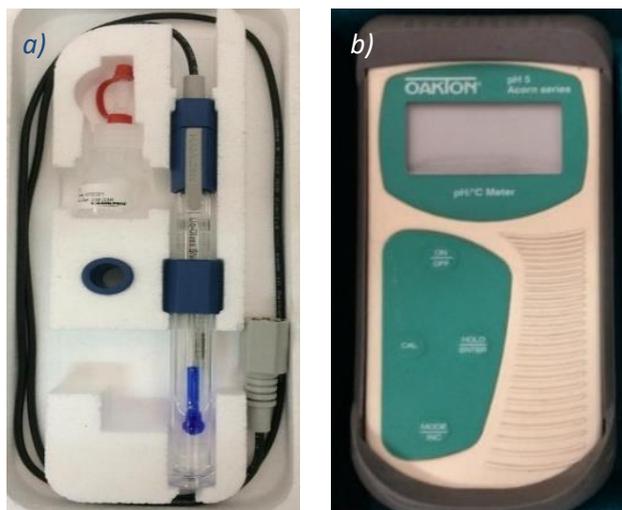


Figura 3. 5. Equipo empleado para la realización de la segunda parte experimental. a) Electrodo Hamilton Bonaduz AG® . b)Potenciometro Oakton pH Acorn®.

3.3. Metodología.

3.3.1. Concentraciones nominales de las disoluciones.

Las cinco disoluciones amortiguadoras preparadas en el laboratorio, sus concentraciones nominales, valores de pH nominales y sus valores de fuerza nominal, se muestran en la *Tabla 3.1*. Se sugiere consultar *Anexo A* y *Anexo B* para una descripción de manera detallada sobre la preparación de cada una de las disoluciones.

Tabla 3. 1. Valores nominales para las disoluciones amortiguadoras.

Disolución	pH nominal	Fuerza iónica nominal (mol L ⁻¹)	Especie de interés	Concentración nominal (mol L ⁻¹)
NaOH	13	0.7226	HO ⁻	0.1
HNO ₃	1	0.7226	H ⁺	0.1
Buffer acetatos (HAcO / AcO ⁻)	4.3	0.7226	HAcO	0.05
			AcO ⁻	0.05
Buffer fosfatos (H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻)	6.3	0.7226	H ₂ PO ₄ ⁻	0.05
			HPO ₄ ²⁻	0.05
Buffer boratos (H ₃ BO ₃ / B(OH) ₄ ⁻)	8.8	0.7226	H ₃ BO ₃	0.05
			B(OH) ₄ ⁻	0.05

La fuerza iónica de las disoluciones se procuro establecer en $I = 0.7226 \text{ mol L}^{-1}$, la cual, de acuerdo a la literatura consultada (Millero, 2016, p. 67), es la fuerza iónica presente generalmente en matrices marinas. Dicha fuerza iónica se impuso agregando la cantidad necesaria de KNO₃ para cumplir con dicho requerimiento.

Durante la elaboración de todo el proyecto las disoluciones amortiguadoras con las cuales se trabajaron, una vez envasadas, se mantuvieron bajo refrigeración.

PROPAGACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LAS TITULACIONES.

Las valoraciones titulométricas vienen referenciadas como se muestra en el esquema operatorio de la Figura 3.6, dicho esquema apoya en dar un seguimiento de la propagación de la incertidumbre durante la realización del proyecto.

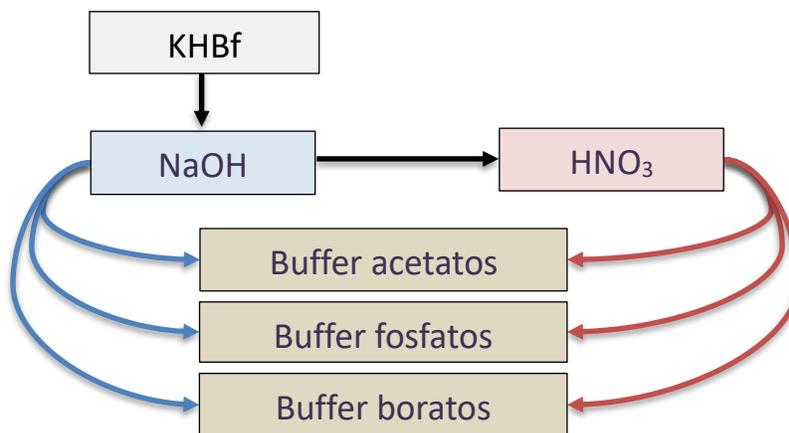


Figura 3. 6. Esquema operatorio de las valoraciones volumétricas para las disoluciones amortiguadoras.

Como patrón primario se utilizó biftalato de potasio, KHBf, marca J.T.Baker® (99.95 % pureza), el cual fue previamente secado 24 horas en una estufa a 90°C. Utilizando dicho patrón primario se valoró la disolución del NaOH, y posteriormente,

se llevó a cabo la valoración de la disolución de HNO_3 . Estas dos disoluciones valoradas se emplearon como patrones secundarios para llevar a cabo los procesos de caracterización de las tres disoluciones buffer restantes para las especies ácidas como para las especies básicas de cada disolución amortiguadora.

3.3.2. Concentraciones experimentales de las disoluciones.

A partir de un valor de $q\% \geq 99.9\%$, para la cuantitatividad de la reacción, se consideró que una valoración era apta para llevar a cabo el análisis químico.

Disolución de NaOH

Se pesaron 8.0005 g de $NaOH$ y 125.9080 g de KNO_3 para ser llevados a un volumen final de 2.0000 L . La concentración esperada para dicha disolución se obtiene:

$$F_{NaOH} = \left(\frac{8.0005\text{ g}}{39.9971\text{ g/mol}} \right) \left(\frac{1}{2.0000\text{ L}} \right) = 0.1000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Siendo el primer ejemplo, se muestra como se estimó la cuantitatividad de la reacción llevada a cabo.

		HBf^-	\rightleftharpoons	H^+	+	Bf^{2-}	$10^{-4.47}$	
	H^+	+	HO^-	\rightleftharpoons	H_2O		$10^{13.53}$	
	HBf^-	+	HO^-	\rightleftharpoons	Bf^{2-}	+	H_2O	$10^{9.06}$
<i>Inicio</i>	C_0							
<i>a.p.e.</i>	$C_0(1-x)$		ε		$x C_0$		-	
<i>p.e.</i>	ε'		ε'		$C_0 - \varepsilon'$		-	
<i>d.p.e.</i>	ε''		$C_0(x-1)$		$C_0 - \varepsilon''$		-	

$$K_{reacc} = \frac{[Bf^{2-}]}{[HBf^-][HO^-]} = 10^{9.06} = \frac{C_0 - \varepsilon'}{(\varepsilon')^2} \rightarrow K_{reacc}(\varepsilon')^2 + \varepsilon' - C_0 \quad ; \quad \varepsilon' \in \mathbb{R}^+$$

La cuantitatividad de la reacción es $q\% = 99.9907\%$, por lo que es apta para llevar a cabo el análisis químico.

$$\varepsilon' = 9.3321 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad ; \quad q = 1 - \frac{\varepsilon'}{C_0} = 0.999907$$

Disolución de HNO_3

Se tomaron 12.7 mL de HNO_3 concentrado ($F_{conc} = 15.8\text{ mol L}^{-1}$) y 125.9095 g de KNO_3 para ser llevados a un volumen final de 2.0000 L . La concentración esperada para dicha disolución s obtiene:

$$F_{HNO_3} = \frac{\left(15.8 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (12.7\text{ mL})}{(2000.0\text{ mL})} = 0.1003 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La cuantitatividad de la reacción es de $q\% = 99.9999\%$, por lo que es apta para llevar a cabo el análisis químico

$$\varepsilon' = 5.4406 \times 10^{-8} \text{ mol/L} ; \quad q = 1 - \frac{\varepsilon'}{c_0} = 0.9999995$$

Disolución amortiguadora de Acetatos ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$)

Se tomaron 2.9 mL de $\text{HAcO}_{\text{glacial}}$ ($\delta = 1.049 \text{ g mL}^{-1}$) y se pesaron 4.1045 g de NaAcO y 68.0110 g de KNO_3 para ser llevados a un volumen final de 1.0000 L. La concentración esperada para la disolución amortiguadora y cada una de las especies de dicha disolución se obtienen:

$$F_{\text{HAcO}} = (2.9 \text{ mL}) \left(1.049 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) \left(\frac{1}{60.05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1}{1.0000 \text{ L}} \right) = 0.0507 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$F_{\text{NaAcO}} = (4.1045 \text{ g}) \left(\frac{99.98 \text{ g pur}}{100 \text{ g imp}} \right) \left(\frac{1}{82.04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1}{1.0000 \text{ L}} \right) = 0.0500 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_{\text{buffer acetatos}} = 0.0507 \frac{\text{mol}}{\text{L}} + 0.0500 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.1007 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La cuantitatividad de la para la valoración con NaOH es de $q\% = 99.9893\%$, por lo que es apta para llevar a cabo el análisis químico

$$\varepsilon' = 5.4011 \times 10^{-6} \text{ mol/L} ; \quad q = 1 - \frac{\varepsilon'}{c_0} = 0.999893$$

La cuantitatividad de la para la valoración con HNO_3 es de $q\% = 96.8482\%$, por lo que no es apta para llevar a cabo el análisis químico

$$\varepsilon' = 1.5759 \times 10^{-3} \text{ mol/L} ; \quad q = 1 - \frac{\varepsilon'}{c_0} = 0.968482$$

Disolución amortiguadora de Fosfatos ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$)

Se pesaron 13.8080 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2.0085 g de NaOH y 52.8470 g de KNO_3 para ser llevados a un volumen final de 1.0000 L. La concentración esperada para la disolución amortiguadora y cada una de las especies de dicha disolución se obtienen:

$$F_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{\left(\frac{13.8080 \text{ g}}{137.99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{PO}_4^-}{1 \text{ mol NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right) - \left(\frac{2.0085 \text{ g}}{39.9971 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HPO}_4^{2-}}{1 \text{ mol NaOH}} \right)}{1.0000 \text{ L}} = 0.0498 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{\left(\frac{2.0085 \text{ g}}{39.9971 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HPO}_4^{2-}}{1 \text{ mol NaOH}} \right)}{1.0000 \text{ L}} = 0.0502 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_{\text{buffer fosfatos}} = 0.0498 \frac{\text{mol}}{\text{L}} + 0.0502 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.1001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La cuantitatividad de la para la valoración con $NaOH$ es de $q\% = 99.8962\%$, aceptando que cumple el criterio como caso particular, se consideró que es apta para llevar a cabo el análisis químico

$$\varepsilon' = 5.1688 \times 10^{-5} \text{ mol/L} ; \quad q = 1 - \frac{\varepsilon'}{c_0} = 0.998962$$

La cuantitatividad de la para la valoración con HNO_3 es de $q\% = 99.6697\%$, por lo que no es apta para llevar a cabo el análisis químico

$$\varepsilon' = 1.6582 \times 10^{-4} \text{ mol/L} ; \quad q = 1 - \frac{\varepsilon'}{c_0} = 0.996697$$

Disolución amortiguadora de Boratos (H_3BO_3 / $B(OH)_4^-$)

Se pesaron 9.5445 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ y 68.0265 g de KNO_3 para ser llevados a un volumen final de 1.0000 L . La concentración esperada para la disolución amortiguadora y cada una de las especies de dicha disolución se obtienen:

$$C_{H_3BO_3} = \frac{\left(\frac{9.5445 \text{ g}}{381.42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol } H_3BO_3}{1 \text{ mol } Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O} \right)}{1.0000 \text{ L}} = 0.05005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_{B(OH)_4^-} = \frac{\left(\frac{9.5445 \text{ g}}{381.42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol } B(OH)_4^-}{1 \text{ mol } Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O} \right)}{1.0000 \text{ L}} = 0.05005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_{buffer \text{ boratos}} = 0.05005 \frac{\text{mol}}{\text{L}} + 0.05005 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.1001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La cuantitatividad de la para la valoración con $NaOH$ es de $q\% = 98.1539\%$, por lo que no es apta para llevar a cabo el análisis químico

$$\varepsilon' = 9.2397 \times 10^{-4} \text{ mol/L} ; \quad q = 1 - \frac{\varepsilon'}{c_0} = 0.981539$$

La cuantitatividad de la para la valoración con HNO_3 es de $q\% = 99.9816\%$, por lo que es apta para llevar a cabo el análisis químico

$$\varepsilon' = 9.2185 \times 10^{-4} \text{ mol/L} ; \quad q = 1 - \frac{\varepsilon'}{c_0} = 0.999816$$

3.3.3. Pasos del proyecto.

Posterior a su preparación, se llevo a cabo el control y la caracterización de las disoluciones amortiguadoras preparadas (buffer de acetatos, buffer de fosfatos y buffer de boratos), mediante la determinación potenciométrica de los niveles de acidez a través de una serie de valoraciones titulométricas empleando como patrón secundario la disolución de hidróxido de sodio y la disolución de ácido nítrico.

Para el primer paso del proyecto se empleó un electrodo combinado de vidrio Corning® y un potenciómetro Corning Scholar 425® con el fin de recolectar los datos de pH. Realizando el control de las tres disoluciones amortiguadoras mediante el

tratamiento de datos vía tres distintos métodos: mediante la primera y segunda razón de cambio, $\Delta pH/\Delta v$ y $\Delta^2 pH/\Delta v^2$ respectivamente, mediante una serie de funciones particulares tipo Gunnar Gran para antes y después del 100% de la operación analítica en cuestión, $G(v)$ y $H(v)$, y un ajuste no lineal con un polinomio sin segmentación basado en el balance de electroneutralidad particular de las operaciones llevadas a cabo. El segundo paso del proyecto, similar al paso anterior, consistió en llevar a cabo el control y la caracterización de las disoluciones amortiguadoras preparadas mediante la determinación potenciométrica de los niveles de acidez, pero empleando un electrodo combinado de vidrio Hamilton Bonaduz AG®, Via Crusch 8, modelo: CH-7402 Bonaduz, Switzerland, y un potenciómetro Oakton pH 5 Acorn®, series pH/°C Meter, con el fin de recolectar los datos de potencial y transformarlos a valores de pH, realizando un tratamiento de datos por los tres mismos métodos de análisis que la primera parte del proyecto.

3.4. Montaje experimental.

En cada ensayo se empleó una celda de vidrio con una capacidad suficiente para contener el volumen de la alícuota de la disolución a analizar, v_0 , y el volumen adicionado del titulante, v , durante la operación analítica de tal manera que las adiciones presenten un exceso del 100% con respecto al valor del volumen al punto final.

El electrodo combinado de vidrio, previamente calibrado, se colocó dentro de la celda con la disolución y se preparó para llevar a cabo las valoraciones (Figura 3.7). Durante cada valoración, se trabajó bajo un régimen de difusión convectivo. Se agitó el contenido de la celda con la asistencia de una barra de teflón de dimensiones adecuadas durante la captura de datos.

Al llevar a cabo cada valoración se realizaron, con ayuda de las micropipetas, una serie de adiciones del titulante en cuestión de $100 \mu L$, $50 \mu L$ y $20 \mu L$ dependiendo del avance de la reacción hasta conseguir llegar al volumen de punto final de la valoración y excediendo un 100% de la valoración para completar la curva de valoración.



Figura 3. 7. Celda de trabajo montada para llevar a cabo los procesos de valoración.

CAPÍTULO 4.

Propuesta, resultados y discusión.

4.1. Estudio teórico de la problemática que se presenta.

El aumento del dióxido de carbono disuelto, $CO_2(ac)$, favorece la reacción de solubilización para el carbonato cálcico, $CaCO_3(s)$, causando que el cuerpo de agua en cuestión se vuelva más ácido, y provocando, poco a poco, que los equilibrios naturales que se dan dentro del ambiente oceánico, se vayan desplazando hacia la formación del ácido carbónico, $H_2CO_3(ac)$, lo cual conlleva la acidificación de la matriz marina, generando afectaciones a los ciclos naturales de los ecosistemas, ocasionando el problema conocido como acidificación marina.

4.1.1. Alternativas de solución.

Nuestra alternativa de solución se lleva a cabo mediante el empleo de una técnica electroquímica. Para este tipo de técnicas, dependiendo de la variable eléctrica primitiva que se determine, existen diferentes alternativas a utilizar. Para la determinación de los potenciales de reducción/oxidación (ORP) o medición de pH se utilizan técnicas potenciométricas (medición de una diferencia de potencial en una celda); para el oxígeno disuelto (OD) se realiza la determinación por amperometría (medición de una corriente eléctrica de tipo farádica); para la determinación de los metales traza y la especiación dentro de una muestra se hace una serie de experimentos por voltamperometría (medición de corrientes farádicas dentro de un intervalo concreto de valores de potencial); mientras que la conductividad y la salinidad se determinan mediante impedimetría (medición de una corriente eléctrica sinusoidal y su subsecuente potencial eléctrico sinusoidal, es decir, una aplicación concreta de la espectroscopía de impedancia electroquímica a una frecuencia específica). (Denuault, 2009, pp. 697-710).

Nuestro proyecto se centrará en la determinación de los niveles de acidez empleando técnicas potenciométricas.

4.1.2. Propuesta de solución.

Se pretende generar un procedimiento que permita la determinación de los niveles de acidez mediante un seguimiento potenciométrico, con lo cual se busca colaborar en disminuir la problemática ambiental correspondiente a la acidificación oceánica, reduciendo costos, tiempo de muestreo y tiempo de análisis de muestra.

Los monitoreos actuales de matrices de agua de mar para la determinación de acidificación marina suelen presentar costos elevados, baja resolución espacial y una diferencia notable entre los tiempos de la toma de la muestra y el análisis de la misma, por lo que existe una necesidad crítica de implementar nuevos procedimientos y tecnologías rentables que puedan proporcionar de forma rutinaria datos de matrices de agua con una alta resolución a escala regional para costas y océanos. Siendo los diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas, una forma gráfica de representar especies al equilibrio químico, tanto para las concentraciones molares efectivas de una especie química sola o en función de otras dentro de un equilibrio químico, ofrecen la posibilidad de generar una nueva metodología para llevar a cabo el monitoreo de matrices de agua de mar procurando

presentar un menor costo, mejor resolución espacial y temporal que los monitoreos actuales mencionados.

4.1.3. Descripción para distintos sistemas de estudio mediante diagramas logarítmicos con transición de estados.

Se llevó a cabo una descripción para distintos sistemas del carbonato, CO_3^{2-} . De manera general, esto se logra por medio de los balances de masa respectivos y de las expresiones de las constantes de equilibrio correspondientes, al encontrar una ecuación que relacione la concentración molar efectiva de una especie en función de un parámetro de amortiguamiento.

Se sugiere consultar *Anexo C* para una descripción de manera detallada sobre la obtención de los diagramas mostrados.

Para generar los diagramas logarítmicos, en la *Tabla 4.1* se muestran las reacciones y los valores de las constantes de equilibrio de formación empleados para la realización de dichos diagramas (Smith & Martell, 1976, pp. 1, 37).

Tabla 4.1. Reacciones químicas empleadas para la realización de los diagramas realizados.

Equilibrio	Equilibrio de reacción	log K_r
4.1	$HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons CO_2(ac) + H_2O(l)$	$\log K_{CO_2}^{HCO_3^-,H} = 6.35$
4.2	$HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$	$\log K_{H_2CO_3}^H = 3.76$
4.3	$CO_3^{2-}(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac)$	$\log K_{HCO_3^-}^H = 10.33$
4.4	$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$	$\log K_{H_2CO_3}^{CO_2(g)} = -4.06$
4.5	$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(ac)$	$\log K_{CO_2}^{CO_2(g)} = -1.47$
4.6	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca_{(ac)}^{2+} + CO_3^{2-}(ac)$	$\log K_{CO_3^{2-}}^{CaCO_3(s)} = -8.32$
4.7	$Ca_{(ac)}^{2+} + HO_{(ac)}^- \rightleftharpoons Ca(OH)_{(ac)}^+$	$\log K_{[Ca(OH)]^+}^{CO_3^{2-}} = 1.30$
4.8	$Ca(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Ca_{(ac)}^{2+} + 2HO_{(ac)}^-$	$\log K_{Ca^{2+}}^{Ca(OH)_{2(s)}} = -5.26$
4.9	$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HO_{(ac)}^-$	$\log K_w = -14.00$

La descripción de estos sistemas mediante estos diagramas de fracciones molares distributivas y diagramas logarítmicos resulta de gran interés, ya que con ellos es posible encontrar las condiciones teóricas necesarias para lograr desarrollar, y eventualmente ejecutar, un procedimiento el cual permita conocer las concentraciones de las especies del sistema de carbonatos en cuestión a las condiciones de trabajo en toda la escala de pH. Ya que las variaciones de concentración son ordenes de magnitud exponenciales, es conveniente linearizarlas por medio de la aplicación de la función logarítmica.

Durante la realización de este proyecto, y en los diagramas mostrados, no se considera la pérdida de $CO_2(g)$, ya que la metodología experimental al abordar estas titulaciones titulométricas se lleva a cabo en sistemas cerrados y sin intercambio de gases. Cabe recalcar, los diagramas presentados se dedujeron y en ninguno de los casos mostrados se obtuvieron de alguna literatura.

DIAGRAMA LOGARÍTMICO PARA EL SISTEMA HOMOGÉNEO DEL $CO_3^{2-} - H^+$.

Esquema de reacción simplificado (Figura 4.1), diagrama de abundancia relativa y el diagrama logarítmico (Figura 4.2) para el sistema homogéneo del $CO_3^{2-} - H^+$ ($H_2CO_3 \mid HCO_3^- \mid CO_3^{2-} \mid CO_2(ac)$).

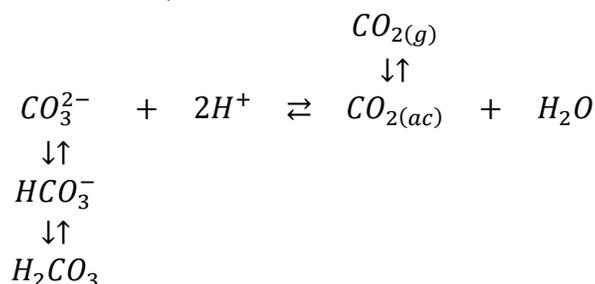


Figura 4. 1. Esquema de reacción para el sistema ($H_2CO_3 \mid HCO_3^- \mid CO_3^{2-} \mid CO_2(ac)$).

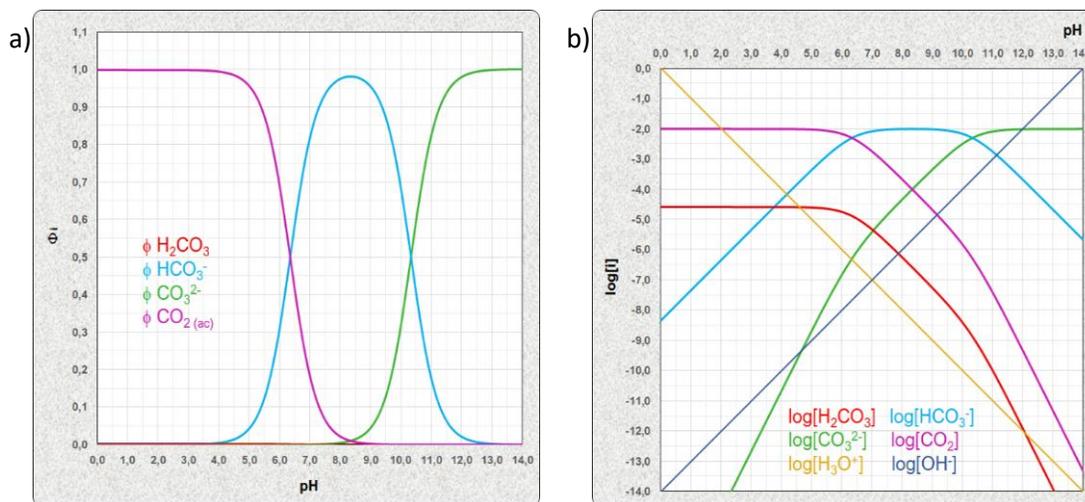


Figura 4. 2. Diagrama de abundancia relativa (a) y diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (b) para el sistema ($H_2CO_3 \mid HCO_3^- \mid CO_3^{2-} \mid CO_2(ac)$).

DIAGRAMA LOGARÍTMICO PARA EL SISTEMA HETEROGÉNEO DEL $CO_3^{2-} - H^+$, TOMANDO EN CUENTA PERDIDA DE MASA DEBIDO AL $CaCO_3(s)$.

Esquema de reacción simplificado (Figura 4.3), diagrama de abundancia relativa y el diagrama logarítmico (Figura 4.4) para el sistema heterogéneo del $CO_3^{2-} - H^+$ ($H_2CO_3 | HCO_3^- | CO_3^{2-} | CO_2(ac) | CaCO_3(s)$).

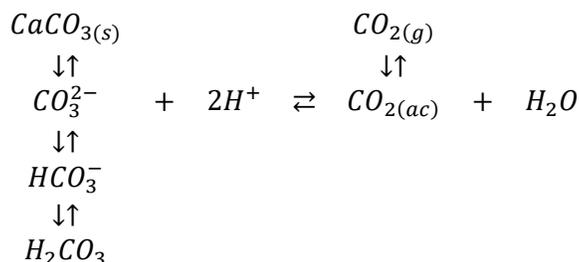


Figura 4. 3. Esquema de reacción para el sistema ($H_2CO_3 | HCO_3^- | CO_3^{2-} | CO_2(ac) | CaCO_3(s)$).

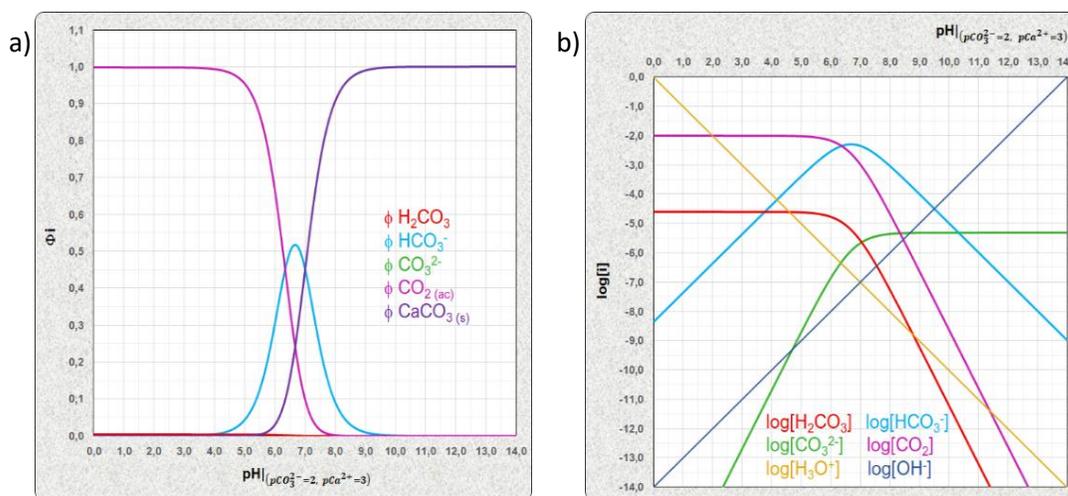


Figura 4. 4. Diagrama de abundancia relativa (a) y diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (b) para el sistema ($H_2CO_3 | HCO_3^- | CO_3^{2-} | CO_2(ac) | CaCO_3(s)$).

DIAGRAMA LOGARÍTMICO PARA EL SISTEMA HETEROGÉNEO DEL $CO_3^{2-} - H^+$, TOMANDO EN CUENTA LA PERDIDA DE MASA DEBIDO AL $CaCO_3(s)$ Y $Ca(OH)_2(s)$.

Esquema de reacción simplificado (Figura 4.5), diagrama de abundancia relativa y el diagrama logarítmico (Figura 4.6) para el sistema heterogéneo del $CO_3^{2-} - H^+$ ($H_2CO_3 | HCO_3^- | CO_3^{2-} | CO_2(ac) | CaCO_3(s) | Ca(OH)_2(s)$).

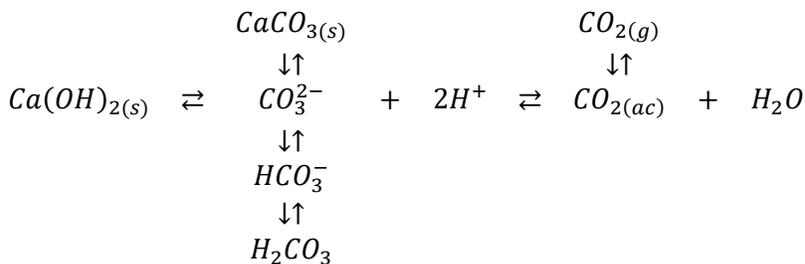


Figura 4. 5. Esquema de reacción para el sistema ($H_2CO_3 | HCO_3^- | CO_3^{2-} | CO_2(ac) | CaCO_3(s) | Ca(OH)_2(s)$).

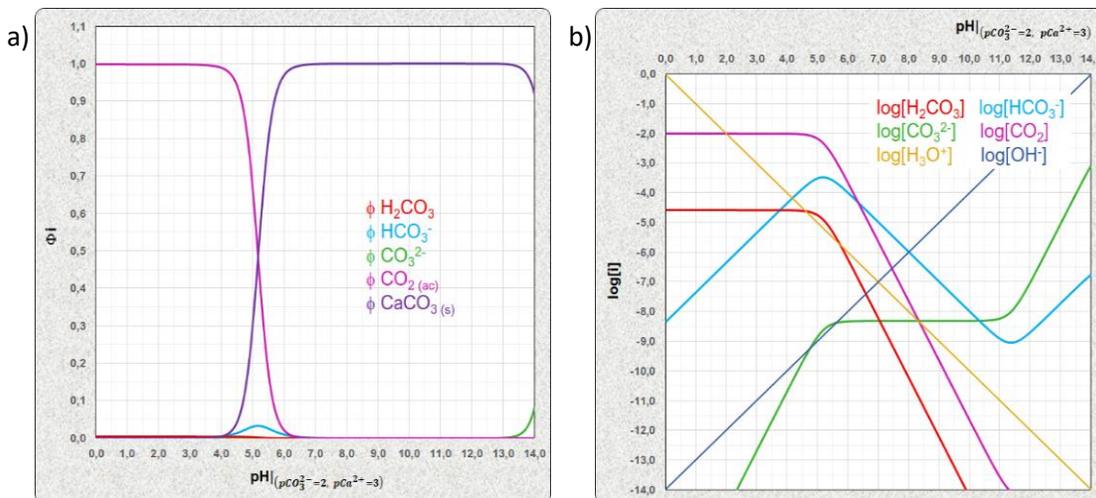


Figura 4. 6. Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (a) y diagrama de abundancia relativa (b) para las especies del sistema (H_2CO_3 | HCO_3^- | CO_3^{2-} | $CO_2(ac)$ | $CaCO_3(s)$ | $Ca(OH)_2(s)$).

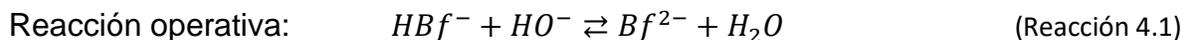
4.1.4. Nuestra propuesta.

Para obtener un resultado con credibilidad y exactitud comprobable en una matriz de agua de mar, mediante potenciometría, se debe determinar los coeficientes de selectividad potenciométrica, $k_{A,B}^{pot}$, del electrodo combinado de vidrio empleado durante los ensayos, con el fin de corregir los valores obtenidos de pH. Esto conlleva la realización de un proceso de calibrado de disoluciones buffer controladas, un montaje experimental adecuado durante cada valoración y presentar un modelo matemático para la determinación de los niveles de acidez y su propagación de la incertidumbre. Para ello, se propone realizar la determinación potenciométrica de los niveles de acidez en las disoluciones amortiguadoras mediante una serie de valoraciones volumétricas, y sus respectivos tratamiento de datos, vía tres modelos de cálculo: mediante la primera y segunda razón de cambio, $\Delta pH/\Delta v$ y $\Delta^2 pH/\Delta v^2$ respectivamente, mediante una serie de funciones particulares tipo Gunnar Gran para antes y después del 100% de la operación analítica en cuestión, $G(v)$ y $H(v)$, y un ajuste no lineal con un polinomio sin segmentación basado en el balance de electroneutralidad particular de las operaciones llevadas a cabo.

4.2. Descripción de los procesos de titulación.

En todas las titulaciones, una vez colocado el electrodo combinado de vidrio dentro de la celda, se realizarán adiciones del titulante de 500 μL , 200 μL , 50 μL y 20 μL , dependiendo del avance de la reacción, prestando mayor detalle en las cercanías del volumen de punto final hasta completar el procedimiento experimental.

➤ Titulación de la disolución de $KHBf$ empleando como titulante $NaOH$.



La titulación de la disolución de $NaOH$ (patrón secundario) se llevo a cabo mediante la utilización de biftalato de potasio, $KHBf$, (patrón primario). Se pesaron 0.1021 g

de $KHBf$ y 0.3147 g de KNO_3 , se trasvasaron cuantitativamente a una celda de vidrio de un tamaño necesario para contener el volumen inicial, $v_0 = 5.0\text{ mL}$, de agua destilada y un exceso del 100% del v.p.f. del titulante empleado, debido a que el proceso de valoración se lleva al 200% (como en todas las valoraciones de este trabajo), se agitó hasta disolver y una vez disuelto se colocó el electrodo dentro de la celda.

➤ **Titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante $NaOH$.**

Reacción operativa: $H^+ + HO^- \rightleftharpoons H_2O$ (Reacción 4.2)

La titulación de la disolución de HNO_3 se llevo a cabo mediante la utilización de la disolución de $NaOH$ (patrón secundario). Se tomaron $v_0 = 5.0\text{ mL}$, de la disolución de ácido, se depositaron en la celda de vidrio empleada, se agitó y se colocó el electrodo combinado de vidrio dentro de la celda.

➤ **Titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante $NaOH$.**

Reacción operativa: $HAcO + HO^- \rightleftharpoons AcO^- + H_2O$ (Reacción 4.3)

La titulación de la disolución amortiguadora de acetatos para la especie ácida, F_{HAcO} , se llevó a cabo mediante el uso de la disolución de $NaOH$ (patrón secundario). Se tomaron $v_0 = 5.0\text{ mL}$, de la disolución amortiguadora y se depositaron en la celda de vidrio empleada, se agitó y se colocó el electrodo combinado de vidrio dentro de la celda.

➤ **Titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante HNO_3 .**

Reacción operativa: $AcO^- + H^+ \rightleftharpoons HAcO$ (Reacción 4.4)

La titulación de la disolución amortiguadora de acetatos para la especie básica, F_{NaAcO} , se llevo a cabo mediante el empleo de la disolución de HNO_3 (patrón secundario). Se tomaron $v_0 = 5.0\text{ mL}$, de la disolución amortiguadora y se depositaron en la celda de vidrio empleada, se agitó y se colocó el electrodo combinado de vidrio dentro de la celda.

➤ **Titulación de la disolución del buffer de fosfatos empleando como valorante $NaOH$.**

Reacción operativa: $H_2PO_4^- + HO^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O$ (Reacción 4.5)

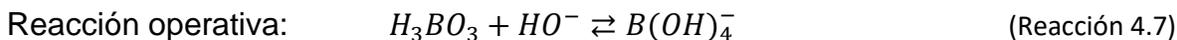
La titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos para la especie ácida, $F_{NaH_2PO_4 \cdot H_2O}$, se llevó a cabo mediante el uso de la disolución de $NaOH$ (patrón secundario). Se tomaron $v_0 = 5.0\text{ mL}$, de la disolución amortiguadora y se depositaron en la celda de vidrio empleada, se agitó y se colocó el electrodo combinado de vidrio dentro de la celda.

➤ **Titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante HNO_3 .**

Reacción operativa: $HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$ (Reacción 4.6)

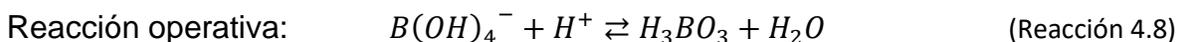
La titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos para la especie básica, $C_{HPO_4^{2-}}$, se llevó a cabo mediante el uso de la disolución de HNO_3 (patrón secundario). Se tomaron $v_0 = 5.0 \text{ mL}$, de la disolución amortiguadora y se depositaron en la celda de vidrio empleada, se agitó y se colocó el electrodo combinado de vidrio dentro de la celda.

➤ **Titulación de la disolución del buffer de boratos empleando como titulante NaOH.**



La titulación de la disolución amortiguadora de boratos para la especie ácida, $C_{H_3BO_3}$, se llevó a cabo mediante el uso de la disolución de $NaOH$ (patrón secundario). Se tomaron $v_0 = 5.0 \text{ mL}$, de la disolución amortiguadora y se depositaron en la celda de vidrio empleada, se agitó y se colocó el electrodo combinado de vidrio dentro de la celda.

➤ **Titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante HNO_3 .**



La titulación de la disolución amortiguadora de boratos para la especie básica, $C_{[B(OH)_4]^-}$, se llevó a cabo mediante la utilización de la disolución de HNO_3 (patrón secundario). Se tomaron $v_0 = 5.0 \text{ mL}$, de la disolución amortiguadora y se depositaron en la celda de vidrio empleada, se agitó y se colocó el electrodo combinado de vidrio dentro de la celda.

4.3. Modelos de cálculo.

4.3.1. Primera y segunda razón de cambio.

Se muestra el tratamiento matemático para el método de la primera y segunda razón de cambio, $\Delta pH/\Delta v$ y $\Delta^2 pH/\Delta v^2$ respectivamente (Fig. 4.7).

Datos		1 ^{ra} razón de cambio.		2 ^{da} razón de cambio.	
$v_i (\mu\text{L})$	pH	$v_j (\mu\text{L})$	$\frac{\Delta pH}{\Delta v} (\mu\text{L}^{-1})$	$v_k (\mu\text{L})$	$\frac{\Delta(\Delta pH/\Delta v)}{\Delta v} (\mu\text{L}^{-2})$
55.0	4.565	}	55.5	0.155	}
56.0	4.720		56.5	0.226	
57.0	4.946		57.5	0.307	
58.0	5.253		58.5	0.340	
59.0	5.533				
				56.0	0.071
				57.0	0.081
				58.0	0.033

Figura 4. 7. Hoja de cálculo obtenida típicamente para el tratamiento mediante el método de la 1^{ra} y de la 2^{da} razón de cambio.

Este tratamiento se llevó a cabo para todas las titulaciones. A manera de ejemplo, se muestra el tratamiento matemático para los primeros datos de la Figura 4.7:

$$\frac{\Delta pH}{\Delta v} = \frac{(4.720 - 4.565)}{(56.0 - 55.0)\text{mL}} = \frac{0.155}{1\text{mL}} = 0.155 \text{ mL}^{-1}$$

$$\frac{\Delta(\Delta pH/\Delta v)}{\Delta v} = \frac{(0.226 - 0.155) \text{ mL}^{-1}}{(56.5 - 55.5) \text{ mL}} = \frac{0.071 \text{ mL}^{-1}}{1 \text{ mL}} = 0.071 \text{ mL}^{-2}$$

Mediante este método se llevó a cabo un tratamiento de datos primario con el fin de obtener un valor tentativo del volumen del punto final de cada una de las disoluciones preparadas. Ecuación generalizada para la primera razón de cambio:

$$\frac{\Delta pH}{\Delta v} = \frac{pH_{(i+1)} - pH_i}{v_{(i+1)} - v_i} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Ecuación generalizada para la segunda razón de cambio:

$$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta v^2} = \frac{\Delta(\Delta pH/\Delta v)}{\Delta v} = \frac{(\Delta pH/\Delta v)_{(j+1)} - (\Delta pH/\Delta v)_j}{v_{(j+1)} - v_j} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde:

v_i = volumen agregado durante la valoración

$$v_j = \frac{(v_{(i+1)} + v_i)}{2} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$v_k = \frac{(v_{(j+1)} + v_j)}{2} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Realizado este tratamiento de datos, se procedió a graficar las columnas correspondientes para obtener la primera razón de cambio y la segunda razón de cambio, $\Delta pH/\Delta v$ y $\Delta^2 pH/\Delta v^2$ respectivamente para cada valoración. Debido a que los gráficos se obtuvieron mediante una sucesión de puntos, y no mediante unas funciones continuas, no es posible realizar una primera y una segunda derivada, por lo que estrictamente se aplicó lo que se denomina como una primera y segunda razón de cambio. De los resultados obtenidos, se conservó el v_{pf} de la primera razón de cambio, buscando conservar el resultado con un menor error.

4.3.2. Función Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$.

Se dedujeron una serie de funciones particulares, tipo Gunnar Gran para antes y después del 100% de la operación analítica en cuestión, $G(v)$ y $H(v)$ respectivamente. Con este modelo de cálculo se obtuvo un nuevo valor del volumen de punto final y algunos otros parámetros de interés para cada una de las disoluciones, esto con el objetivo de encontrar un valor más exacto al valor real del volumen de punto final. En ambas funciones se limitó el número puntos buscando cumplir con un $R^2 \geq 0.999$.

Cada una de las ecuaciones propuestas para el análisis mediante el método de Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$, se dedujeron de manera particular para cada equilibrio químico asociado al proceso de valoración volumétrica y considerado las especies predominantes para antes y después del punto de equivalencia según cada una de las operaciones analíticas. Se sugiere consultar *Anexo D* para una descripción de manera detallada sobre su obtención y el *Anexo E* para una descripción de sobre el criterio de nulidad de dichas funciones.

➔ **Funciones de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.**

→ Para antes del punto de equivalencia

$$G(v) = v (10^{-pH}) = \frac{v_0 \left(\frac{m_{KHBf}}{v_0 M_{KHBf}} \right) K_H^{HBf^-}}{C_{base}} - v K_H^{HBf^-} \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

→ Para después del punto de equivalencia

$$H(v) = (v_0 + v) 10^{pH} = v \frac{C_{base}}{K_w} - \frac{v_0 \left(\frac{m_{KHBf}}{v_0 M_{KHBf}} \right)}{K_w} \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

➔ **Funciones de la titulación de la disolución de HNO₃ empleando como titulante la disolución de NaOH.**

→ Para antes del punto de equivalencia

$$G(v) = 10^{-pH} (v_0 + v) = v_0 C_{ácido} - v C_{base} \quad (\text{Ecuación 4.7})$$

→ Para después del punto de equivalencia

$$H(v) = \frac{(v_0 + v) 10^{pH}}{C_{base}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_{ácido}}{C_{base} K_w} \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

➔ **Funciones de la titulación del buffer de acetatos (AcOH / AcO⁻) empleando como titulante la disolución de NaOH.**

→ Para antes del punto de equivalencia

$$G(v) = v (10^{-pH}) = \frac{C_0 v_0 K_H^{HAcO}}{C_{base}} - v K_H^{HAcO} \quad (\text{Ecuación 4.9})$$

→ Para después del punto de equivalencia

$$H(v) = \frac{(v_0 + v) 10^{pH}}{C_{base}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} \quad (\text{Ecuación 4.10})$$

➔ **Funciones de la titulación del buffer de acetatos (AcOH / AcO⁻) empleando como titulante la disolución de HNO₃.**

→ Para antes del punto de equivalencia

$$G(v) = v 10^{pH} = \frac{C_0 v_0}{C_{ácido} K_H^{HAcO}} - v \frac{1}{K_H^{HAcO}} \quad (\text{Ecuación 4.11})$$

→ Para después del punto de equivalencia

$$H(v) = \frac{(v_0 + v) 10^{(14 - pH)}}{C_{ácido}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} \quad (\text{Ecuación 4.12})$$

➔ **Funciones de la titulación del buffer de fosfatos (H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻) empleando como titulante la disolución de NaOH.**

→ Para antes del punto de equivalencia

$$G(v) = v (10^{-pH}) = \frac{C_0 v_0 K_H^{H_2PO_4^-}}{C_{base}} - v K_H^{H_2PO_4^-} \quad (\text{Ecuación 4.13})$$

→ Para después del punto de equivalencia

$$H(v) = \frac{(v_0+v) 10^{pH}}{C_{base}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} \quad (\text{Ecuación 4.14})$$

↻ **Funciones de la titulación del buffer de fosfatos ($H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$) empleando como titulante la disolución de HNO_3 .**

→ Para antes del punto de equivalencia

$$G(v) = v 10^{pH} = \frac{C_0 v_0}{C_{ácido} K_H^{H_2PO_4^-}} - v \frac{1}{K_H^{H_2PO_4^-}} \quad (\text{Ecuación 4.15})$$

→ Para después del punto de equivalencia

$$H(v) = \frac{(v_0+v) 10^{(14-pH)}}{C_{ácido}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} \quad (\text{Ecuación 4.16})$$

↻ **Funciones de la titulación del buffer de boratos ($H_3BO_3 / B(OH)_4^-$) empleando como titulante la disolución de $NaOH$.**

→ Para antes del punto de equivalencia

$$G(v) = v (10^{-pH}) = \frac{C_0 v_0 K_H^{H_3BO_3}}{C_{base}} - v K_H^{H_3BO_3} \quad (\text{Ecuación 4.17})$$

→ Para después del punto de equivalencia

$$H(v) = \frac{(v_0+v) 10^{pH}}{C_{base}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} \quad (\text{Ecuación 4.18})$$

↻ **Funciones de la titulación del buffer de boratos ($H_3BO_3 / B(OH)_4^-$) empleando como titulante la disolución de HNO_3 .**

→ Para antes del punto de equivalencia

$$G(v) = v 10^{pH} = \frac{C_0 v_0}{C_{ácido} K_H^{H_3BO_3}} - v \frac{1}{K_H^{H_3BO_3}} \quad (\text{Ecuación 4.19})$$

→ Para después del punto de equivalencia

$$H(v) = \frac{(v_0+v) 10^{(14-pH)}}{C_{ácido}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} \quad (\text{Ecuación 4.20})$$

4.3.3. Función no lineal.

Se dedujeron una serie de funciones particulares, mediante un ajuste no lineal de los datos experimentales, a través de un polinomio sin segmentación que representa la curva teórica de valoración volumétrica. Éste polinomio se basa en el balance de electroneutralidad de cada una de las operaciones analíticas, presentadas en términos de sus parámetros operacionales.

↻ **Polinomio de la titulación de la disolución de $KHBf$ empleando como titulante la disolución de $NaOH$.**

$$v_{fitted} = \frac{v_0 \left([HO^-] - [H^+] + 2 \left(\frac{m_{KHBf}}{v_0 M_{KHBf}} \right) \varphi_0 + \left(\frac{m_{KHBf}}{v_0 M_{KHBf}} \right) \varphi_1 - \frac{m_{KHBf}}{v_0 M_{KHBf}} \right)}{([H^+] - [HO^-] + C_{base})} \quad (\text{Ecuación 4.21})$$

- ➔ **Polinomio de la titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH .**

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([\text{HO}^-] - [\text{H}^+] + C_{\text{ácido}})}{([\text{H}^+] - [\text{HO}^-] + C_{\text{base}})} \quad (\text{Ecuación 4.22})$$

- ➔ **Polinomio de la titulación del buffer de acetatos ($\text{AcOH} / \text{AcO}^-$) empleando como titulante la disolución de NaOH .**

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([\text{HO}^-] - [\text{H}^+] + (C_{\text{NaAcO}} + C_{\text{HAcO}}) * \varphi_0 - C_{\text{NaAcO}})}{([\text{H}^+] - [\text{HO}^-] + C_{\text{base}})} \quad (\text{Ecuación 4.23})$$

- ➔ **Polinomio de la titulación del buffer de acetatos ($\text{AcOH} / \text{AcO}^-$) empleando como titulante la disolución de HNO_3 .**

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([\text{HO}^-] - [\text{H}^+] + (C_{\text{NaAcO}} + C_{\text{HAcO}}) * \varphi_0 - C_{\text{NaAcO}})}{([\text{H}^+] - [\text{HO}^-] - C_{\text{ácido}})} \quad (\text{Ecuación 4.24})$$

- ➔ **Polinomio de la titulación del buffer de fosfatos ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$) empleando como titulante la disolución de NaOH .**

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([\text{HO}^-] - [\text{H}^+] - C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - C_{\text{HPO}_4^{2-}} + (2\varphi_1 + \varphi_2) C_{\text{buffer}})}{([\text{H}^+] - [\text{HO}^-] + C_{\text{base}})} \quad (\text{Ecuación 4.25})$$

- ➔ **Polinomio de la titulación del buffer de fosfatos ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$) empleando como titulante la disolución de HNO_3 .**

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([\text{HO}^-] - [\text{H}^+] - C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - C_{\text{HPO}_4^{2-}} + (2\varphi_1 + \varphi_2) C_{\text{buffer}})}{([\text{H}^+] - [\text{HO}^-] - C_{\text{ácido}})} \quad (\text{Ecuación 4.26})$$

- ➔ **Polinomio de la titulación del buffer de boratos ($\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{B(OH)}_4^-$) empleando como titulante la disolución de NaOH .**

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([\text{HO}^-] - [\text{H}^+] + \varphi_0 C_{\text{buffer}} - \frac{C_{\text{buffer}}}{2})}{([\text{H}^+] - [\text{HO}^-] + C_{\text{base}})} \quad (\text{Ecuación 4.27})$$

- ➔ **Polinomio de la titulación del buffer de boratos ($\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{B(OH)}_4^-$) empleando como titulante la disolución de HNO_3 .**

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([\text{HO}^-] - [\text{H}^+] + \varphi_0 C_{\text{buffer}} - \frac{C_{\text{buffer}}}{2})}{([\text{H}^+] - [\text{HO}^-] - C_{\text{ácido}})} \quad (\text{Ecuación 4.28})$$

La bondad del ajuste posee un cierto grado de confianza (95%) que permite conocer el valor de algunos parámetros de interés y constantes aparentes, además, de dar información sobre la concentración exacta de las especies químicas participantes en la reacción operativa. En estas expresiones, φ_0 representa la fracción molar distributiva del polirreceptor de cada sistema ácido – base; mientras que φ_1 y φ_2 son las fracciones de las especies mono y biprotonadas respectivamente.

Se sugiere consultar *Anexo F* y *Anexo G* para una descripción sobre la obtención de los polinomios no lineales.

4.4. Resultados.

Para los gráficos mostrados de los tres modelos de cálculo se colocó la figura del gráfico completo, con la totalidad de los datos obtenidos en grande, y en pequeño se muestran los intervalos en el eje x del gráfico en las cercanías del volumen de punto final para cada titulación. Esto con el objetivo de generar un énfasis en cambios más significativos de las valoraciones y observar los cambios bruscos en las cercanías del volumen de punto final. Los resultados fueron obtenidos a una fuerza iónica nominal de $I = 0.7226 \text{ mol L}^{-1}$, y las valoraciones titulométricas se llevaron a cabo por quintuplicado ($n=5$).

4.4.1. Resultados Electrodo Scholar Corning 420®.

Resultados para el control de las disoluciones correspondientes al electrodo Scholar Corning 420®, realizando el seguimiento potenciométrico mediante un potenciómetro Corning Scholar 425®. Se sugiere consultar sección 3.4. *Montaje Experimental* para una descripción sobre la infraestructura empleada.

➔ Resultados de la titulación de la disolución de $KHBf$ empleando como titulante la disolución de $NaOH$.

En la *Figura 4.8* se observa el registro típico obtenido para la valoración de la disolución de $NaOH$ mediante el empleo de biftalato de potasio, $KHBf$, previamente descrito.

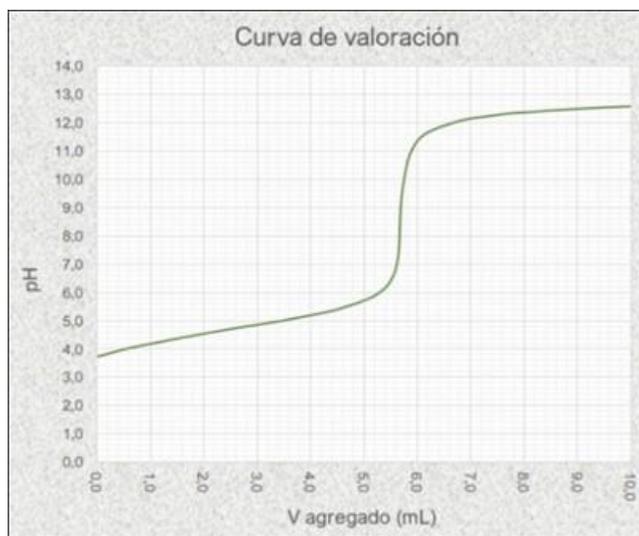


Figura 4. 8. Electrodo Scholar Corning 420. Registro típico para la curva de titulación de una alícuota de la disolución de $KHBf$ realizando adiciones de la disolución de $NaOH$, pH vs $V_{agregado}$.

En todas la titulaciones se observa un cambio brusco de la propiedad pH en las inmediaciones del valor del volumen del punto final de cada valoración. Dicho volumen de punto final es directamente proporcional a la concentración de la especie ácida o alcalina en cuestión que compone la disolución valorada, por lo que

mediante el tratamiento matemático conveniente se puede estimar y asegurar con un cierto valor de incertidumbre la concentración de la especie en cuestión.

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 21.7 °C.

Tabla 4. 2. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
A1	5.63	0.0891
A2	5.77	0.0891
A3	5.76	0.0884
A4	5.69	0.0882
A5	5.76	0.0888
Promedio	5.72	0.0887

Tabla 4. 3. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para la primera razón de cambio de la titulación de disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v _{pf} (mL)	6.06x10 ⁻²	1.06
C _{NaOH} (mol L ⁻¹)	4.19 x10 ⁻⁴	0.47

Tabla 4. 4. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol L ⁻¹)	pK _H ^{H₂Bf}	pK _w	r ² G(v)	r ² H(v)
A1	5.5863	0.0898	1.8009	13.4981	0.99941	0.99923
A2	5.5747	0.0922	1.7422	13.4995	0.99904	0.99904
A3	5.6715	0.0898	1.8021	13.4819	0.99929	0.99929
A4	5.5681	0.0901	1.7296	13.4190	0.99931	0.99931
A5	5.5627	0.0920	1.7012	13.5168	0.99902	0.99915
Promedio	5.5926	0.0908	1.7552	13.4830	N/D	N/D

Tabla 4. 5. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v _{pf} (mL)	4.49x10 ⁻²	0.80
C _{NaOH} (mol L ⁻¹)	1.21x10 ⁻³	1.33
pK _H ^{H₂Bf}	4.48x10 ⁻²	2.55
pK _w	3.79x10 ⁻²	0.28

Tabla 4. 6. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Concentración (mol L ⁻¹)	pK _w	log(β ₁ ^{Bf²⁻H})	log(β ₂ ^{Bf²⁻H})	R ²	Grados de libertad
A1	0.0882	14.085	4.822	6.219	0.99963	79
A2	0.0884	14.009	4.820	6.224	0.99936	79
A3	0.0876	14.006	4.818	6.237	0.99940	79
A4	0.0874	14.003	4.743	6.221	0.99917	79
A5	0.0882	14.037	4.782	6.230	0.99951	79
Promedio	0.0880	14.028	4.797	6.226	N/D	N/D

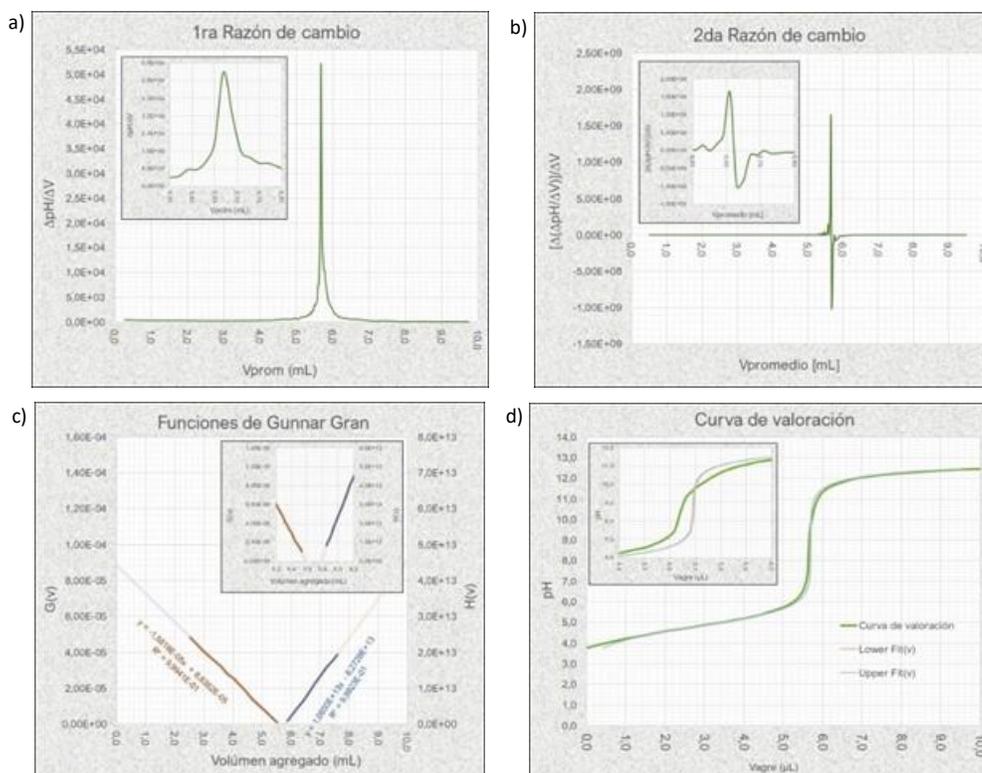


Figura 4. 9. Electrodo Scholar Corning 420. Titulación de una alícuota de la disolución KHBf realizando adiciones de la disolución de NaOH: a) Primera razón de cambio. b) Segunda razón de cambio. c) Funciones Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). d) Función no lineal, F(v).

Tabla 4. 7. Electrodo Scholar Corning 420. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de KHBf empleando comotitulante la disolución de NaOH.

Parámetro		Valor obtenido	
C_{NaOH} (mol L ⁻¹)		0.087962	
pK _w		14.03	
pH _{buffer} :		12.94	
$\log(\beta_1^{Bf^{2-} H})$	4.80	$pK_H^{HBf^-}$	4.80
$\log(\beta_2^{Bf^{2-} H})$	6.23	$pK_H^{H_2Bf}$	1.43

Tabla 4. 8. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
C_{NaOH} (mol L ⁻¹)	4.15×10^{-4}	0.47
$\log(\beta_1^{Bf^{2-} H})$	3.44×10^{-2}	0.72
$\log(\beta_2^{Bf^{2-} H})$	7.08×10^{-3}	0.11
pK _w	3.47×10^{-2}	0.25

➡ **Resultados de la titulación de la disolución de HNO₃ empleando como titulante la disolución de NaOH.**

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 22.3 °C.

Tabla 4. 9. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH ($n=5$).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L^{-1})
B1	4.76	0.084
B2	4.80	0.084
B3	4.76	0.084
B4	4.80	0.084
B5	4.80	0.084
Promedio	4.78	0.084

Tabla 4. 10. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	2.19×10^{-2}	0.46
C_{HNO_3} (mol L^{-1})	3.85×10^{-4}	0.46

Tabla 4. 11. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$, de la titulación de disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH ($n=5$).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por $G(v)$ (mL)	Concentración (mol L^{-1})	pK_w	$r^2 G(v)$	$r^2 H(v)$
B1	4.7085	0.0828	14.1436	0.99983	0.99929
B2	4.7106	0.0829	14.1152	0.99923	0.99911
B3	4.6423	0.0817	14.0729	0.99933	0.99911
B4	4.7236	0.0831	14.0479	0.99958	0.99908
B5	4.7199	0.0830	14.1329	0.99909	0.99942
Promedio	4.7142	0.0829	14.1382	N/D	N/D

Tabla 4. 12. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para las funciones de tipo Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$, de la titulación de disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	3.34×10^{-2}	0.71
C_{HNO_3} (mol L^{-1})	5.88×10^{-4}	0.71
pK_w	4.07×10^{-2}	0.29

Tabla 4. 13. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH ($n=5$).

No de serie	Concentración (mol L^{-1})	pK_w	R^2	Grados de libertad
B1	0.0859	14.1530	0.99965	76
B2	0.0857	14.1064	0.99963	76
B3	0.0861	14.0619	0.99915	76
B4	0.0859	14.0426	0.99966	76
B5	0.0862	14.1296	0.99951	76
Promedio	0.0860	14.0987	N/D	N/D

Tabla 4. 14. Electrodo Scholar Corning 420. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH .

Parámetro	Valor obtenido
C_{HNO_3} (mol L^{-1})	0.085972
pK_w	14.10
$\text{pH}_{\text{buffer}}$:	1.07

Tabla 4. 15. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de HNO₃ empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
C_{HNO_3} (mol L ⁻¹)	1.73×10^{-4}	0.20
pK_w	4.60×10^{-2}	0.33

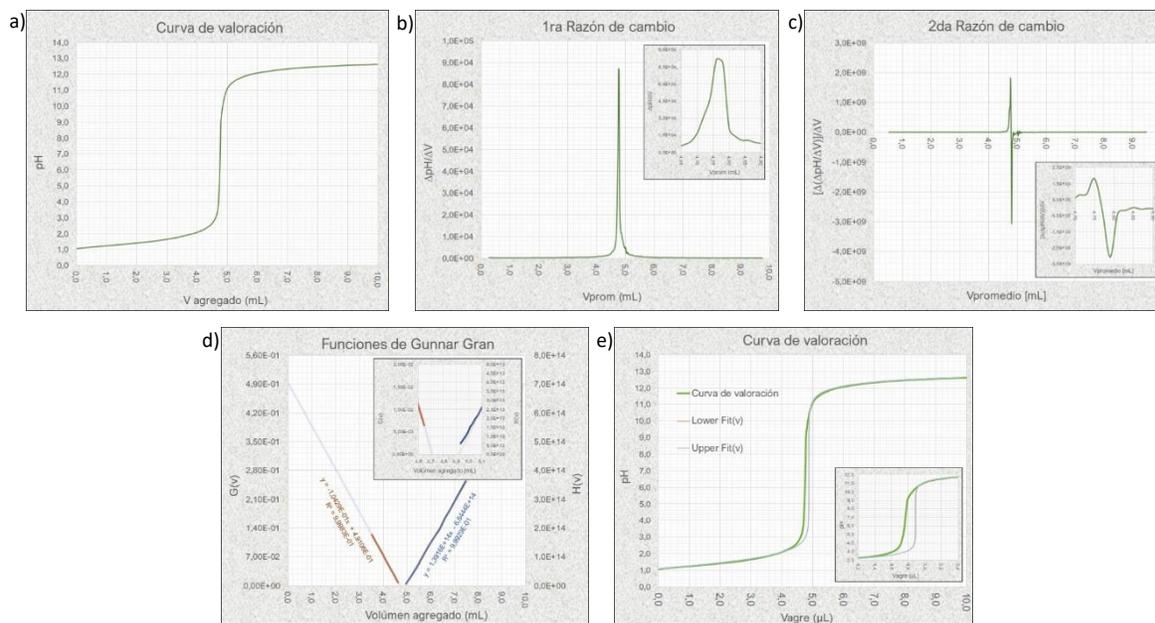


Figura 4. 10. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución de HNO₃ realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).

➡ Disolución buffer de Acetatos (AcOH / AcO⁻).

- Titulación empleando como titulante la disolución de NaOH.

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 25.8 °C.

Tabla 4. 16. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados primera razón de cambio para la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
C1	2.69	0.0473
C2	2.69	0.0473
C3	2.67	0.0470
C4	2.67	0.0470
C5	2.77	0.0487
Promedio	2.70	0.0475

Tabla 4. 17. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	4.15×10^{-2}	1.54
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)	7.30×10^{-4}	1.54

Tabla 4. 18. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$, de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH ($n=5$).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por $G(v)$ (mL)	Concentración (mol L ⁻¹)	pK_a^{HAcO}	pK_w	$r^2 G(v)$	$r^2 H(v)$
C1	2.6593	0.0468	5.0299	14.4684	0.99917	0.99912
C2	2.6511	0.0466	5.0274	14.3496	0.99828	0.99929
C3	2.6254	0.0462	5.0442	14.3754	0.99908	0.99924
C4	2.6370	0.0464	5.0570	14.4741	0.99914	0.99953
C5	2.6964	0.0474	5.0985	14.2508	0.99910	0.99954
Promedio	2.6539	0.0467	5.0514	14.3836	N/D	N/D

Tabla 4. 19. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para las funciones tipo Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$, de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	2.71×10^{-2}	1.02
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)	4.77×10^{-5}	1.02
pK_a^{HAcO}	2.89×10^{-2}	0.57
pK_w	9.25×10^{-2}	0.64

Tabla 4. 20. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH ($n=5$).

No de serie	Concentración especie ácida (mol L ⁻¹)	Concentración especie básica (mol L ⁻¹)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK_w	$\log(\beta_1^{AcO^- H})$	R^2	Grados de libertad
C1	0.0480	0.0299	0.0779	13.955	4.795	0.99931	61
C2	0.0480	0.0298	0.0778	13.842	4.795	0.99931	61
C3	0.0476	0.0299	0.0775	13.926	4.788	0.99926	61
C4	0.0476	0.0299	0.0774	14.010	4.797	0.99942	61
C5	0.0480	0.0297	0.0777	13.810	4.810	0.99941	61
Promedio	0.0478	0.0298	0.0777	13.909	4.797	N/D	N/D

Tabla 4. 21. Electrodo Scholar Corning 420. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor obtenido
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)	0.047845
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)	0.029842
pK_w	13.91
pH_{buffer}	4.59
$\log(\beta_1^{AcO^- H})$	4.80
pK_a^{HAcO}	4.80

Tabla 4. 22. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)	2.48×10^{-4}	0.52
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)	1.07×10^{-4}	0.36
C_{buffer} acetatos (mol L ⁻¹)	2.06×10^{-4}	0.26
$\log(\beta_1^{AcO^- H})$	7.86×10^{-3}	0.16
pK_w	8.20×10^{-2}	0.59

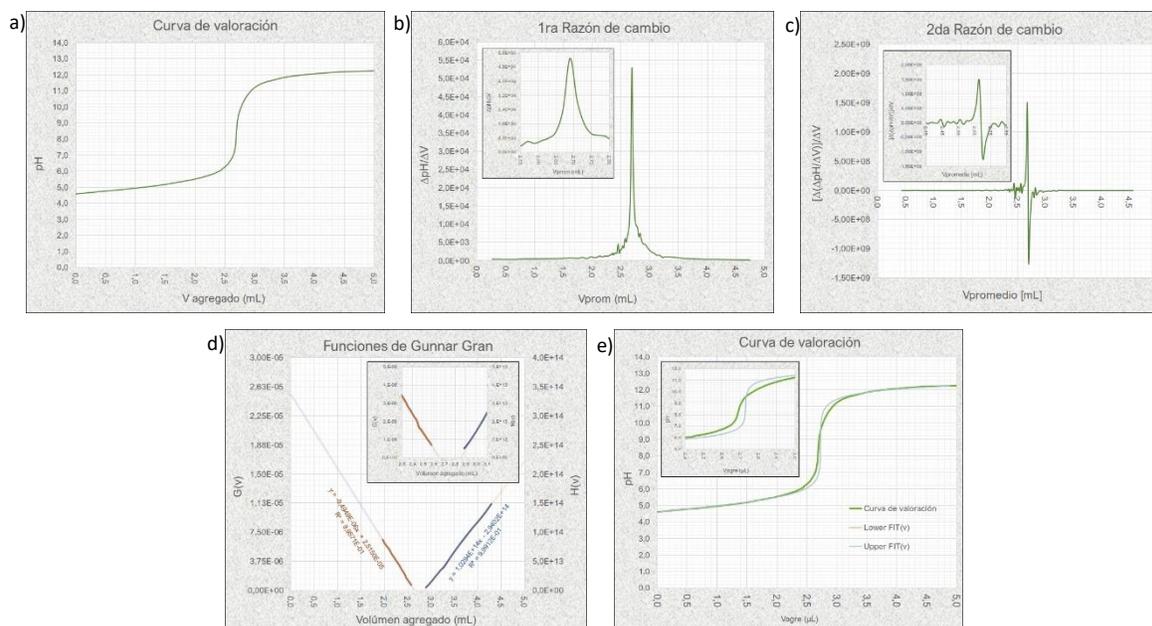


Figura 4. 11. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de acetatos ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) realizando adiciones de la disolución de NaOH . b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, $G(v)$ (izquierda) y $H(v)$ (derecha). e) Función no lineal. $F(v)$.

• Titulación empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 21.3 °C.

Tabla 4. 23. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 ($n=5$).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenida por la 1ra razón de cambio (mol L^{-1})
D1	2.55	0.0438
D2	2.56	0.0440
D3	2.58	0.0444
D4	2.58	0.0444
D5	2.47	0.0425
Promedio	2.55	0.0438

Tabla 4. 24. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	4.55×10^{-2}	1.79
C_{AcO^-} (mol L^{-1})	7.82×10^{-4}	1.79

Tabla 4. 25. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$, de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO ($n=5$).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por $G(v)$ (mL)	Concentración (mol L^{-1})	pK_a^{HAcO}	pK_w	$r^2 G(v)$	$r^2 H(v)$
D1	2.6458	0.0455	4.1451	14.3877	0.99883	0.99930
D2	2.7005	0.0464	4.0518	14.3514	0.99913	0.99918
D3	2.6252	0.0451	4.0917	14.3871	0.99891	0.99900
D4	2.6109	0.0449	4.1070	14.3544	0.99847	0.99971
D5	2.6439	0.0455	4.0746	14.3604	0.99906	0.99961
Promedio	2.6452	0.0455	4.0940	14.3682	N/D	N/D

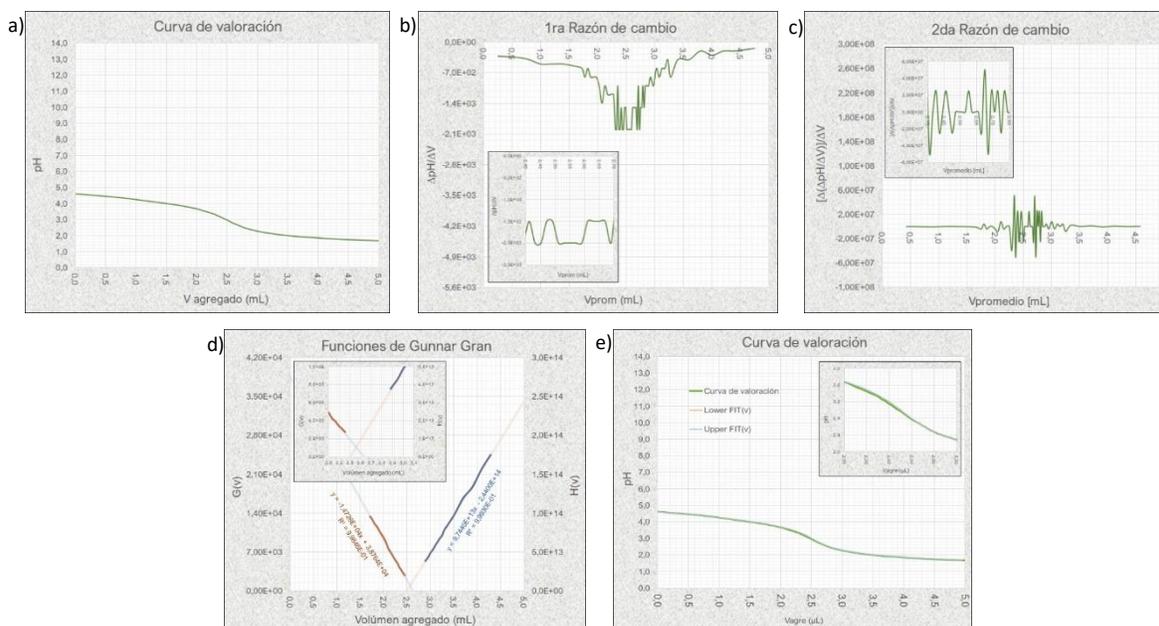


Figura 4. 12. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de acetatos ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) realizando adiciones de la disolución de HNO_3 . b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, $G(v)$ (izquierda) y $H(v)$ (derecha). e) Función no lineal. $F(v)$.

Tabla 4. 26. Electrodo Scholar Corning 420. Destándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$, de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	3.41×10^{-2}	1.29
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)	5.86×10^{-4}	1.29
pK_a^{HACO}	3.52×10^{-2}	0.86
pK_w	1.78×10^{-2}	0.12

Tabla 4. 27. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 (n=5).

No de serie	Concentración especie ácida (mol L ⁻¹)	Concentración especie básica (mol L ⁻¹)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK_w	$\log(\beta_1^{\text{AcO}^- \text{H}})$	R ²	Grados de libertad
D1	0.0423	0.0437	0.0860	4.590	14.000	0.99991	61
D2	0.0422	0.0438	0.0860	4.599	14.000	0.99955	61
D3	0.0424	0.0432	0.0856	4.522	14.000	0.99963	61
D4	0.0424	0.0434	0.0859	4.520	14.000	0.99935	61
D5	0.0425	0.0434	0.0859	4.551	14.000	0.99968	61
Promedio	0.0424	0.0435	0.0859	4.556	14.000	N/D	N/D

Tabla 4. 28. Electrodo Scholar Corning 420. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetro	Valor obtenido
C_{HACO} (mol L ⁻¹)	0.042368
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)	0.043513
pK_w	14.00
pH_{buffer}	4.57
$\log(\beta_1^{\text{AcO}^- \text{H}})$	4.56
pK_a^{HACO}	4.56

Tabla 4. 29. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)	1.12×10^{-4}	0.26
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)	2.50×10^{-4}	0.57
C_{buffer} acetatos (mol L ⁻¹)	1.81×10^{-4}	0.21
$\log(\beta_1^{AcO^- H})$	3.67×10^{-2}	0.81
pK _w	8.15×10^{-6}	0.0001

➡ **Disolución buffer de fosfatos (H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻).**

- Titulación empleando como titulante la disolución de NaOH.

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 23.4 °C.

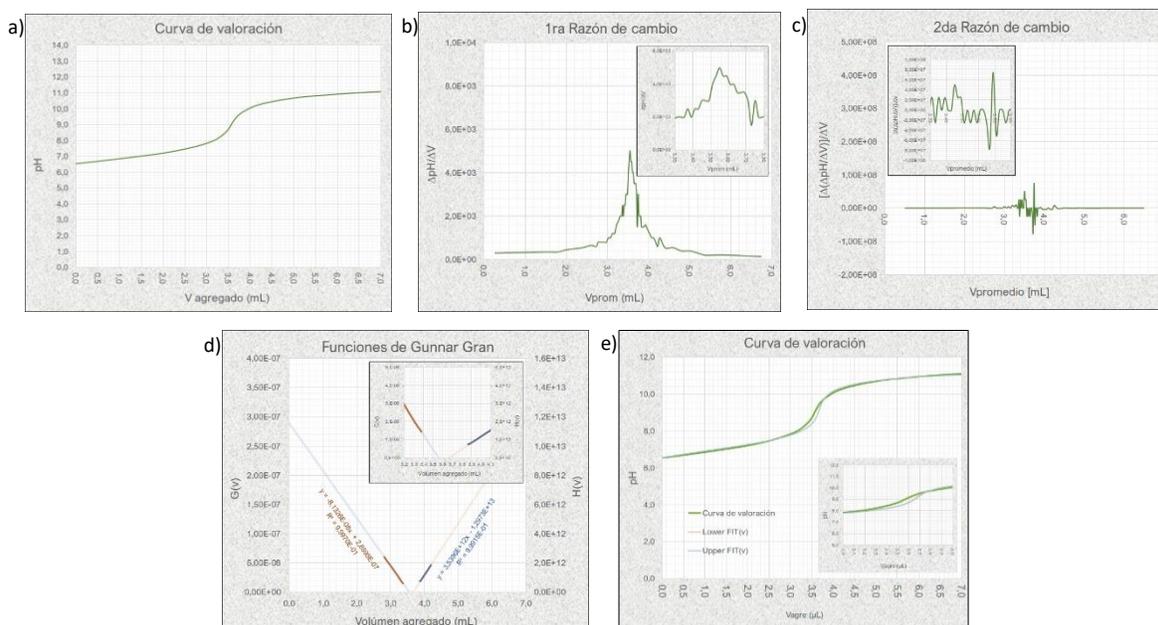


Figura 4. 13. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de fosfatos (H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).

Tabla 4. 30. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
E1	3.55	0.0625
E2	3.46	0.0609
E3	3.45	0.0609
E4	3.47	0.0610
E5	3.55	0.0625
Promedio	3.50	0.0615

Tabla 4. 31. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
V_{pf} (mL)	4.76×10^{-2}	1.36
$C_{H_2PO_4^-}$ (mol L ⁻¹)	8.38×10^{-4}	1.36

Tabla 4. 32. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol/L)	$pK_H^{H_2PO_4^-}$	pK _w	r ² G(v)	r ² H(v)
E1	3.5608	0.0626	7.1038	13.1330	0.99926	0.99913
E2	3.4728	0.0611	7.0851	13.2655	0.99949	0.99911
E3	3.4716	0.0611	7.0853	13.2718	0.99935	0.99911
E4	3.4810	0.0612	7.1087	13.1875	0.99923	0.99616
E5	3.5534	0.0625	7.0898	13.1130	0.99970	0.99915
Promedio	3.5079	0.0617	7.0945	13.1942	N/D	N/D

Tabla 4. 33. Electrodo Scholar Corning 420. Destándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadoras de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
V_{pf} (mL)	4.51×10^{-2}	1.29
$C_{H_2PO_4^-}$ (mol L ⁻¹)	7.93×10^{-4}	1.29
$pK_H^{H_2PO_4^-}$	1.10×10^{-2}	0.15
pK _w	7.33×10^{-2}	0.56

Tabla 4. 34. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Concentración especie ácida (mol L ⁻¹)	Concentración especie básica (mol L ⁻¹)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK _w	$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H})$	$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H})$	$\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H})$	R ²	Grados de libertad
E1	0.0649	0.0264	0.0912	12.658	13.804	20.772	21.658	0.99886	63
E2	0.0640	0.0262	0.0902	12.924	13.955	20.923	21.757	0.99843	63
E3	0.0641	0.0262	0.0903	12.925	13.954	20.922	21.756	0.99850	63
E4	0.0654	0.0264	0.0919	12.896	13.626	20.651	21.807	0.99754	63
E5	0.0647	0.0262	0.0909	12.657	13.805	20.762	21.669	0.99892	63
Promedio	0.0646	0.0263	0.0909	12.812	13.829	20.806	21.731	N/D	N/D

Tabla 4. 35. Electrodo Scholar Corning 420. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor obtenido		
$C_{H_2PO_4^-}$ (mol L ⁻¹)	0.064619		
$C_{HPO_4^{2-}}$ (mol L ⁻¹)	0.026288		
pK _w	12.81		
pH _{buffer}	6.59		
$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H})$:	13.83	$pK_H^{HPO_4^{2-}}$	13.83
$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H})$:	20.81	$pK_H^{H_2PO_4^-}$	6.98
$\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H})$:	21.73	$pK_H^{H_3PO_4}$	0.92

Tabla 4. 36. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
$C_{H_2PO_4^-}$ (mol L ⁻¹)	5.86×10^{-4}	0.91
$C_{HPO_4^{2-}}$ (mol L ⁻¹)	1.04×10^{-4}	0.39
$C_{\text{buffer fosfatos}}$ (mol L ⁻¹)	6.84×10^{-4}	0.75
$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H})$:	1.36×10^{-1}	0.98
$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H})$:	1.17×10^{-1}	0.56
$\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H})$:	6.10×10^{-2}	0.28
pK _w	1.42×10^{-1}	1.11

• **Titulación empleando como titulante la disolución de HNO₃.**

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 25.1 °C.

Tabla 4. 37. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
F1	2.65	0.0456
F2	2.68	0.0461
F3	2.65	0.0456
F4	2.64	0.0454
F5	2.64	0.0454
Promedio	2.65	0.0456

Tabla 4. 38. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	1.64×10^{-2}	0.62
$C_{HPO_4^{2-}}$ (mol L ⁻¹)	2.83×10^{-4}	0.62

Tabla 4. 39. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol/L)	$pK_H^{H_2PO_4^-}$	pK _w	r ² G(v)	r ² H(v)
F1	2.6792	0.0461	6.0198	13.8262	0.99959	0.99943
F2	2.6735	0.0460	6.0115	13.9095	0.99904	0.99904
F3	2.6455	0.0455	6.0780	13.8743	0.99939	0.99939
F4	2.6547	0.0456	6.0050	13.8241	0.99908	0.99908
F5	2.6577	0.0457	5.9963	13.8115	0.99917	0.99913
Promedio	2.6621	0.0458	6.0221	13.8491	N/D	N/D

Tabla 4. 40. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadoras de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	1.39×10^{-2}	0.52
$C_{HPO_4^{2-}}$ (mol L ⁻¹)	2.39×10^{-4}	0.52
$pK_H^{H_2PO_4^-}$	3.24×10^{-2}	0.54
pK _w	4.14×10^{-2}	0.30

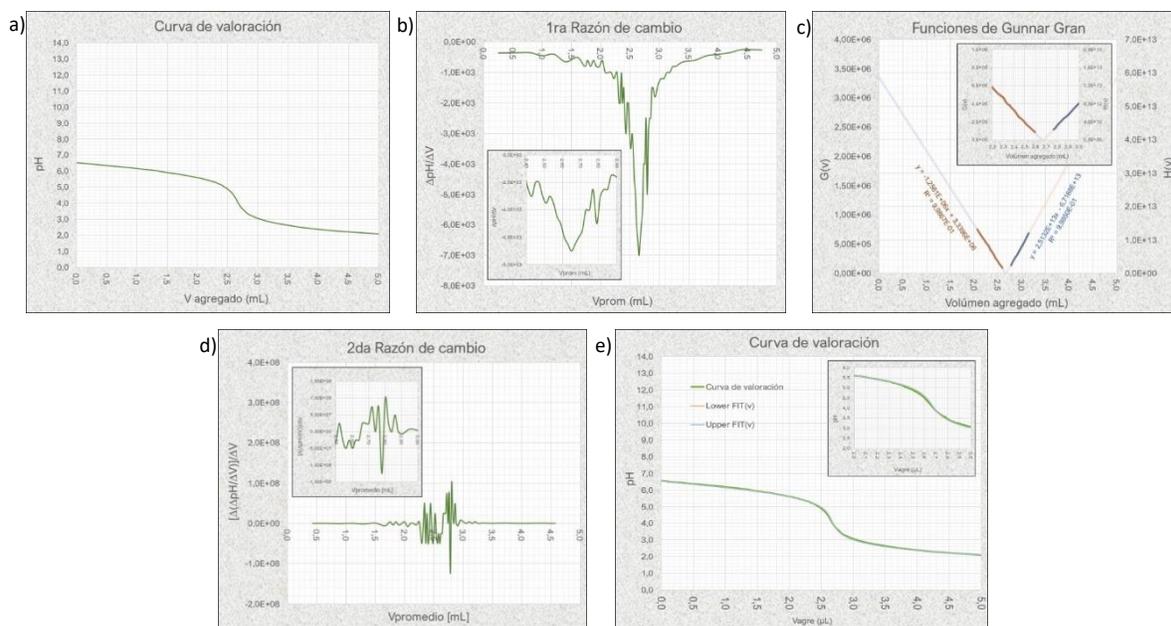


Figura 4. 14. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de fosfatos ($H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$) realizando adiciones de la disolución de HNO_3 . b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, $G(v)$ (izquierda) y $H(v)$ (derecha). e) Función no lineal. $F(v)$.

Tabla 4. 41. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 ($n=5$).

No de serie	Concentración especie ácida (mol L ⁻¹)	Concentración especie básica (mol L ⁻¹)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK _w	$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H})$	$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H})$	$\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H})$	R ²	Grados de libertad
F1	0.0316	0.0458	0.0774	14.000	12.169	18.546	20.323	0.99986	59
F2	0.0315	0.0458	0.0773	14.000	12.197	18.576	20.224	0.99958	59
F3	0.0315	0.0455	0.0770	14.000	12.151	18.532	20.301	0.99988	59
F4	0.0315	0.0453	0.0768	14.000	12.163	18.547	20.323	0.99989	59
F5	0.0315	0.0453	0.0768	14.000	12.143	18.525	20.293	0.99988	59
Promedio	0.0315	0.0456	0.0771	14.000	12.165	18.545	20.293	N/D	N/D

Tabla 4. 42. Electrodo Scholar Corning 420. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetro	Valor obtenido		
$C_{H_2PO_4^-}$ (mol L ⁻¹)	0.031523		
$C_{HPO_4^{2-}}$ (mol L ⁻¹)	0.045551		
pK _w	14.00		
pH _{buffer}	6.54		
$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H})$:	12.16	$pK_H^{HPO_4^{2-}}$	12.16
$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H})$:	18.54	$pK_H^{H_2PO_4^-}$	6.38
$\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H})$:	20.29	$pK_H^{H_3PO_4}$	1.75

Tabla 4. 43. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
$C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ (mol L ⁻¹)	1.88×10^{-5}	0.06
$C_{\text{HPO}_4^{2-}}$ (mol L ⁻¹)	2.66×10^{-4}	0.58
$C_{\text{buffer fosfatos}}$ (mol L ⁻¹)	2.76×10^{-4}	0.36
$\log(\beta_1^{\text{PO}_4^{3-}\text{H}})$:	2.08×10^{-2}	0.17
$\log(\beta_2^{\text{PO}_4^{3-}\text{H}})$:	1.94×10^{-2}	0.10
$\log(\beta_3^{\text{PO}_4^{3-}\text{H}})$:	4.06×10^{-2}	0.20
pK _w	4.15×10^{-5}	0.0003

➔ Disolución buffer de Boratos ($\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{B}(\text{OH})_4^-$).

- Titulación empleando como titulante la disolución de NaOH.

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 24.7 °C.

Tabla 4. 44. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol/L)
G1	3.37	0.0593
G2	3.25	0.0572
G3	3.25	0.0572
G4	3.23	0.0568
G5	3.25	0.0572
Promedio	3.27	0.0575

Tabla 4. 45. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para los resultados de la primera razón de cambio de titulación de la disolución amortiguadoras de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	5.66×10^{-2}	1.73
$C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ (mol L ⁻¹)	9.95×10^{-4}	1.73

Tabla 4. 46. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol/L)	$pK_H^{\text{H}_3\text{BO}_3}$	pK _w	r ² G(v)	r ² H(v)
G1	3.5104	0.0618	9.8823	14.3515	0.99863	0.99856
G2	3.5197	0.0619	9.8974	14.4079	0.99906	0.99967
G3	3.5426	0.0623	9.9445	14.5011	0.99857	0.99935
G4	3.4897	0.0614	9.8703	14.4574	0.99900	0.99920
G5	3.4840	0.0613	9.8599	14.4600	0.99941	0.99954
Promedio	3.5093	0.0617	9.8909	14.4356	N/D	N/D

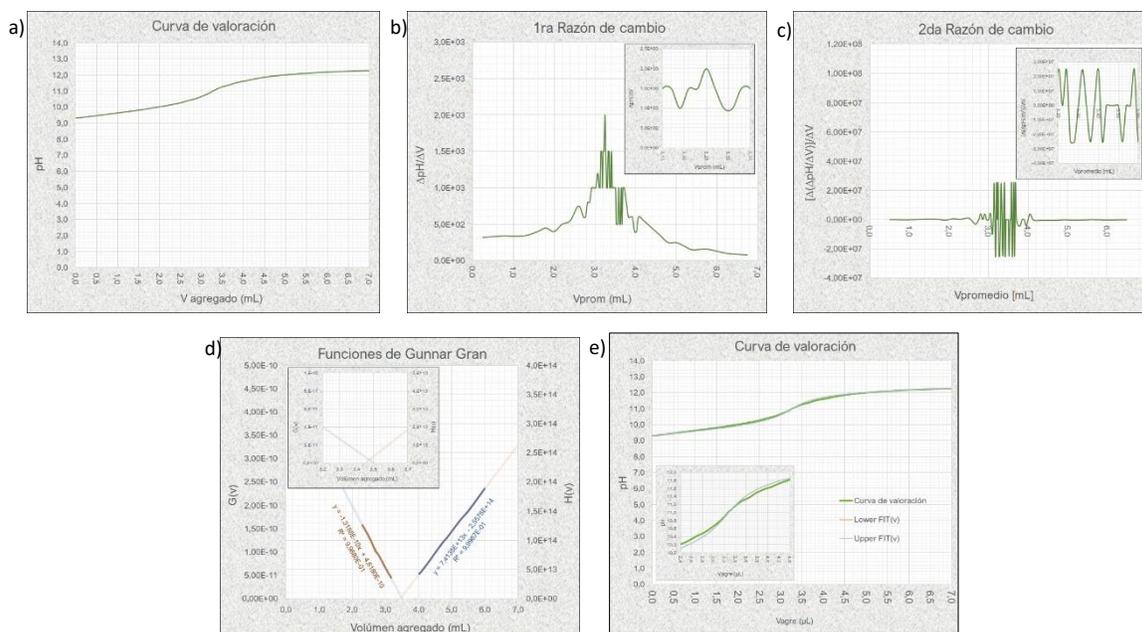


Figura 4. 15. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de boratos ($H_3BO_3 / B(OH)_4^-$) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).

Tabla 4. 47. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadoras de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	2.37×10^{-2}	0.67
$C_{H_3BO_3}$ (mol L ⁻¹)	4.17×10^{-4}	0.67
$pK_H^{H_3BO_3}$	3.31×10^{-2}	0.33
pK_w	5.74×10^{-2}	0.40

Tabla 4. 48. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Concentración especie ácida (mol L ⁻¹)	Concentración especie básica (mol L ⁻¹)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK_w	$\log(\beta_1^{B(OH)_4^-} H)$	R ²	Grados de libertad
G1	0.0659	0.0494	0.1153	13.759	9.311	0.99902	62
G2	0.0657	0.0493	0.1150	13.828	9.310	0.99928	62
G3	0.0664	0.0497	0.1161	13.933	9.310	0.99894	62
G4	0.0660	0.0494	0.1154	13.876	9.310	0.99926	62
G5	0.0659	0.0497	0.1156	13.892	9.310	0.99927	62
Promedio	0.0660	0.0495	0.1155	13.857	9.310	N/D	N/D

Tabla 4. 49. Electrodo Scholar Corning 420. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetro		Valor obtenido	
$C_{H_3BO_3}$ (mol L ⁻¹)		0.065983	
$C_{B(OH)_4^-}$ (mol L ⁻¹)		0.049497	
pK _w		13.86	
pH _{buffer}		9.19	
$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H})$	9.31	$pK_H^{H_3BO_3}$	9.31

Tabla 4. 50. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
$C_{H_3BO_3}$ (mol L ⁻¹)	2.4710 ⁻⁴	0.37
$C_{B(OH)_4^-}$ (mol L ⁻¹)	1.92x10 ⁻⁴	0.39
C _{buffer boratos} (mol/L)	3.89x10 ⁻⁴	0.34
$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H})$	6.92x10 ⁻⁵	0.001
pK _w	6.66x10 ⁻²	0.48

- Valoración empleando como valorante la disolución de HNO₃.

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 22.7 °C.

Tabla 4. 51. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
H1	3.11	0.0535
H2	3.13	0.0538
H3	3.09	0.0531
H4	3.08	0.0530
H5	3.09	0.0531
Promedio	3.10	0.0533

Tabla 4. 52. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v _{pf} (mL)	2.00x10 ⁻²	0.65
$C_{B(OH)_4^-}$ (mol L ⁻¹)	3.44x10 ⁻⁴	0.65

Tabla 4. 53. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol/L)	$pK_H^{H_3BO_3}$	pK _w	r ² G(v)	r ² H(v)
H1	3.0649	0.0527	8.6929	13.2817	0.99928	0.99929
H2	3.0789	0.0529	8.7332	13.3155	0.99915	0.99968
H3	3.0566	0.0526	8.7100	13.3110	0.99917	0.99964
H4	3.0459	0.0524	8.7219	13.3223	0.99912	0.99948
H5	3.0491	0.0524	8.7183	13.3197	0.99951	0.99943
Promedio	3.0591	0.0526	8.7152	13.3100	N/D	N/D

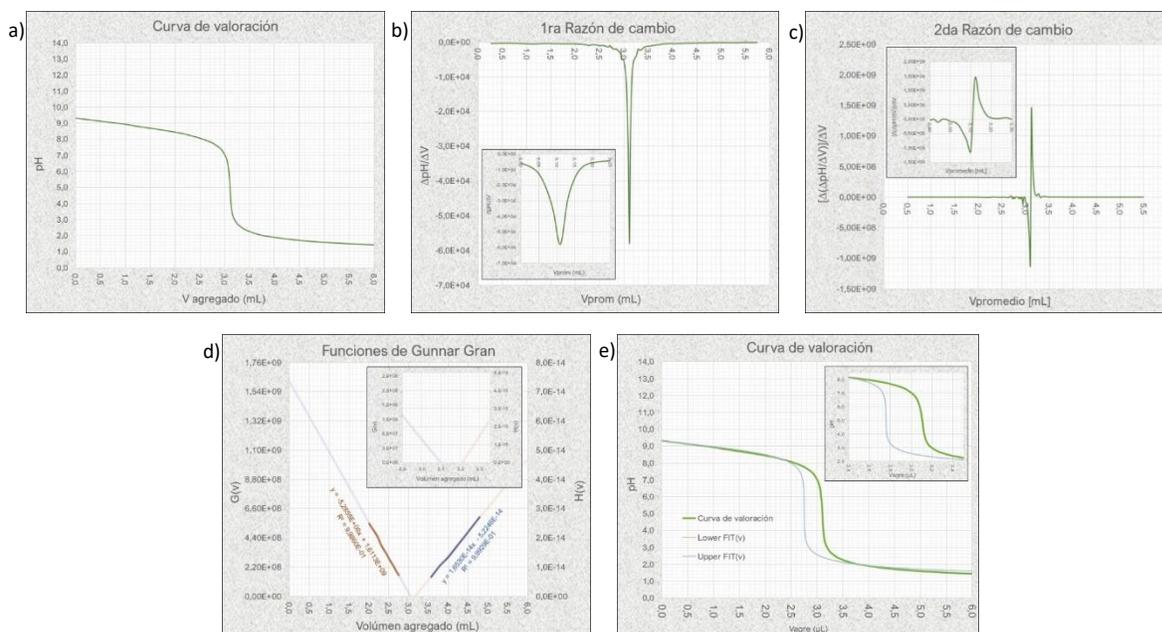


Figura 4. 16. Electrodo Scholar Corning 420. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de boratos ($H_3BO_3 / B(OH)_4^-$) realizando adiciones de la disolución de HNO_3 . a) Curva de valoración. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, $G(v)$ (izquierda) y $H(v)$ (derecha). e) Función no lineal. $F(v)$.

Tabla 4. 54. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadoras de boratos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	1.33×10^{-2}	0.43
$C_{B(OH)_4^-}$ (mol L ⁻¹)	2.29×10^{-4}	0.43
$pK_H^{H_3BO_3}$	1.50×10^{-2}	0.17
pK_w	1.64×10^{-2}	0.12

Tabla 4. 55. Electrodo Scholar Corning 420. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO_3 (n=5).

No de serie	Concentración especie ácida (mol L ⁻¹)	Concentración especie básica (mol L ⁻¹)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK_w	$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H})$	R ²	Grados de libertad
H1	0.0495	0.0454	0.0949	14.246	9.310	0.97292	63
H2	0.0506	0.0471	0.0977	14.224	9.310	0.98535	63
H3	0.0502	0.0468	0.0969	14.225	9.310	0.98379	63
H4	0.0504	0.0465	0.0969	14.223	9.310	0.98103	63
H5	0.0503	0.0469	0.0972	14.237	9.310	0.98536	63
Promedio	0.0502	0.0465	0.0968	14.231	9.310	N/D	N/D

Tabla 4. 56. Electrodo Scholar Corning 420. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetro	Valor obtenido
$C_{H_3BO_3}$ (mol L ⁻¹)	0.050206
$C_{B(OH)_4^-}$ (mol L ⁻¹)	0.046548
pK_w	14.23
pH_{buffer}	9.28
$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H})$	9.31
$pK_H^{H_3BO_3}$	9.31

Tabla 4. 57. Electrodo Scholar Corning 420. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
$C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ (mol L ⁻¹)	4.13×10^{-4}	0.82
$C_{\text{B(OH)}_4^-}$ (mol L ⁻¹)	6.59×10^{-4}	1.42
$C_{\text{buffer boratos}}$ (mol L ⁻¹)	1.06×10^{-3}	1.09
$\log(\beta_1^{\text{B(OH)}_4^-})^{\text{H}}$	3.51×10^{-6}	0.00004
pK _w	1.01×10^{-2}	0.07

4.4.2. Resultados Electrodo Hamilton.

Se muestran los resultados de la tercera parte del proyecto, la cual corresponde al control de las disoluciones buffer empleadas, obtenidos para el electrodo empleado Hamilton®, realizando el seguimiento mediante un potenciómetro Oakton®. Se sugiere consultar sección 3.4. *Montaje Experimental* para una descripción detallada sobre la infraestructura empleado para este punto.

➤ Calibrado estándar para la correlación pH vs. ΔE mediante los valores de pH corregidos de las disoluciones amortiguadoras por los resultados del electrodo Corning 404.

Se determinó la diferencia de potencial, ΔE , de cada una de las disoluciones buffer preparadas en el laboratorio mediante un seguimiento potenciométrico durante 5 minutos, tomando registro de la medida cada 5 segundos. Se obtuvo el promedio de las mediciones, con su desviación estándar y se graficó los valores obtenidos para el ΔE de cada uno de los buffer contra el tiempo de análisis (Fig. 17).

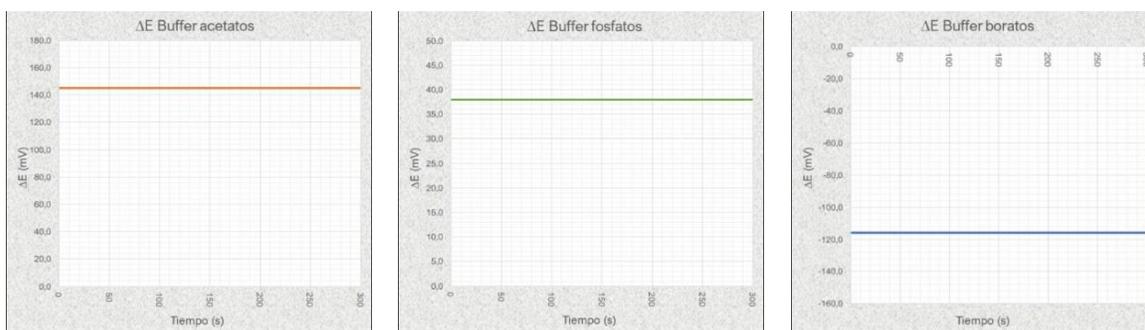


Figura 4. 17. Gráficos de ΔE vs. Tiempo (s) para las disoluciones amortiguadoras. De izquierda a derecha se muestra el gráfico para la disolución de acetatos, la disolución de fosfatos y la disolución de boratos.

Con los valores de ΔE promedio de cada disolución amortiguadora se realizó el gráfico ΔE vs. pH, asignando como pH el valor promedio de las disoluciones amortiguadoras obtenido mediante el control de las disoluciones con el electrodo marca Scholar Corning 420. Se generó la ecuación de una recta, que despejando adecuadamente, nos permite relacionar los valores de ΔE experimentales con un pH corregido (Fig. 18).

Ecuación de la recta obtenida:

$$\Delta E = -56.149(pH) + 403.59$$

Despejando para pH:

$$pH = \frac{\Delta E - 403.59}{-56.149}$$

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 23.0 °C.

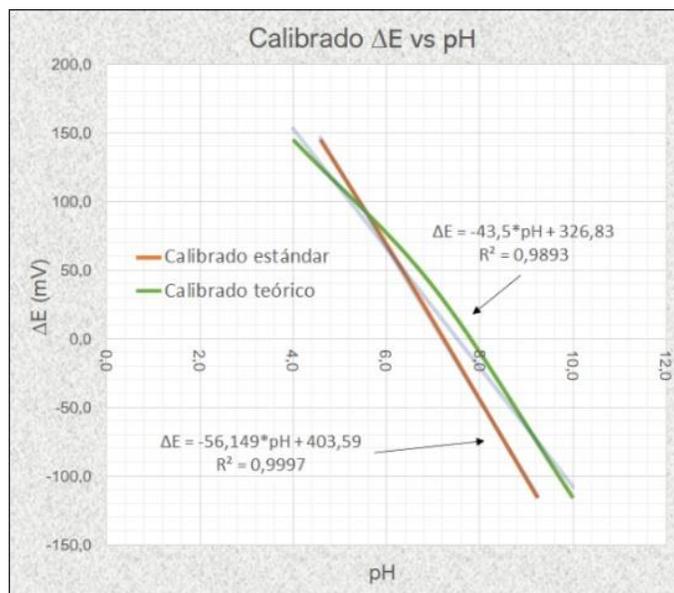


Figura 4. 18. Diagrama de ΔE vs. pH. Recta teórica (verde) y recta con valores de pH corregidos (rojo).

Para una mejor comprensión de la importancia del primer paso del proyecto también se colocó la ecuación de la recta obtenida si se tomara en cuenta los valores teóricos de pH de las disoluciones amortiguadoras de acuerdo a su preparación y a las condiciones de trabajo (línea verde). Se hace notar que el coeficiente de correlación para esta ecuación es menor a 0.99, $r^2 \leq 0.99$.

➔ **Resultados de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.**

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 24.9 °C.

Tabla 4. 58. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
AA1	6.07	0.0891
AA2	5.71	0.0892
AA3	5.53	0.0908
AA4	5.53	0.0899
AA5	5.77	0.0887
Promedio	5.72	0.0895

Tabla 4. 59. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	2.22×10^{-1}	3.88
C_{NaOH} (mol L ⁻¹)	8.10×10^{-4}	0.90

Tabla 4. 60. Electrodo Hamilton. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol/L)	$pK_H^{H_2Bf}$	pK_w	r^2 G(v)	r^2 H(v)
AA1	5.9397	0.0911	1.7711	13.3969	0.99923	0.99947
AA2	5.6263	0.0905	1.7839	13.3861	0.99921	0.99934
AA3	5.4696	0.0918	1.7912	13.3710	0.99933	0.99931
AA4	5.4548	0.0911	1.7890	13.3063	0.99922	0.99926
AA5	5.5439	0.0923	1.7665	13.3014	0.99928	0.99915
Promedio	5.6069	0.0914	1.7803	13.3523	N/D	N/D

Tabla 4. 61. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	1.98×10^{-1}	3.53
C_{NaOH} (mol L ⁻¹)	6.88×10^{-4}	0.75
$pK_H^{H_2Bf}$	1.10×10^{-2}	0.62
pK_w	4.53×10^{-2}	0.34

Tabla 4. 62. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Concentración (mol/L)	pK_w	$\log(\beta_1^{BfH})$	$\log(\beta_2^{BfH})$	R^2	Grados de libertad
AA1	0.0895	13.889	4.811	6.256	0.99976	79
AA2	0.0884	13.928	4.814	6.256	0.99964	79
AA3	0.0896	13.911	4.842	6.259	0.99974	79
AA4	0.0888	13.867	4.841	6.269	0.99973	79
AA5	0.0892	13.999	4.832	6.258	0.99950	79
Promedio	0.0891	13.919	4.828	6.260	N/D	N/D

Tabla 4. 63. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor obtenido
C_{NaOH} (mol L ⁻¹)	0.089124
pK_w	13.92
pH_{buffer} :	12.95
$\log(\beta_1^{BfH})$	4.83
$\log(\beta_2^{BfH})$	6.26
$pK_H^{HBf^-}$	4.83
$pK_H^{H_2Bf}$	1.43

Tabla 4. 64. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución de KHBf empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
C_{NaOH} (mol L ⁻¹)	5.18x10 ⁻⁴	0.58
$\log(\beta_1^{BfH})$	1.48x10 ⁻²	0.31
$\log(\beta_2^{BfH})$	5.29x10 ⁻³	0.08
pK _w	5.02x10 ⁻²	0.36

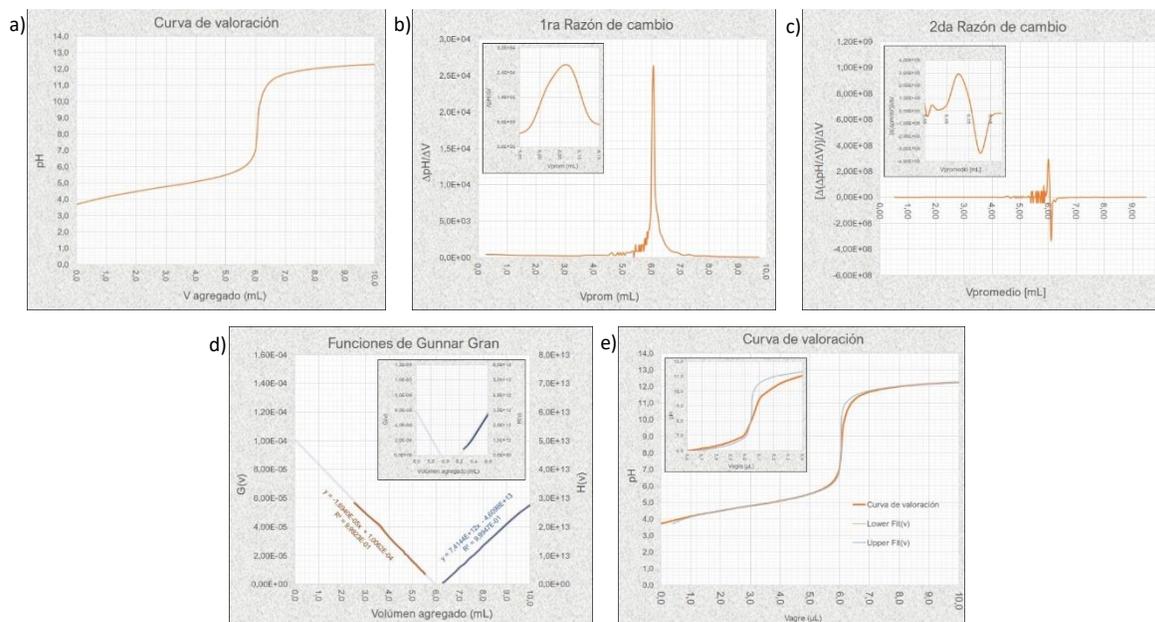


Figura 4. 19. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución de KHBf realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).

➤ **Resultados de la titulación de la disolución de HNO₃ empleando como titulante la disolución de NaOH.**

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 21.2 °C.

Tabla 4. 65. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución de HNO₃ empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenida por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
BB1	4.74	0.084
BB2	4.76	0.085
BB3	4.76	0.085
BB4	4.78	0.085
BB5	4.74	0.084
Promedio	4.76	0.085

Tabla 4. 66. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	1.67×10^{-2}	0.35
C_{HNO_3} (mol L ⁻¹)	2.98×10^{-4}	0.35

Tabla 4. 67. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol/L)	pK _w	r ² G(v)	r ² H(v)
BB1	4.6902	0.0836	14.1699	0.99955	0.99904
BB2	4.6973	0.0837	14.1170	0.99904	0.99902
BB3	4.6891	0.0836	14.1960	0.99946	0.99976
BB4	4.6977	0.0837	14.0337	0.99904	0.99943
BB5	4.6852	0.0835	14.2440	0.99939	0.99918
Promedio	4.6877	0.0836	14.2070	N/D	N/D

Tabla 4. 68. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	5.47×10^{-3}	0.12
C_{HNO_3} (mol L ⁻¹)	9.76×10^{-5}	0.12
pK _w	8.06×10^{-2}	0.57

Tabla 4. 69. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Concentración (mol/L)	pK _w	R ²	Grados de libertad
BB1	0.0859	14.1385	0.99951	76
BB2	0.0866	14.1187	0.99966	76
BB3	0.0859	14.1711	0.99973	76
BB4	0.0852	14.0900	0.99974	76
BB5	0.0868	14.2207	0.99927	76
Promedio	0.0861	14.1478	N/D	N/D

Tabla 4. 70. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución de HNO_3 empleando como titulante la disolución de NaOH .

Parámetro	Valor obtenido
C_{HNO_3} (mol L ⁻¹)	0.086070
pK _w	14.15
pH _{buffer} :	1.07

Tabla 4. 71. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución de HNO₃ empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
C_{HNO_3} (mol L ⁻¹)	6.60x10 ⁻⁴	0.77
pK _w	5.03x10 ⁻²	0.36

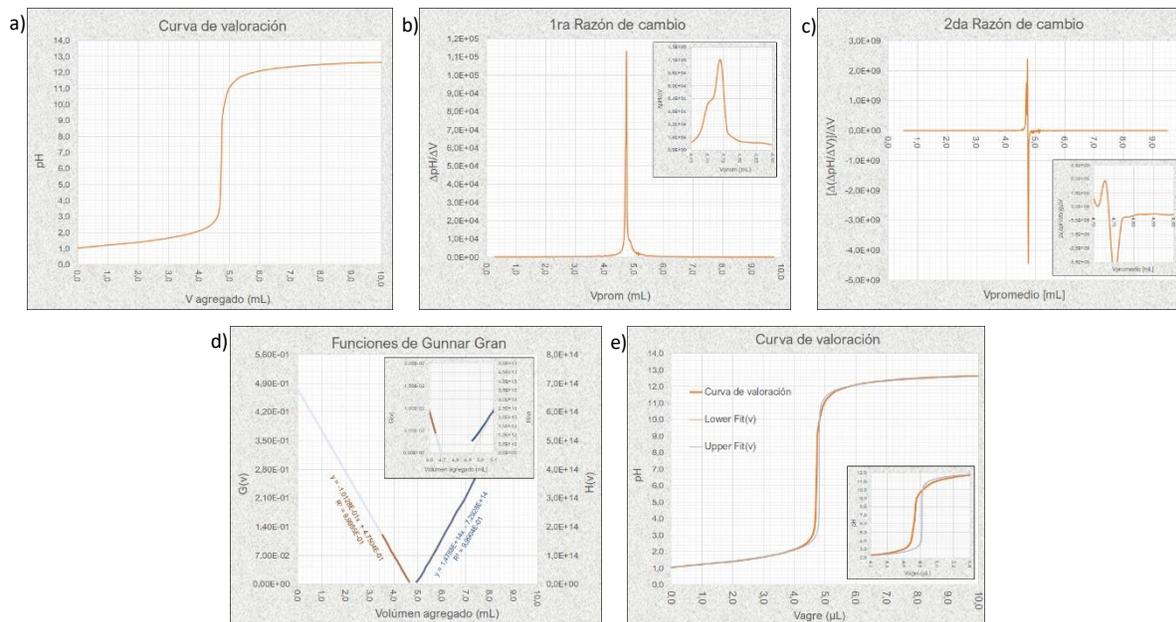


Figura 4. 20. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución de HNO₃ realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).

➤ Disolución buffer de Acetatos (AcOH / AcO⁻).

- Titulación empleando como titulante la disolución de NaOH.

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 22.1 °C.

Tabla 4. 72. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
CC1	2.61	0.0465
CC2	2.59	0.0462
CC3	2.61	0.0465
CC4	2.61	0.0465
CC5	2.62	0.0465
Promedio	2.60	0.0464

Tabla 4. 73. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	1.34x10 ⁻²	0.52
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)	2.39x10 ⁻⁴	0.52

Tabla 4. 74. Electrodo Hamilton. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol L ⁻¹)	$pK_a^{HBf^-}$	pK_w	r^2 G(v)	r^2 H(v)
CC1	2.5924	0.0462	4.9874	14.4811	0.99936	0.99919
CC2	2.5881	0.0461	4.9859	14.4838	0.99951	0.99928
CC3	2.5941	0.0462	5.0107	14.4934	0.99908	0.99902
CC4	2.5864	0.0461	5.0036	14.6210	0.99923	0.99801
CC5	2.5859	0.0461	5.0172	14.5841	0.99945	0.99909
Promedio	2.5894	0.0462	5.0009	14.5327	N/D	N/D

Tabla 4. 75. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
V_{pf} (mL)	3.68×10^{-3}	0.14
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)	6.55×10^{-5}	0.14
$pK_a^{AcO^-}$	1.39×10^{-2}	0.28
pK_w	6.53×10^{-2}	0.45

Tabla 4. 76. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Concentración especie básica (mol/L)	Concentración especie ácida (mol/L)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK_w	$\log(\beta_1^{AcO^- H})$	R^2	Grados de libertad
CC1	0.0471	0.0343	0.0815	14.028	4.742	0.99973	61
CC2	0.0465	0.0348	0.0813	14.052	4.691	0.99988	61
CC3	0.0468	0.0347	0.0815	14.053	4.727	0.99984	61
CC4	0.0464	0.0347	0.0811	14.122	4.702	0.99971	61
CC5	0.0465	0.0341	0.0806	14.118	4.722	0.99975	61
Promedio	0.0467	0.0345	0.0812	14.075	4.717	N/D	N/D

Tabla 4. 77. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor obtenido
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)	0.046689
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)	0.034512
pK_w	14.07
pH_{buffer}	4.59
$\log(\beta_1^{AcO^- H})$	4.72
$pK_a^{AcO^-}$	4.72

Tabla 4. 78. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)	2.88×10^{-4}	0.62
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)	3.09×10^{-4}	0.90
C_{buffer} acetatos (mol/L)	3.76×10^{-4}	0.46
$\log(\beta_1^{AcO^- H})$	2.04×10^{-2}	0.43
pK_w	4.24×10^{-2}	0.30

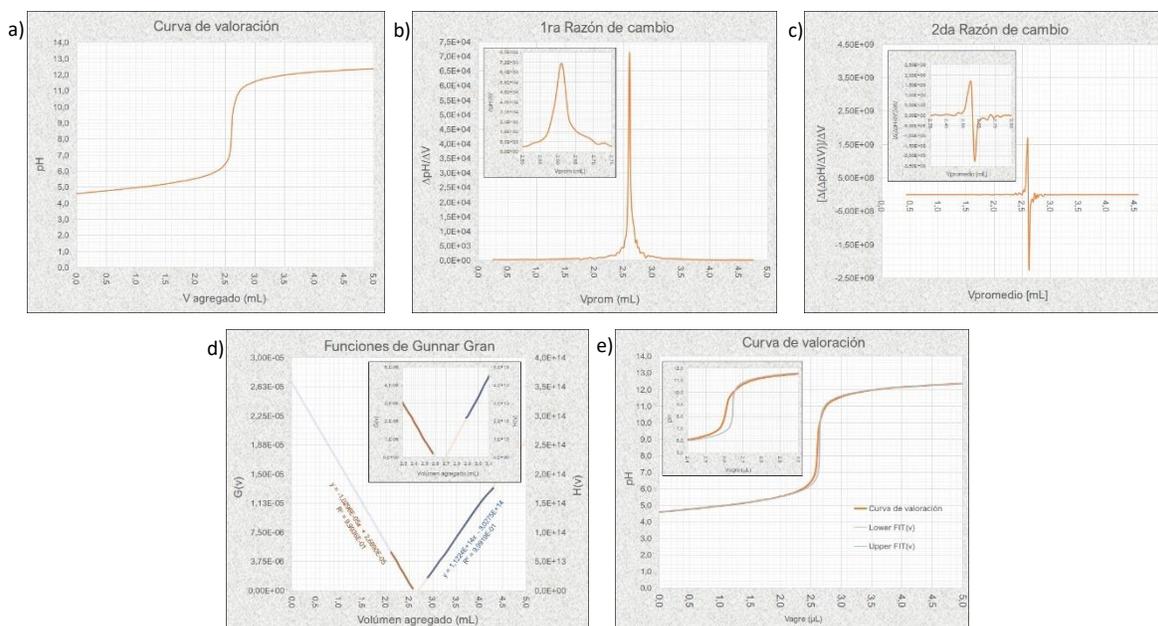


Figura 4. 21. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de acetatos (CH_3COOH/CH_3COO^-) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).

• **Titulación empleando como titulante la disolución de HNO_3 .**

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 22.2 °C.

Tabla 4. 79. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
DD1	2.49	0.0429
DD2	2.48	0.0427
DD3	2.54	0.0437
DD4	2.53	0.0436
DD5	2.51	0.0432
Promedio	2.51	0.0432

Tabla 4. 80. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	2.55×10^{-2}	1.02
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)	4.39×10^{-4}	1.02

Tabla 4. 81. Electrodo Hamilton. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$, de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando titulante la disolución de HNO_3 ($n=5$).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por $G(v)$ (mL)	Concentración (mol/L)	pK_a^{HAcO}	pK_w	$r^2 G(v)$	$r^2 H(v)$
DD1	2.6658	0.0459	4.0712	14.4323	0.99818	0.99945
DD2	2.6492	0.0456	4.0769	14.4294	0.99921	0.99903
DD3	2.6560	0.0457	4.0740	14.4021	0.99810	0.99907
DD4	2.7076	0.0466	4.0170	14.4359	0.99830	0.99938
DD5	2.6477	0.0456	4.0795	14.4226	0.99917	0.99950
Promedio	2.6653	0.0459	4.0637	14.4245	N/D	N/D

Tabla 4. 82. Electrodo Hamilton. Destándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	2.47×10^{-2}	0.93
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)	4.26×10^{-4}	0.93
$pK_a^{AcO^-}$	2.63×10^{-2}	0.65
pK_w	1.34×10^{-2}	0.09

Tabla 4. 83. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 ($n=5$).

No de serie	Concentración especie básica (mol/L)	Concentración especie ácida (mol/L)	Concentración buffer (mol/L)	pK_w	$\log(\beta_1^{AcO^-/H})$	R^2	Grados de libertad
DD1	0.0426	0.0420	0.0846	14.000	4.594	0.99910	61
DD2	0.0427	0.0420	0.0846	14.000	4.594	0.99918	61
DD3	0.0422	0.0417	0.0839	14.000	4.610	0.99907	61
DD4	0.0424	0.0419	0.0844	14.000	4.592	0.99902	61
DD5	0.0430	0.0417	0.0847	14.000	4.618	0.99925	61
Promedio	0.0426	0.0419	0.0844	14.000	4.602	N/D	N/D

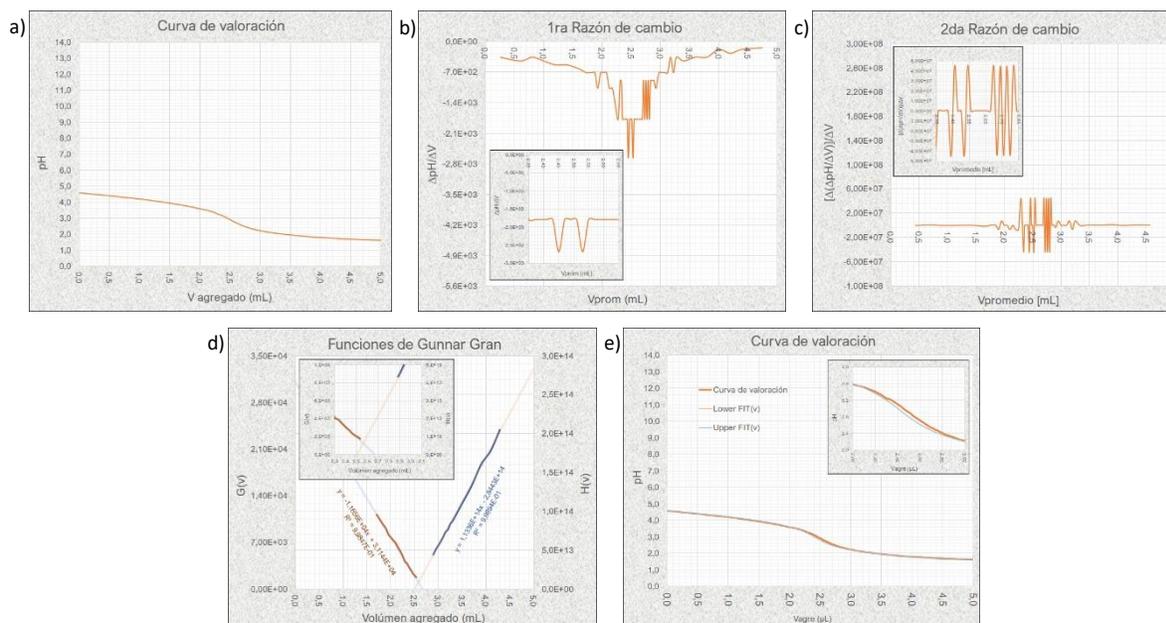


Figura 4. 22. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de acetatos (CH_3COOH/CH_3COO^-) realizando adiciones de la disolución de HNO_3 . b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, $G(v)$ (izquierda) y $H(v)$ (derecha). e) Función no lineal. $F(v)$.

Tabla 4. 84. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetro		Valor obtenido	
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)		0.042568	
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)		0.041857	
pK _w		14.00	
pH _{buffer}		4.59	
$\log(\beta_1^{\text{AcO}^- \text{H}})$	4.60	pK_a^{HAcO}	4.60

Tabla 4. 85. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
C_{HAcO} (mol L ⁻¹)	2.94×10^{-4}	0.69
C_{AcO^-} (mol L ⁻¹)	1.48×10^{-4}	0.35
$C_{\text{buffer acetatos}}$ (mol/L)	3.40×10^{-4}	0.40
$\log(\beta_1^{\text{AcO}^- \text{H}})$	1.17×10^{-2}	0.25
pK _w	3.20×10^{-6}	0.00002

➔ Disolución buffer de fosfatos ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$).

- Titulación empleando como titulante la disolución de NaOH.

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 19.3 °C.

Tabla 4. 86. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol/L)
EE1	3.49	0.0622
EE2	3.51	0.0626
EE3	3.50	0.0624
EE4	3.48	0.0620
EE5	3.47	0.0619
Promedio	3.49	0.0622

Tabla 4. 87. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
V_{pf} (mL)	1.58×10^{-2}	0.45
$C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ (mol L ⁻¹)	2.82×10^{-4}	0.45

Tabla 4. 88. Electrodo Hamilton. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol/L)	$pK_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$	pK _w	r ² G(v)	r ² H(v)
EE1	3.4960	0.0623	7.0285	13.2669	0.99981	0.99884
EE2	3.4876	0.0622	7.0450	13.3426	0.99881	0.99846
EE3	3.4882	0.0622	7.0189	13.2382	0.99907	0.99895
EE4	3.4858	0.0621	7.0199	13.5087	0.99918	0.99928
EE5	3.4975	0.0623	7.0624	13.2767	0.99923	0.99857
Promedio	3.4910	0.0622	7.0349	13.3266	N/D	N/D

Tabla 4. 89. Electrodo Hamilton. Destándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadoras de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
V_{pf} (mL)	5.31×10^{-3}	0.15
$C_{H_2PO_4^-}$ (mol L ⁻¹)	9.46×10^{-5}	0.15
$pK_H^{H_2PO_4^-}$	1.86×10^{-2}	0.26
pK_w	1.09×10^{-1}	0.82

Tabla 4. 90. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Concentración especie ácida (mol L ⁻¹)	Concentración especie básica (mol L ⁻¹)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK_w	$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H})$	$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H})$	$\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H})$	R ²	Grados de libertad
EE1	0.0638	0.0492	0.1130	12.861	13.225	19.835	21.688	0.99714	63
EE2	0.0639	0.0491	0.1131	12.967	13.210	19.839	21.671	0.99708	63
EE3	0.0633	0.0498	0.1131	12.888	13.249	19.846	21.699	0.99735	63
EE4	0.0630	0.0494	0.1124	12.875	13.220	19.839	21.678	0.99708	63
EE5	0.0634	0.0491	0.1125	12.865	13.226	19.836	21.689	0.99728	63
Promedio	0.0635	0.0493	0.1128	12.891	13.226	19.839	21.685	N/D	N/D

Tabla 4. 91. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor obtenido
$C_{H_2PO_4^-}$ (mol L ⁻¹)	0.063478
$C_{HPO_4^{2-}}$ (mol L ⁻¹)	0.049317
pK_w	12.89
pH_{buffer}	6.50
$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H})$:	13.23
$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H})$:	19.84
$\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H})$:	21.68
$pK_H^{HPO_4^{2-}}$	13.23
$pK_H^{H_2PO_4^-}$	6.61
$pK_H^{H_3PO_4}$	1.84

Tabla 4. 92. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
$C_{H_2PO_4^-}$ (mol L ⁻¹)	3.84×10^{-4}	0.61
$C_{HPO_4^{2-}}$ (mol L ⁻¹)	2.83×10^{-4}	0.57
C_{buffer} fosfatos (mol/L)	3.26×10^{-4}	0.29
$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H})$:	1.41×10^{-2}	0.11
$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H})$:	4.40×10^{-3}	0.02
$\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H})$:	1.07×10^{-2}	0.05
pK_w	4.38×10^{-2}	0.34

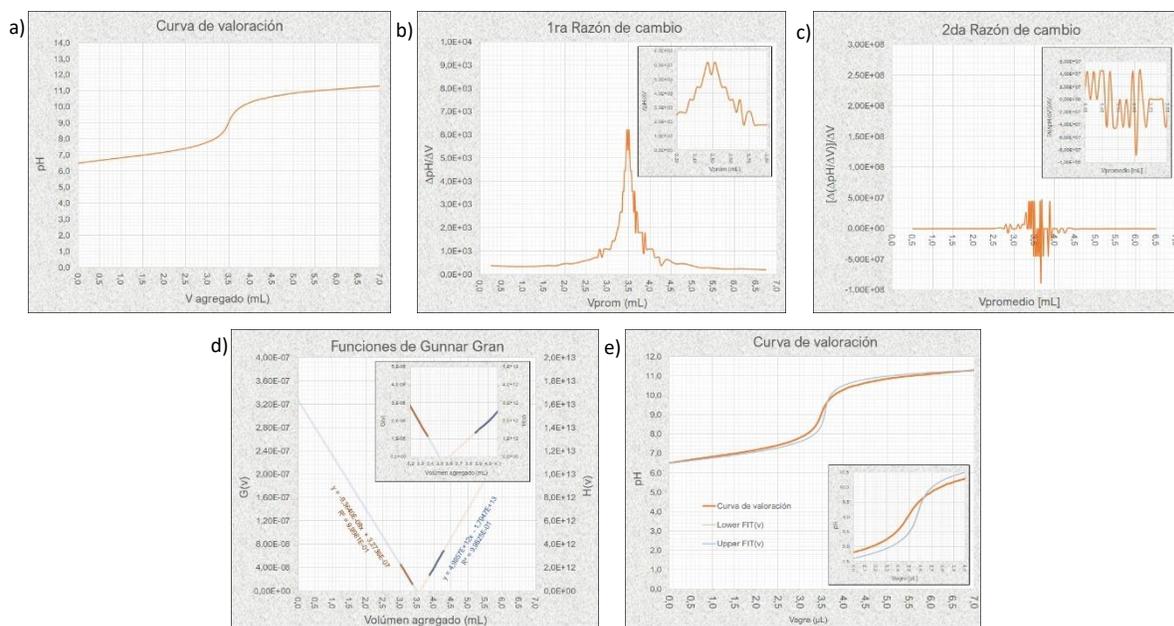


Figura 4. 23. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de fosfatos ($H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).

• **Titulación empleando como titulante la disolución de HNO_3 .**

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 21.1 °C.

Tabla 4. 93. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
FF1	2.62	0.0451
FF2	2.63	0.0453
FF3	2.62	0.0451
FF4	2.63	0.0453
FF5	2.61	0.0449
Promedio	2.62	0.0451

Tabla 4. 94. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 .

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
V_{pf} (mL)	8.37×10^{-3}	0.32
$C_{HPO_4^{2-}}$ (mol L ⁻¹)	1.44×10^{-4}	0.32

Tabla 4. 95. Electrodo Hamilton. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO_3 (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol/L)	$pK_H^{H_2PO_4^-}$	pK_w	r^2 G(v)	r^2 H(v)
FF1	2.6502	0.0456	6.1171	13.7325	0.99937	0.99913
FF2	2.6455	0.0455	6.1049	13.7196	0.99918	0.99921
FF3	2.6466	0.0456	6.1260	13.7383	0.99907	0.99878
FF4	2.6485	0.0456	6.1215	13.6731	0.99923	0.99833
FF5	2.6479	0.0456	6.1221	13.7264	0.99910	0.99818
Promedio	2.6477	0.0456	6.1183	13.7180	N/D	N/D

Tabla 4. 96. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadoras de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v _{pf} (mL)	1.80x10 ⁻³	0.07
C _{HPO₄²⁻} (mol L ⁻¹)	3.10x10 ⁻⁵	0.07
pK _H ^{H₂PO₄⁻}	8.15x10 ⁻³	0.13
pK _w	2.60x10 ⁻²	0.19

Tabla 4. 97. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).

No de serie	Concentración especie ácida (mol L ⁻¹)	Concentración especie básica (mol L ⁻¹)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK _w	log(β ₁ ^{P₁O₄³⁻ H})	log(β ₂ ^{P₂O₄³⁻ H})	log(β ₃ ^{P₃O₄³⁻ H})	R ²	Grados de libertad
FF1	0.0399	0.0454	0.0853	14.000	11.826	18.281	20.105	0.99997	59
FF2	0.0408	0.0453	0.0861	14.000	11.813	18.278	20.101	0.99996	59
FF3	0.0403	0.0455	0.0858	14.000	11.821	18.282	20.078	0.99993	59
FF4	0.0401	0.0454	0.0855	14.000	11.808	18.266	20.086	0.99995	59
FF5	0.0403	0.0453	0.0857	14.000	11.814	18.282	20.082	0.99992	59
Promedio	0.0403	0.0454	0.0857	14.000	11.817	18.278	20.090	N/D	N/D

Tabla 4. 98. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetro	Valor obtenido		
C _{H₂PO₄⁻} (mol L ⁻¹)	0.040274		
C _{HPO₄²⁻} (mol L ⁻¹)	0.045380		
pK _w	14.00		
pH _{buffer}	6.51		
log(β ₁ ^{P₁O₄³⁻ H}):	11.82	pK _H ^{HPO₄²⁻}	11.82
log(β ₂ ^{P₂O₄³⁻ H}):	18.28	pK _H ^{H₂PO₄⁻}	6.46
log(β ₃ ^{P₃O₄³⁻ H}):	20.09	pK _H ^{H₃PO₄}	1.81

Tabla 4. 99. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
C _{H₂PO₄⁻} (mol L ⁻¹)	3.20x10 ⁻⁴	0.79
C _{HPO₄²⁻} (mol L ⁻¹)	6.96x10 ⁻⁵	0.15
C _{buffer fosfatos} (mol L ⁻¹)	2.99x10 ⁻⁴	0.35
log(β ₁ ^{P₁O₄³⁻ H}):	7.10x10 ⁻³	0.06
log(β ₂ ^{P₂O₄³⁻ H}):	6.88x10 ⁻³	0.04
log(β ₃ ^{P₃O₄³⁻ H}):	1.21x10 ⁻²	0.06
pK _w	9.21x10 ⁻⁵	0.0007

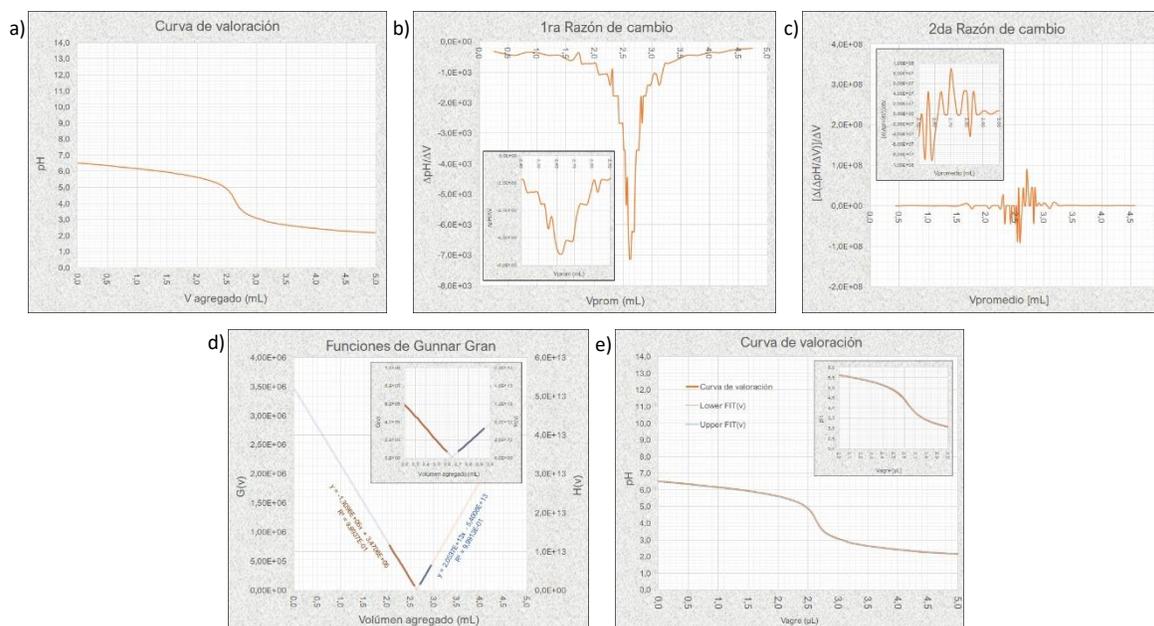


Figura 4. 24. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de fosfatos ($H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$) realizando adiciones de la disolución de HNO_3 . b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, $G(v)$ (izquierda) y $H(v)$ (derecha). e) Función no lineal. $F(v)$.

➡ **Disolución buffer de Boratos ($H_3BO_3 / B(OH)_4^-$).**

- **Titulación empleando como titulante la disolución de NaOH.**

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 21.3 °C.

Tabla 4. 100. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
GG1	3.27	0.0583
GG2	3.23	0.0576
GG3	3.30	0.0588
GG4	3.34	0.0595
GG5	3.28	0.0585
Promedio	3.28	0.0585

Tabla 4. 101. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	4.04×10^{-2}	1.23
$C_{H_3BO_3}$ (mol L ⁻¹)	7.20×10^{-4}	1.23

Tabla 4. 102. Electrodo Hamilton. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol L ⁻¹)	$pK_H^{H_3BO_3}$	pK _w	r ² G(v)	r ² H(v)
GG1	3.4992	0.0624	9.8456	14.4727	0.99909	0.99923
GG2	3.4523	0.0615	9.8304	14.5037	0.99920	0.99906
GG3	3.4979	0.0623	9.8581	14.5124	0.99856	0.99940
GG4	3.4992	0.0624	9.8634	14.5001	0.99909	0.99915
GG5	3.5098	0.0626	9.8702	14.4998	0.99910	0.99928
Promedio	3.4917	0.0622	9.8535	14.4977	N/D	N/D

Tabla 4. 103. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadoras de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v _{pf} (mL)	2.25x10 ⁻²	0.65
C _{H₃BO₃} (mol L ⁻¹)	4.02x10 ⁻⁴	0.65
$pK_H^{H_3BO_3}$	1.58x10 ⁻²	0.16
pK _w	1.49x10 ⁻²	0.10

Tabla 4. 104. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH (n=5).

No de serie	Concentración especie ácida (mol L ⁻¹)	Concentración especie básica (mol L ⁻¹)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK _w	$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H})$	R ²	Grados de libertad
GG1	0.0682	0.0506	0.1188	13.860	9.272	0.99865	62
GG2	0.0680	0.0506	0.1186	13.897	9.272	0.99858	62
GG3	0.0680	0.0505	0.1185	13.894	9.272	0.99848	62
GG4	0.0680	0.0506	0.1186	13.895	9.272	0.99862	62
GG5	0.0677	0.0508	0.1185	13.894	9.272	0.99863	62
Promedio	0.0680	0.0506	0.1186	13.888	9.272	N/D	N/D

Tabla 4. 105. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor obtenido
C _{H₃BO₃} (mol L ⁻¹)	0.067969
C _{B(OH)₄⁻} (mol L ⁻¹)	0.050618
pK _w	13.89
pH _{buffer}	9.14
$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H})$	9.27
$pK_H^{H_3BO_3}$	9.27

Tabla 4. 106. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de NaOH.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
$C_{H_3BO_3}$ (mol L ⁻¹)	1.59×10^{-4}	0.23
$C_{B(OH)_4^-}$ (mol L ⁻¹)	9.52×10^{-5}	0.19
C_{buffer} boratos (mol L ⁻¹)	1.25×10^{-4}	0.11
$\log(\beta_1^{B(OH)_4^-} ^H)$	1.28×10^{-5}	0.0001
pK _w	1.58×10^{-2}	0.11

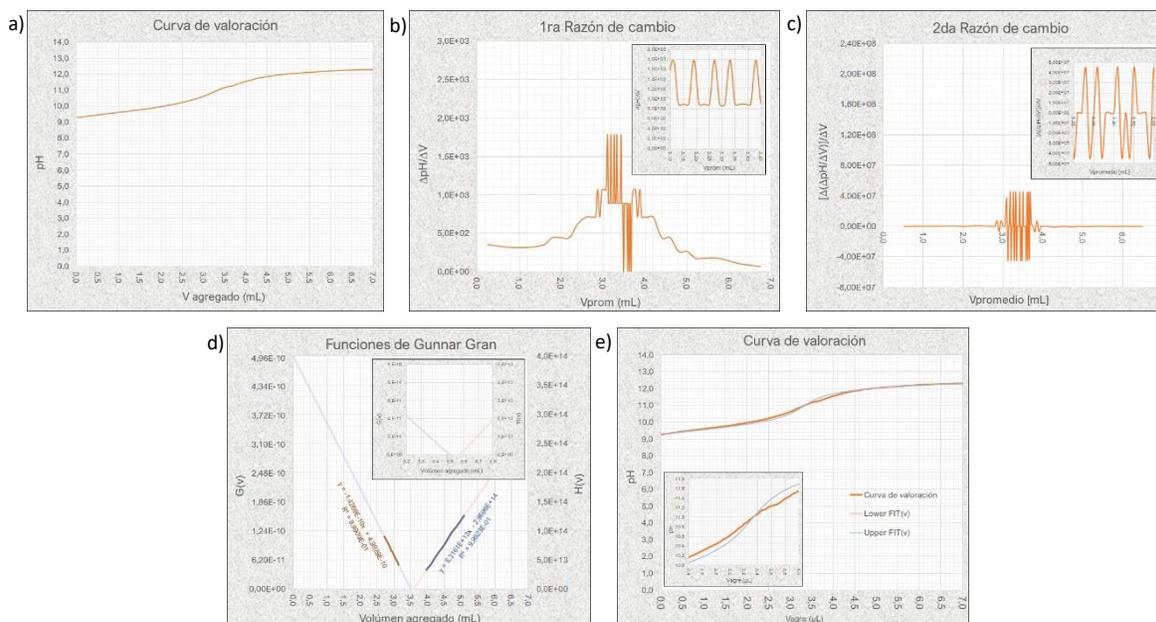


Figura 4. 25. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de boratos ($H_3BO_3 / B(OH)_4^-$) realizando adiciones de la disolución de NaOH. b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, G(v) (izquierda) y H(v) (derecha). e) Función no lineal. F(v).

• **Titulación empleando como titulante la disolución de HNO₃.**

Resultados obtenidos a una temperatura promedio de 19.0 °C.

Tabla 4. 107. Electrodo Hamilton. Resultados para la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por la 1ra razón de cambio (mL)	Concentración obtenido por la 1ra razón de cambio (mol L ⁻¹)
HH1	3.17	0.0546
HH2	3.15	0.0542
HH3	3.17	0.0546
HH4	3.15	0.0542
HH5	3.14	0.0541
Promedio	3.16	0.0543

Tabla 4. 108. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de la primera razón de cambio de la titulación de la disolución amortiguadoras de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v_{pf} (mL)	1.34×10^{-2}	0.43
$C_{B(OH)_4^-}$ (mol L ⁻¹)	2.31×10^{-4}	0.43

Tabla 4. 109. Electrodo Hamilton. Resultados para las funciones de tipo Gunnar Gran, G(v) y H(v), de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).

No de serie	Volumen de punto final obtenido por G(v) (mL)	Concentración (mol/L)	$pK_H^{H_3BO_3}$	pK _w	r ² G(v)	r ² H(v)
HH1	3.1246	0.0538	8.7037	13.4212	0.99963	0.99972
HH2	3.1255	0.0538	8.7037	13.3626	0.99919	0.99916
HH3	3.1286	0.0539	8.7030	13.3955	0.99915	0.99980
HH4	3.1076	0.0535	8.7146	13.4342	0.99912	0.99969
HH5	3.0747	0.0529	8.7314	13.4189	0.99892	0.99937
Promedio	3.1122	0.0536	8.7113	13.4065	N/D	N/D

Tabla 4. 110. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados de las funciones tipo Gunnar Gran de la titulación de la disolución amortiguadoras de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
v _{pf} (mL)	2.25x10 ⁻²	0.72
C _{B(OH)₄⁻} (mol L ⁻¹)	3.88x10 ⁻⁴	0.72
$pK_H^{H_3BO_3}$	1.22x10 ⁻²	0.14
pK _w	2.82x10 ⁻²	0.21

Tabla 4. 111. Electrodo Hamilton. Resultados para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃ (n=5).

No de serie	Concentración especie ácida (mol L ⁻¹)	Concentración especie básica (mol L ⁻¹)	Concentración buffer (mol L ⁻¹)	pK _w	$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H})$	R ²	Grados de libertad
HH1	0.0538	0.0490	0.1028	14.248	9.272	0.99773	63
HH2	0.0530	0.0492	0.1022	14.226	9.272	0.99712	63
HH3	0.0531	0.0493	0.1024	14.226	9.272	0.99703	63
HH4	0.0534	0.0491	0.1025	14.226	9.272	0.99762	63
HH5	0.0529	0.0491	0.1020	14.239	9.272	0.99718	63
Promedio	0.0532	0.0491	0.1023	14.233	9.272	N/D	N/D

Tabla 4. 112. Electrodo Hamilton. Parámetros obtenidos para el método de ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetro	Valor obtenido
C _{H₃BO₃} (mol L ⁻¹)	0.053218
C _{B(OH)₄⁻} (mol L ⁻¹)	0.049131
pK _w	14.23
pH _{buffer}	9.24
$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H})$	9.27
$pK_H^{H_3BO_3}$	9.27

Tabla 4. 113. Electrodo Hamilton. Desviación estándar y CV obtenidos para los resultados del ajuste no lineal de la titulación de la disolución amortiguadora de boratos empleando como titulante la disolución de HNO₃.

Parámetros asociados a:	Desviación estándar	CV (%)
C _{H₃BO₃} (mol L ⁻¹)	3.67x10 ⁻⁴	0.69
C _{B(OH)₄⁻} (mol L ⁻¹)	9.86x10 ⁻⁵	0.20
C _{buffer boratos} (mol L ⁻¹)	3.12x10 ⁻⁴	0.30
$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H})$	4.49x10 ⁻⁶	0.00005
pK _w	1.00x10 ⁻²	0.07

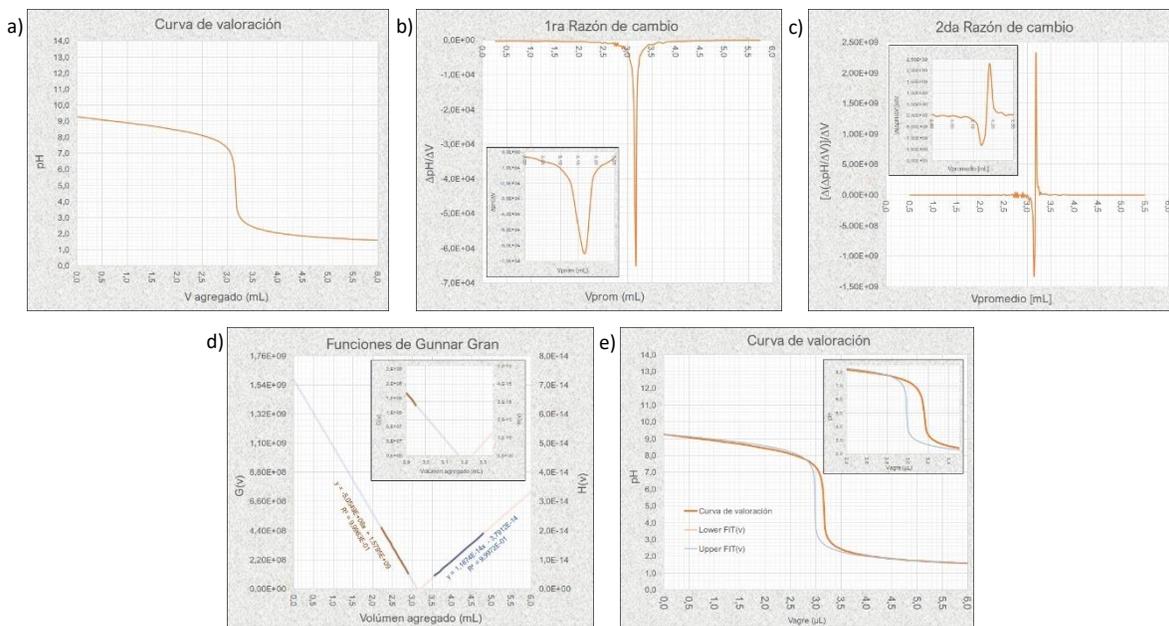


Figura 4. 26. Electrodo Hamilton. a) Curva de titulación típica de una alícuota de la disolución del buffer de boratos ($H_3BO_3 / B(OH)_4^-$) realizando adiciones de la disolución de HNO_3 . b) Primera razón de cambio. c) Segunda razón de cambio. d) Función de Gunnar Gran, $G(v)$ (izquierda) y $H(v)$ (derecha). e) Función no lineal. $F(v)$.

4.5. Discusión de resultados.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos por quintuplicado se llevó a cabo mediante la obtención de la desviación estándar muestral (s^2).

$$s^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1} \tag{Ecuación 4.29}$$

Y la determinación de la desviación residual estándar ($\%SRD$), también conocido como coeficiente de variación (CV):

$$\%SRD = CV = \frac{\sigma_x}{|\bar{x}|} * 100 \% \tag{Ecuación 4.30}$$

Con ayuda del $\%SRD$ se realizó una comparación entre la dispersión de un grupo de datos, obteniendo un criterio de precisión para nuestros sistemas, teniendo como criterio de aceptación para un método físicoquímico un $\%SRD < 1.5\%$. Al realizar dicho control para cada método se decide cual de ellos nos ofrece resultados con mayor precisión para los parámetros de cada una de las disoluciones amortiguadoras

Por los tres métodos de tratamiento de datos se obtienen valores de concentración y en dos de ellos constantes asociadas a la disolución valorada. Se observa que mediante el método de análisis por la función no lineal se obtienen de manera general menores valores de CV , así como una mayor cantidad de parámetros asociables al sistema. en comparación con los otros dos métodos, por lo que se seleccionó este método como aceptable para el tratamiento de datos. Mediante este método, las funciones brindan valores de R^2 que están optimizados para su valor

máximo y, en consecuencia, los cinturones de confianza sobre la curva de valoración son estrechos.

Se presentan los resúmenes del control efectuado sobre las cinco disoluciones analizadas, empleando los dos electrodos y potenciómetros descritos previamente.

Tabla 4. 114. Control obtenido mediante el electrodo Corning.

Disolución		Concentración (mol L ⁻¹) (n=5)		pH
NaOH		0.0880 ± 4.15x10 ⁻⁴		12.94
HNO ₃		0.0860 ± 1.73x10 ⁻⁴		1.07
Disolución	Especie	Concentración (mol L ⁻¹) (n=5)	pH y log(β _i ^{B/H})	
Buffer de acetatos	Valorando con NaOH	HAcO	0.0478 ± 2.48x10 ⁻⁴	4.59
		AcO ⁻	0.0298 ± 1.07x10 ⁻⁴	log(β ₁ ^{AcO⁻ H}) = 4.80 ± 7.86x10 ⁻³
	Valorando con HNO ₃	HAcO	0.0424 ± 1.12x10 ⁻⁴	4.57
		AcO ⁻	0.0435 ± 2.50x10 ⁻⁴	log(β ₁ ^{AcO⁻ H}) = 4.56 ± 3.67x10 ⁻²
Buffer de fosfatos	Valorando con NaOH	H ₂ PO ₄ ⁻	0.0646 ± 5.86x10 ⁻⁴	6.59
		HPO ₄ ²⁻	0.0263 ± 1.04x10 ⁻⁴	log(β ₁ ^{PO₄³⁻ H}) = 13.83 ± 1.36x10 ⁻¹
				log(β ₂ ^{PO₄³⁻ H}) = 0.81 ± 1.17x10 ⁻¹
	Valorando con HNO ₃	H ₂ PO ₄ ⁻	0.0315 ± 1.88x10 ⁻⁵	log(β ₃ ^{PO₄³⁻ H}) = 21.73 ± 6.10x10 ⁻²
				6.54
		HPO ₄ ²⁻	0.0455 ± 2.66x10 ⁻⁴	log(β ₁ ^{PO₄³⁻ H}) = 12.16 ± 2.08x10 ⁻²
Buffer de boratos	Valorando con NaOH	H ₃ BO ₃	0.0660 ± 2.47x10 ⁻⁴	9.19
		B(OH) ₄ ⁻	0.0495 ± 1.92x10 ⁻⁴	log(β ₁ ^{B(OH)₄⁻ H}) = 9.31 ± 6.92x10 ⁻⁵
	Valorando con HNO ₃	H ₃ BO ₃	0.0502 ± 4.13x10 ⁻⁴	9.28
		B(OH) ₄ ⁻	0.0465 ± 6.59x10 ⁻⁴	log(β ₁ ^{B(OH)₄⁻ H}) = 9.31 ± 3.51x10 ⁻⁶

Al realizar el tratamiento de datos por el ajuste no lineal, en ambos electrodos se observó una discordancia considerable entre el volumen de punto final de la valoración experimental y la obtenida mediante el ajuste no lineal, principalmente para la valoración de la disolución amortiguadora de boratos agregando volúmenes de la disolución de HNO₃ (Fig. 4.16.e y Fig. 4.26.e). Al estar las funciones basadas en sus balances de electroneutralidad correspondientes, existe una mayor concordancia con respecto a las funciones no lineales de las curvas experimentales de las titulaciones en las zonas de amortiguamiento, mientras que en las cercanías del volumen de punto de equivalencia las curvas teóricas se alejan de la curva

obtenida experimentalmente, disminuyendo el valor para el coeficiente de determinación ($R^2 < 0.999$).

Tabla 4. 115. Control obtenido mediante el electrodo Hamilton.

Disolución			Concentración (mol L ⁻¹) (n=5)	pH
[NaOH]			$0.0891 \pm 5.18 \times 10^{-4}$	12.95
[HNO ₃]			$0.0861 \pm 6.60 \times 10^{-4}$	1.07
Disolución	Especie		Concentración (mol L ⁻¹) (n=5)	pH y $\log(\beta_i^{B H})$
Buffer de acetatos	Valorando con NaOH	HAcO	$0.0467 \pm 2.88 \times 10^{-4}$	4.59
		AcO ⁻	$0.0345 \pm 3.09 \times 10^{-4}$	$\log(\beta_1^{AcO^- H}) = 4.72 \pm 2.04 \times 10^{-2}$
	Valorando con HNO ₃	HAcO	$0.0426 \pm 2.94 \times 10^{-4}$	4.59
		AcO ⁻	$0.0419 \pm 1.48 \times 10^{-4}$	$\log(\beta_1^{AcO^- H}) = 4.60 \pm 1.17 \times 10^{-2}$
Buffer de fosfatos	Valorando con NaOH	H ₂ PO ₄ ⁻	$0.0635 \pm 3.84 \times 10^{-4}$	6.50
				$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H}) = 13.23 \pm 1.41 \times 10^{-2}$
		HPO ₄ ²⁻	$0.0493 \pm 2.83 \times 10^{-4}$	$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H}) = 19.84 \pm 4.40 \times 10^{-3}$ $\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H}) = 21.68 \pm 1.07 \times 10^{-2}$
	Valorando con HNO ₃	H ₂ PO ₄ ⁻	$0.0403 \pm 3.20 \times 10^{-4}$	6.51
				$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H}) = 11.82 \pm 7.10 \times 10^{-3}$
		HPO ₄ ²⁻	$0.0454 \pm 6.96 \times 10^{-5}$	$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H}) = 18.28 \pm 6.88 \times 10^{-3}$ $\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H}) = 20.09 \pm 1.21 \times 10^{-2}$
Buffer de boratos	Valorando con NaOH	H ₃ BO ₃	$0.0680 \pm 1.59 \times 10^{-4}$	9.14
		B(OH) ₄ ⁻	$0.0506 \pm 9.52 \times 10^{-5}$	$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H}) = 9.27 \pm 1.28 \times 10^{-5}$
	Valorando con HNO ₃	H ₃ BO ₃	$0.0532 \pm 3.67 \times 10^{-4}$	9.24
		B(OH) ₄ ⁻	$0.0491 \pm 9.86 \times 10^{-5}$	$\log(\beta_1^{B(OH)_4^- H}) = 9.27 \pm 4.49 \times 10^{-6}$

Se colocan varios gráficos los cuales permiten comparar de manera visual los valores de las constantes termodinámicas correspondiente para cada caso y aquellas que se obtuvieron en los experimentos, las cuales son constantes aparentes ya que responden a un valor concreto de fuerza iónica, en este caso $I = 0.7226 \text{ mol L}^{-1}$. Estos gráficos nos permiten argumentar el porque es importante la propuesta que se presenta en este trabajo de tesis, ya que mediante el control de las disoluciones analizadas, no sólo se obtuvo el valor del volumen del punto final de valoración y la concentración de la especie química reactante, también se logró la determinación de constantes de equilibrio aparentes vinculadas al polisistema en estudio a las condiciones de fuerza iónica de trabajo, lo cual es de

utilidad para obtener valores corregidos para las constantes reportadas tomando en cuenta la fuerza iónica de la matriz de estudio.

Por ejemplo, en la *Figura 4.27* se logra observar una corrección o diferencia entre la constante termodinámica reportada y las constantes obtenidas de manera experimental de alrededor un orden de magnitud, obteniendo una corrección de la constante de al menos 10 veces mejor que la constante reportada, la cual no toma en cuenta la fuerza iónica del sistema.

En general, los valores obtenidos para las constantes mediante nuestra metodología empleada nos brinda correcciones significativas, de hasta un orden de magnitud. Para las constantes aparentes, teniendo en cuenta el valor de la fuerza iónica del sistema, el corregir los valores de las constantes es de gran interés ya que permite un resultado con mayor exactitud en el análisis de matrices simples o complejas que presenten estas condiciones particulares.

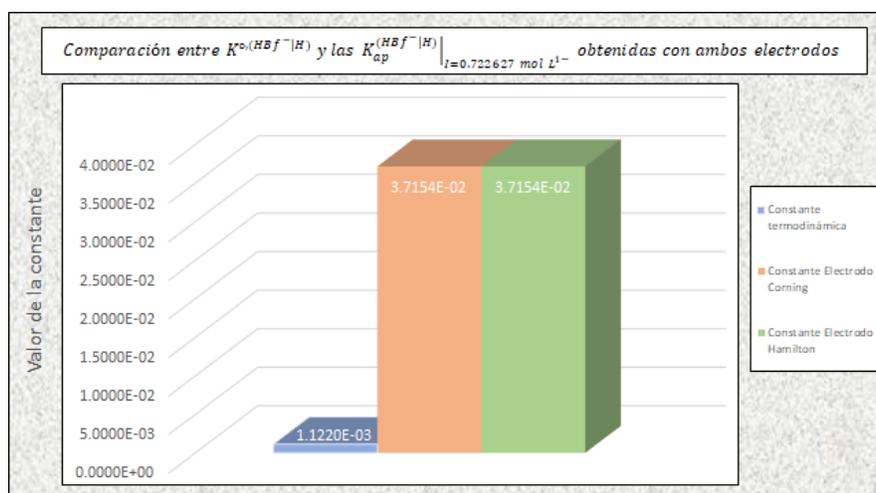


Figura 4. 27. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica $K^{\circ, (HBf^{-}|H)}$ y las constantes $K_{ap}^{(HBf^{-}|H)}$ obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.

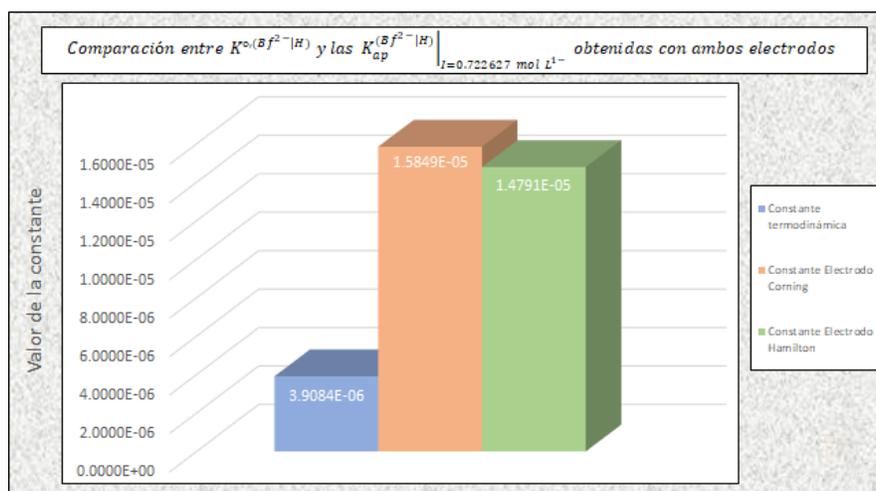


Figura 4. 28. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica $K^{\circ, (Bf^{2-}|H)}$ y las constantes $K_{ap}^{(Bf^{2-}|H)}$ obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.

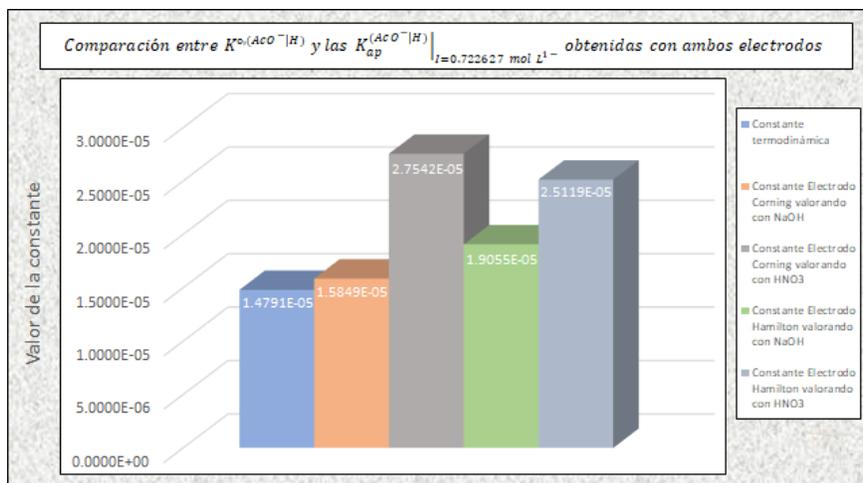


Figura 4. 29. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica $K^{\circ}(\text{AcO}^-|\text{H})$ y las constantes $K_{\text{ap}}^{(\text{AcO}^-|\text{H})}$ obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.

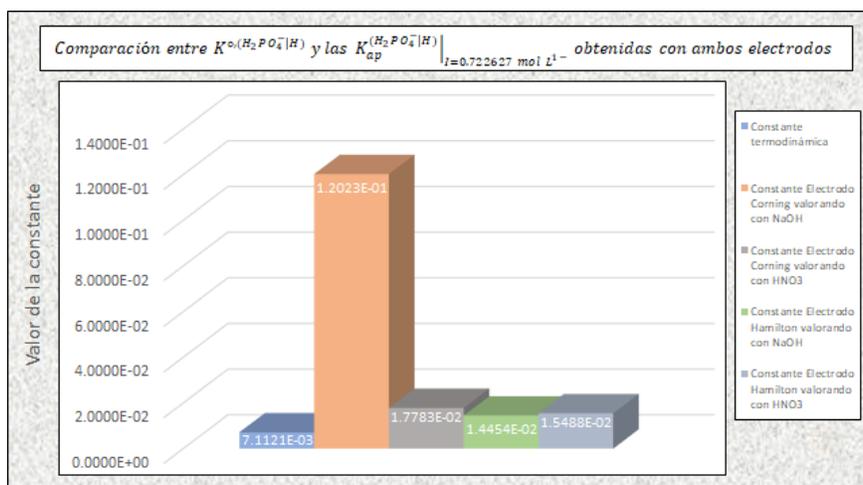


Figura 4. 30. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica $K^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^-|\text{H})$ y las constantes $K_{\text{ap}}^{(\text{H}_2\text{PO}_4^-|\text{H})}$ obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.

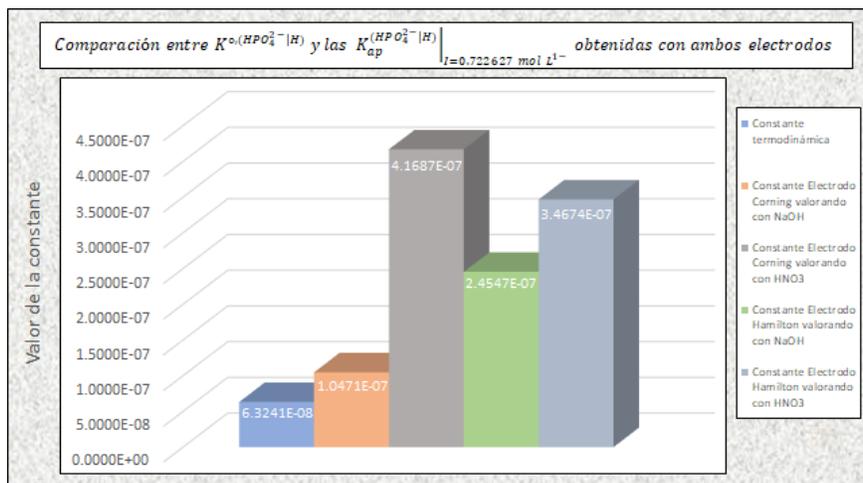


Figura 4. 31. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica $K^{\circ}(\text{HPO}_4^{2-}|\text{H})$ y las constantes $K_{\text{ap}}^{(\text{HPO}_4^{2-}|\text{H})}$ obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.

Al comparar los valores de la constantes es evidente que el llevar a cabo el control de las disoluciones nos brinda valores corregidos para la concentración de la especie química reactante y de las constantes aparentes vinculadas al polisistema en estudio. Llegando a tener una diferencia entre las constantes termodinámicas a fuerza iónica nula y las constantes obtenidas a una fuerza iónica elevada ($I = 0.7226 \text{ mol L}^{-1}$) de hasta 25 veces mayor al valor de la constante reportada.

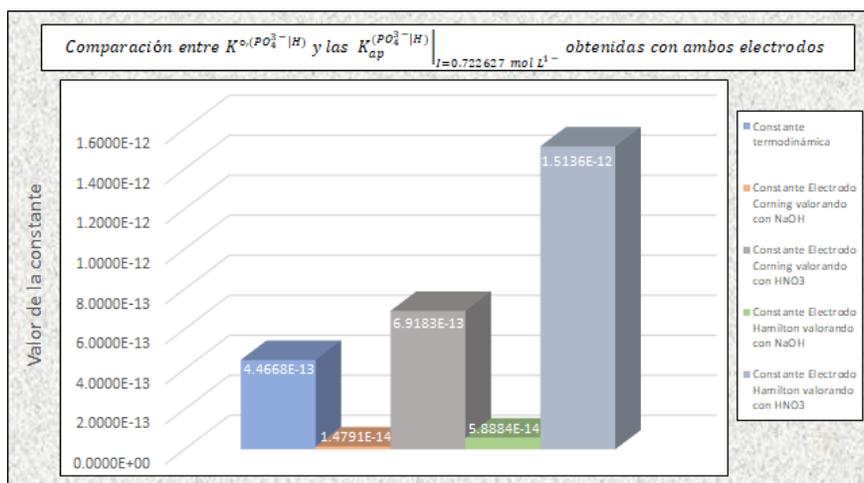


Figura 4. 32. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica $K^{\circ}(\text{PO}_4^{3-}|\text{H})$ y las constantes $K_{ap}^{(\text{PO}_4^{3-}|\text{H})}$ obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.

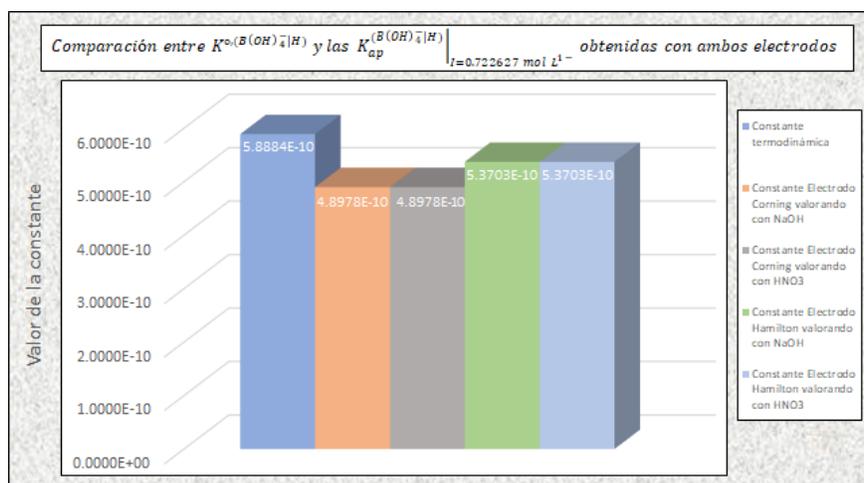


Figura 4. 33. Gráfico de barras comparando la constante termodinámica $K^{\circ}(\text{B}(\text{OH})_4^{-}|\text{H})$ y las constantes $K_{ap}^{(\text{B}(\text{OH})_4^{-}|\text{H})}$ obtenidas experimentalmente con ambos electrodos.

CAPÍTULO 5.

Conclusiones y expectativas.

5.1. Conclusiones.

Aplicando los tres métodos propuestos para determinar el valor del volumen del punto final de titulación y la concentración de las especies químicas reactantes en los procesos de valoración volumétrica, se generó un protocolo para la determinación precisa de los niveles de acidez de una serie de disoluciones amortiguadoras del pH, considerando el efecto de la salinidad para una valor de fuerza iónica de $I = 0.7226 \text{ mol L}^{-1}$.

La información obtenida durante la determinación potenciométrica de estos procesos de titulación fue utilizada para evaluarlos en una serie de ajustes no lineales con respecto a las funciones no lineales de las curvas teóricas de titulación. En consecuencia se obtuvo, no sólo el valor del volumen del punto final de valoración y la concentración de la especie química reactante, sino también el conjunto de constantes aparentes vinculadas al polisistema en estudio,

Al comparar la desviación estándar y los coeficientes de variación, CV(%), de los resultados obtenidos para una misma disolución empleando como variable los dos electrodos de vidrio de usados en este trabajo, se puede sostener que el electrodo convencional Corning 420[®], no es apto para realizar mediciones potenciométricas en medios altamente salinos como es el caso de las matrices marinas. Por otro lado, el electrodo Hamilton[®], específico para medios salinos, ofrece mejores resultados.

El método de ajuste no lineal usando un polinomio sin segmentación basado en el balance de electroneutralidad de cada caso, resultó ser idóneo, pues genera datos más precisos tanto de los parámetros operacionales, como de las constantes aparentes de los polisistemas en estudio.

El control de las disoluciones buffer (considerando la determinación correcta de su valor de pH, la concentración exacta de las especies participantes en los sistemas ácido – base y los valores de las constantes aparentes vinculables) plantea la posibilidad de llevar a cabo un procedimiento experimental para realizar una medición *in-situ*. Dicha medición debe incluir un control exhaustivo sobre la temperatura y salinidad de las disoluciones a medir porque de otra manera se vería afectada la repetibilidad y la precisión de las mediciones efectuadas.

5.2. Expectativas.

Al controlar las tres disoluciones amortiguadoras presentadas en este trabajo (buffer acetatos, buffer fosfatos y buffer boratos) se propone la determinación de los coeficientes de selectividad potenciométrica de interferencia, $k_{A,B}^{pot}$, para los diversos iones a los que el electrodo combinado de vidrio Hamilton® es selectivo. Se podría realizar un proceso de calibrado empleando distintas disoluciones patrón de los interferentes. A saber, se propone la determinación de las $k_{A,B}^{pot}$ para sodio, potasio, magnesio y calcio con respecto a protón diana; toda vez que estos iones tienen concentraciones importantes en la composición promedio de los océanos en el mundo. El objetivo de esta determinación consiste en la corrección de la respuesta potenciométrica obtenida bajo una metodología clásica.

Se propone probar las diversas metodologías mostradas en este trabajo para obtener valores aceptables de los niveles de acidez de un conjunto de muestras de agua marina, tanto en matrices artificiales como naturales, con el objetivo de ampliar la hipótesis de este trabajo. Ésta sostiene que la respuesta eléctrica medida durante una determinación potenciométrica estará limitada a las cualidades predominantes entre el medio de reacción y la interfase asociados a la descripción del sensor. Así, la evaluación del nivel de acidez *in situ* en muestras marinas será viable siempre que se conozcan las limitaciones de cada una de las propiedades asociadas a la determinación del pH al utilizar como sensor un electrodo combinado de vidrio.

Referencias.

- Baeza, A. (2010). *Química Analítica: Expresión Gráfica de las reacciones químicas*. México, págs. 9 - 12, 37-57.
- Baeza, A., & García, A. (2011). Principios de electroquímica analítica. *Colección de documentos de apoyo*, págs. 13-23, 26-32.
- Burgot, J.-L. (2012). *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*. London, Francia: Springer, págs. 37-40.
- Comeau, S., Cornwall, C., & DeCarlo, T. (2018). Similar controls on calcification under ocean acidification across unrelated coral reef taxa. *Wiley Global Change, Global Change Biology*, 24, págs. 4857–4868. doi:10.1111/gcb.14379
- De Marchi, L., & Pretti, C. (2019). The influence of simulated global ocean acidification on the toxic effects of carbon nanoparticles on polychaetes. *Science of the Total Environment*, 666, págs. 1178-1187. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.109>
- Denuault, G. (2009). Electrochemical techniques and sensors for ocean research. (S. o. Ocean Sci., Ed.) *Ocean Science*, págs. 697-710. doi:<https://doi.org/10.5194/os-5-697-2009>
- Dickson, A., Camões, M., Spitzer, P., & Físicaro, P. (2016). Metrological challenges for measurements of key climatological observables. Part 3: seawater pH. *Metrologia*, 53, págs. R26-R39. doi:10.1088/0026-1394/53/1/R26
- Gunnar Sillén, L. (2 de June de 1967). The Ocean as a Chemical System. *SCIENCE, VOL. 156*, págs. 1189-1196.
- Martell, A., & Smith, R. (1977). *Critical Stability Constants. Volumen 3: Other Organic Ligands*. Texas: Springer Science+Business Media, LLC, pág. 137.
- Millero, F. (2016). *Chemical oceanography* (Cuarta ed.). FL: CRC Press, págs. 1-5, 55-59, 67, 91-97, 259-266.
- Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2008). Principios de análisis instrumental. En *Principios de análisis instrumental* (6ta ed., págs. 628-630). Cengage Learning, págs. 628, 659-660.
- Smith, R., & Martell, A. (1976). *Critical Stability Constants. Volumen 4: Inorganic Complexes*. Texas: Springer Science+Business Media, LLC., págs. 1, 17.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., & Tohda, K. (2000). Potentiometric Selectivity Coefficients Of Ion-Selective Electrodes Part I. Inorganic Cations. *International Union Of Pure And Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division Commission On Electroanalytical Chemistry*, 72(10), págs. 1851–2082.

Anexos.

Anexo A.

Descripción y tratamiento matemático para obtener el valor teórico de las constantes de acidez de las disoluciones preparadas durante el proyecto de Tesis; considerando una $T = 25^\circ\text{C}$ y una $I = 0.722627 \text{ mol L}^{-1}$. Se procuró no ser repetitivo y únicamente se detalla el primer ejemplo, ya que el tratamiento matemático es similar para los demás casos.

➤ Ácido ftálico ($\text{H}_2\text{Bf} / \text{HBf}^- / \text{Bf}^{2-}$)

Primera constante de acidez: $\text{H}_2\text{Bf} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HBf}^-$ (Reacción A.1)

La constante de acidez termodinámica para el par conjugado ácido-base ($\text{H}_2\text{Bf} / \text{HBf}^-$) tiene un valor de: (Martell & Smith, 1977, pág. 137)

$$pK_a^\circ_{(\text{H}_2\text{Bf}/\text{HBf}^-)} = 2.950|_{I=0 \text{ mol L}^{-1}} \quad (@ T = 25^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.1})$$

A partir de la constante de acidez termodinámica se realiza el siguiente tratamiento matemático para la obtención de la constante a la fuerza iónica de trabajo.

$$K^\circ_{(\text{HBf}^-|\text{H})} = \frac{\mathcal{A}_{\text{H}^+} \mathcal{A}_{\text{HBf}^-}}{\mathcal{A}_{\text{H}_2\text{Bf}}} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \gamma_{\text{HBf}^-} [\text{HBf}^-]}{\gamma_{\text{H}_2\text{Bf}} [\text{H}_2\text{Bf}]} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HBf}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{Bf}}} \left(K_{ap}^{(\text{HBf}^-|\text{H})} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} \quad (\text{Ec. A.2})$$

$$\log K^\circ_{(\text{HBf}^-|\text{H})} = \log \gamma_{\text{H}^+} + \log \gamma_{\text{HBf}^-} - \log \gamma_{\text{H}_2\text{Bf}} + \log \left(K_{ap}^{(\text{HBf}^-|\text{H})} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} \quad (\text{Ec. A.3})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(\text{HBf}^-|\text{H})} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = \log K^\circ_{(\text{HBf}^-|\text{H})} - \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{HBf}^-} + \log \gamma_{\text{H}_2\text{Bf}} \quad (\text{Ec. A.4})$$

Se utiliza la versión reducida propuesta por Güntelberg de la Ley de Debye-Hückel (Burgot, 2012) para la obtención del coeficiente de actividad a las condiciones de trabajo. Sustituyendo en la ecuación A.5.

$$\log \gamma_i = \frac{-0.5115 (z_i)^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{Ec. A.5})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(\text{HBf}^-|\text{H})} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = \left(\begin{array}{c} -2.950 - \left(\frac{-0.5115 (1)^2 \sqrt{0.722627 \text{ mol L}^{-1}}}{1 + \sqrt{0.722627 \text{ mol L}^{-1}}} \right) \\ - \left(\frac{-0.5115 (-1)^2 \sqrt{0.722627 \text{ mol L}^{-1}}}{1 + \sqrt{0.722627 \text{ mol L}^{-1}}} \right) + \left(\frac{-0.5115 (0)^2 \sqrt{0.722627 \text{ mol L}^{-1}}}{1 + \sqrt{0.722627 \text{ mol L}^{-1}}} \right) \end{array} \right) \quad (\text{Ec. A.6})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(\text{HBf}^-|\text{H})} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = -2.47995 \approx -2.48 \quad (@ T = 25^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.7})$$

$$pK_a_{(\text{H}_2\text{Bf}/\text{HBf}^-)} \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = 2.47995 \approx 2.48 \quad (@ T = 25^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.8})$$

Segunda constante de acidez: $\text{HBf}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Bf}^{2-}$ (Reacción A.2)

La constante de acidez termodinámica para el par conjugado ácido-base ($\text{HBf}^- / \text{Bf}^{2-}$) tiene un valor de: (Martell & Smith, 1977, pág. 137)

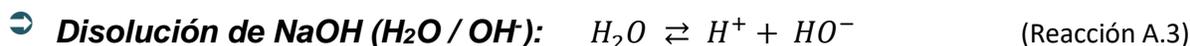
$$pK_a^\circ_{(\text{HBf}^-/\text{Bf}^{2-})} = 5.408|_{I=0 \text{ mol L}^{-1}} \quad (@ T = 25^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.9})$$

$$K^\circ_{(\text{Bf}^{2-}|\text{H})} = \frac{\mathcal{A}_{\text{H}^+} \mathcal{A}_{\text{Bf}^{2-}}}{\mathcal{A}_{\text{HBf}^-}} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \gamma_{\text{Bf}^{2-}} [\text{Bf}^{2-}]}{\gamma_{\text{HBf}^-} [\text{HBf}^-]} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Bf}^{2-}}}{\gamma_{\text{HBf}^-}} \left(K_{ap}^{(\text{Bf}^{2-}|\text{H})} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} \quad (\text{Ec. A.10})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(Bf^{2-}|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = \log K^{\circ, (Bf^{2-}|H)} - \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{Bf^{2-}} + \log \gamma_{HBf^-} \quad (\text{Ec. A.11})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(Bf^{2-}|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = -4.4679 \approx -4.47 \quad (@ T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.12})$$

$$pK_{a(HBf^-/Bf^{2-})} \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = 4.4679 \approx 4.47 \quad (@ T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.13})$$



La constante de acidez termodinámica para el par conjugado ácido-base (H₂O / HO⁻) tiene un valor de: (Smith & Martell, 1976, pág. 14)

$$pK_{a^{\circ}(H_2O/HO^-)} = 13.997 \Big|_{I=0 \text{ mol L}^{-1}} \quad (@ T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.14})$$

$$K^{\circ, (HO^-|H)} = \frac{\mathcal{A}_{H^+} \mathcal{A}_{HO^-}}{\mathcal{A}_{H_2O}} = \frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{HO^-} [HO^-]}{\gamma_{H_2O} [H_2O]} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HO^-}}{\gamma_{H_2O}} \left(K_{ap}^{(HO^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} \quad (\text{Ec. A.15})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(HO^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = \log K^{\circ, (HO^-|H)} - \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{HO^-} + \log \gamma_{H_2O} \quad (\text{Ec. A.16})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(HO^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = -13.52695 \approx -13.53 \quad (@ T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.17})$$

$$pK_{a(H_2O/HO^-)} \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = 13.52695 \approx 13.53 \quad (@ T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.18})$$



La constante de acidez termodinámica para el par conjugado ácido-base (AcO / AcO⁻) tiene un valor de: (Smith & Martell, 1976, p. 20)

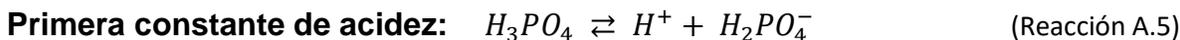
$$pK_{a^{\circ}(HAcO/AcO^-)} = 4.83 \Big|_{I=0 \text{ mol L}^{-1}} \quad (@ T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.19})$$

$$K^{\circ, (AcO^-|H)} = \frac{\mathcal{A}_{H^+} \mathcal{A}_{AcO^-}}{\mathcal{A}_{HAcO}} = \frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{AcO^-} [AcO^-]}{\gamma_{HAcO} [HAcO]} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{AcO^-}}{\gamma_{HAcO}} \left(K_{ap}^{(AcO^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} \quad (\text{Ec. A.20})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(AcO^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = \log K^{\circ, (AcO^-|H)} - \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{AcO^-} + \log \gamma_{HAcO} \quad (\text{Ec. A.21})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(AcO^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = -4.3599 \approx -4.36 \quad (@ T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.22})$$

$$pK_{a(HAcO/AcO^-)} \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = 4.3599 \approx 4.36 \quad (@ T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.23})$$



La constante de acidez termodinámica para el par conjugado ácido-base (H₃PO₄ / H₂PO₄⁻) tiene un valor de: (Smith & Martell, 1976, p. 69)

$$pK_{a^{\circ}(H_3PO_4/H_2PO_4^-)} = 2.148 \Big|_{I=0 \text{ mol L}^{-1}} \quad (@ T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (\text{Ec. A.24})$$

$$K^{\circ, (H_2PO_4^-|H)} = \frac{\mathcal{A}_{H^+} \mathcal{A}_{H_2PO_4^{2-}}}{\mathcal{A}_{H_3PO_4}} = \frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{H_2PO_4^{2-}} [H_2PO_4^{2-}]}{\gamma_{H_3PO_4} [H_3PO_4]} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{H_2PO_4^{2-}}}{\gamma_{H_3PO_4}} \left(K_{ap}^{(H_2PO_4^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} \quad (\text{Ec. A.25})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(H_2PO_4^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = \log K^{\circ, (H_2PO_4^-|H)} - \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{H_2PO_4^{2-}} + \log \gamma_{H_3PO_4} \quad (\text{Ec. A.26})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(H_2PO_4^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = -1.67795 \approx -1.68 \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.27})$$

$$pKa_{(H_2PO_4^-/H_2PO_4^-)} \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = 1.67795 \approx 1.68 \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.28})$$

Segunda constante de acidez: $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ (Reacción A.6)

La constante de acidez termodinámica para el par conjugado ácido-base ($H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$) tiene un valor de: (Smith & Martell, 1976, p. 69)

$$pKa^\circ_{(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-})} = 7.199 \Big|_{I=0 \text{ mol L}^{-1}} \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.29})$$

$$K^\circ_{(HPO_4^{2-}|H)} = \frac{\mathcal{A}_{H^+} \mathcal{A}_{HPO_4^{2-}}}{\mathcal{A}_{H_2PO_4^-}} = \frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{HPO_4^{2-}} [HPO_4^{2-}]}{\gamma_{H_2PO_4^-} [H_2PO_4^-]} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HPO_4^{2-}}}{\gamma_{H_2PO_4^-}} \left(K_{ap}^{(HPO_4^{2-}|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} \quad (\text{Ec. A.30})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(HPO_4^{2-}|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = \log K^\circ_{(HPO_4^{2-}|H)} - \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{HPO_4^{2-}} + \log \gamma_{H_2PO_4^-} \quad (\text{Ec. A.31})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(HPO_4^{2-}|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = -6.2579 \approx -6.26 \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.32})$$

$$pKa_{(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-})} \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = 6.2579 \approx 6.26 \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.33})$$

Tercera constante de acidez: $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$ (Reacción A.7)

La constante de acidez termodinámica para el par conjugado ácido-base (HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}) tiene un valor de: (Smith & Martell, 1976, p. 69)

$$pKa^\circ_{(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-})} = 12.35 \Big|_{I=0 \text{ mol L}^{-1}} \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.34})$$

$$K^\circ_{(PO_4^{3-}|H)} = \frac{\mathcal{A}_{H^+} \mathcal{A}_{PO_4^{3-}}}{\mathcal{A}_{HPO_4^{2-}}} = \frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{PO_4^{3-}} [PO_4^{3-}]}{\gamma_{HPO_4^{2-}} [HPO_4^{2-}]} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{PO_4^{3-}}}{\gamma_{HPO_4^{2-}}} \left(K_{ap}^{(PO_4^{3-}|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} \quad (\text{Ec. A.35})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(PO_4^{3-}|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = \log K^\circ_{(PO_4^{3-}|H)} - \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{PO_4^{3-}} + \log \gamma_{HPO_4^{2-}} \quad (\text{Ec. A.36})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(PO_4^{3-}|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = -10.93985 \approx -10.94 \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.37})$$

$$pKa_{(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-})} \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = 10.93985 \approx 10.94 \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.38})$$

➡ **Buffer de boratos ($H_3BO_3 / B(OH)_4^-$):** $H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + B(OH)_4^-$ (Reacción A.8)

La constante de acidez termodinámica para el par conjugado ácido-base ($H_3BO_3 / [B(OH)_4]^-$) tiene un valor de: (Smith & Martell, 1976, p. 38)

$$pKa^\circ_{(H_3BO_3/B(OH)_4^-)} = 9.236 \Big|_{I=0 \text{ mol L}^{-1}} \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.39})$$

$$K^\circ_{(B(OH)_4^-|H)} = \frac{\mathcal{A}_{H^+} \mathcal{A}_{B(OH)_4^-}}{\mathcal{A}_{H_3BO_3} \mathcal{A}_{H_2O}} = \frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{B(OH)_4^-} [B(OH)_4^-]}{\gamma_{H_3BO_3} [H_3BO_3] \gamma_{H_2O} [H_2O]} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{B(OH)_4^-}}{\gamma_{H_3BO_3} \gamma_{H_2O}} \left(K_{ap}^{(B(OH)_4^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} \quad (\text{Ec. A.40})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(B(OH)_4^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = \log K^\circ_{(B(OH)_4^-|H)} - \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{B(OH)_4^-} + \log \gamma_{H_3BO_3} + \log \gamma_{H_2O} \quad (\text{Ec. A.41})$$

$$\log \left(K_{ap}^{(B(OH)_4^-|H)} \right) \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = -8.76595 \approx -8.77 \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.42})$$

$$pKa_{(H_3BO_3/B(OH)_4^-)} \Big|_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = 8.76595 \approx 8.77 \quad (@ T = 25^\circ C) \quad (\text{Ec. A.43})$$

Anexo B.

Descripción de la metodología empleada para determinar la masa del patrón primario y la preparación de cada una de las disoluciones del proyecto. Para todas las disoluciones, una vez llevadas al aforo, se envasaron en recipientes de plástico y se guardaron en refrigeración para su posterior uso durante los procedimientos experimentales requeridos.

➤ Masa del patrón primario, $KHBf$:

Cálculos para obtener la masa de $KHBf$ (patrón primario) necesaria para realizar la valoración de la disolución de $NaOH$ (patrón secundario). De acuerdo a su preparación se estima una $C_{NaOH} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y, observando que la reacción operativa (Figura B.1) se lleva a cabo con una relación 1:1 entre el HBf^- y el HO^- , se diseña el proceso experimental para gastar idealmente 5.0 mL de la disolución de $NaOH$ para observar el v.p.f. de la valoración.

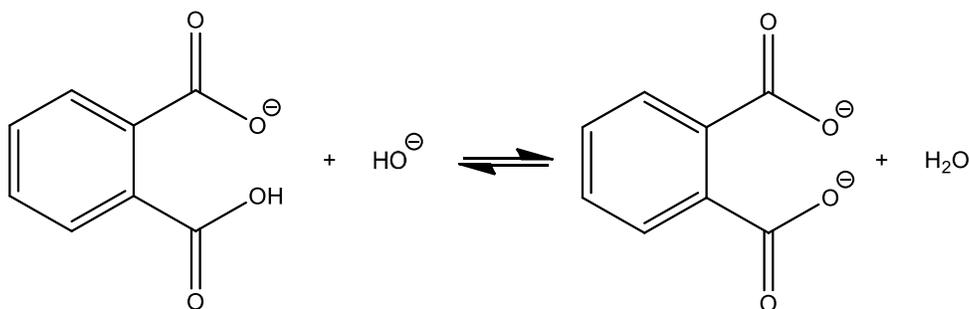


Figura B. 1. Reacción operativa para la valoración de la disolución $KHBf$ empleando la disolución de $NaOH$.

Calculo de la cantidad a pesar de $KHBf$.

$$\left(\frac{0.1 \text{ mol de } HO^-}{L \text{ de } HO^-}\right) (0.005 L \text{ de } HO^-) \left(\frac{1 \text{ mol de } KHBf}{1 \text{ mol de } HO^-}\right) \left(\frac{204.22 \text{ g de } KHBf}{1 \text{ mol de } KHBf}\right) = 0.1021 \text{ g}$$

$$m_{KHBf} (\text{teórica}) = 0.1021 \text{ g}$$

Calculo para la formalidad del biftalato de potasio, F_{KHBf} .

$$F_{KHBf} = (0.1021 \text{ g } KHBf) \left(\frac{1}{0.005 L}\right) \left(\frac{1 \text{ mol de } KHBf}{204.22 \text{ g de } KHBf}\right) = 0.09999 \frac{\text{mol}}{L} \approx 0.1 \frac{\text{mol}}{L}$$

Para cumplir con las condiciones de las constantes a la $I = 0.722627 \text{ mol L}^{-1}$, se impuso dicha fuerza iónica mediante la adición de $KNO_3(s)$.

$$0.722627 \frac{\text{mol}}{L} - 0.1 \frac{\text{mol}}{L} = 0.622627 \frac{\text{mol}}{L} \quad \therefore C_{KNO_3} = 0.622627 \frac{\text{mol}}{L}$$

Se desglosa y replantea el balance de electroneutralidad y la fuerza iónica para comprobar cumplir con este criterio.

$$[K^+]_{KHBf} + [K^+]_{KNO_3} = [HBf^-] + [NO_3^-]$$

$$I = \frac{1}{2} \left([K^+]_{KHBf} (Z_{K^+})^2 + [K^+]_{KNO_3} (Z_{K^+})^2 + [HBf^-] (Z_{HBf^-})^2 + [NO_3^-] (Z_{NO_3^-})^2 \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(\left(0.1 \frac{\text{mol}}{L}\right) (1)^2 + \left(0.622627 \frac{\text{mol}}{L}\right) (1)^2 + \left(0.1 \frac{\text{mol}}{L}\right) (-1)^2 + \left(0.622627 \frac{\text{mol}}{L}\right) (-1)^2 \right)$$

$$I = 0.722627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Cálculo para la masa de nitrato de potasio, m_{KNO_3} .

$$m_{KNO_3} = \left(\frac{0.622627 \text{ mol de } KNO_3}{\text{L}} \right) (0.005 \text{ L}) \left(\frac{101.103 \text{ g de } KNO_3}{\text{mol de } KNO_3} \right) = 0.3147 \text{ g}$$

En un naves de vidrio separadas se pesó la masa de $KHBf$ y la masa de KNO_3 necesaria y con ayuda de agua destilada y una pipeta volumétrica de 5.0 mL se trasvasó cuantitativamente dentro de la celda de trabajo en la cual se llevaría a cabo la valoración. Se agitó durante unos minutos hasta disolver y al no observar sólidos en la disolución se dispuso a realizar la valoración.

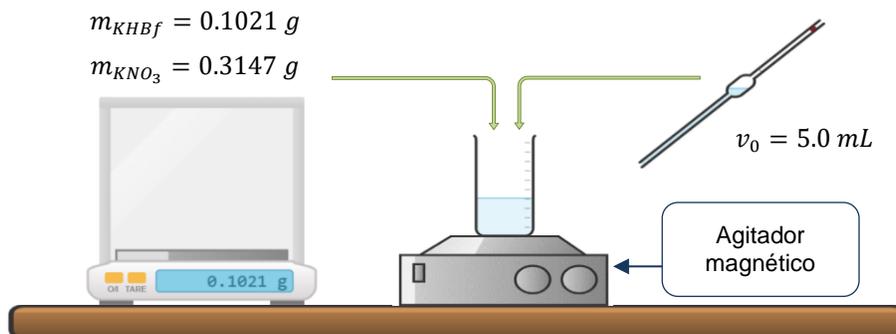


Figura B. 2. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para llevar a cabo la valoración de la disolución de $KHBf$ empleando $NaOH$ como valorante.

➤ Disolución de $NaOH$:

Cálculos necesarios para preparar 1000.0 mL de una disolución a un $pH_{nominal} = 13$ a partir de hojuelas de $NaOH$ (Q.P.).

$$pH_{nominal} = 14 + \log [HO^-] = 14 + \log \left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 13$$

Para preparar una disolución de $pH_{nominal} = 13$, a partir de una base nivelada en agua, se requiere una $F_{NaOH} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Realizando los cálculos necesarios es posible obtener la masa de $NaOH$ de la siguiente manera.

$$\left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (1.0000 \text{ L}) \left(39.9971 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 3.9997 \text{ g} \quad \therefore m_{NaOH} = 3.9997 \text{ g}$$

Para cumplir con las condiciones de las constantes a la $I = 0.722627 \text{ mol L}^{-1}$, se impone dicha fuerza iónica mediante la adición de $KNO_3(s)$.

$$0.722627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.622627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \therefore C_{KNO_3} = 0.622627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Se desglosa el balance de electroneutralidad y de la fuerza iónica para comprobar cumplir con este criterio.

$$[Na^+] + [K^+] = [HO^-] + [NO_3^-]$$

$$I = \frac{1}{2} \left([Na^+](Z_{Na^+})^2 + [K^+](Z_{K^+})^2 + [HO^-](Z_{HO^-})^2 + [NO_3^-](Z_{NO_3^-})^2 \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(\left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (1)^2 + \left(0.622627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (1)^2 + \left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (-1)^2 + \left(0.622627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (-1)^2 \right)$$

$$I = 0.722627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Cálculo para la masa de nitrato de potasio, m_{KNO_3} .

$$m_{KNO_3} = \left(\frac{0.622627 \text{ mol de } KNO_3}{\text{L}} \right) (1.0 \text{ L}) \left(\frac{101.103 \text{ g de } KNO_3}{\text{mol de } KNO_3} \right) = 62.9538 \text{ g}$$

Se pesaron 3.9997 g de NaOH, se vertieron en un vaso para precipitados de tamaño adecuado que contenía previamente una cama de agua. Posteriormente se agitó hasta que se disolvieron completamente. Se pesaron 62.9538 g de KNO₃, se trasvasaron de manera cuantitativa en el vaso para precipitados con agua destilada y se agitó hasta que se disolvieron completamente. Una vez que se tenía una disolución homogénea se procedió a trasvasar la disolución preparada en un matraz volumétrico de 1000.0 mL y se agregó agua c.b.p. llevar al aforo. La metodología se llevó a cabo por duplicado.

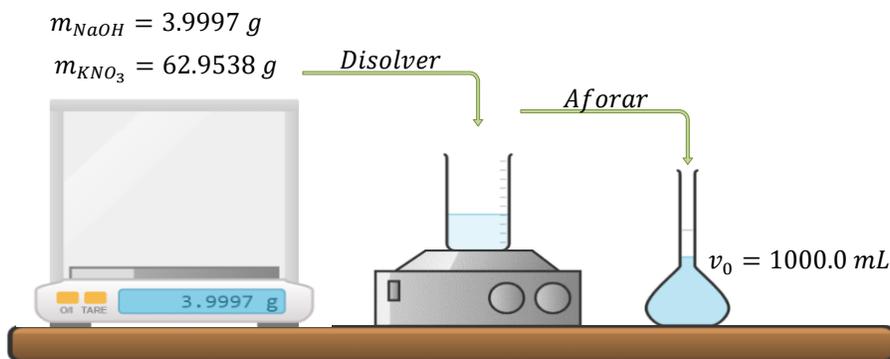


Figura B. 3. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para la preparación de la disolución de NaOH.

➔ **Disolución de HNO₃:**

Cálculos necesarios para preparar 1000.0 mL de una disolución a un $pH_{nominal} = 1$ estimado a partir de HNO_3 concentrado, con una densidad de $\rho = 1.4 \text{ g mL}^{-1}$ y una concentración de 15.8 mol L^{-1} .

$$pH_{nominal} = -\log\left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 1$$

Para preparar una disolución de $pH_{nominal} = 1$, a partir de un ácido nivelado en agua, se requiere una $F_{HNO_3} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Realizando los cálculos necesarios es posible obtener el volumen de HNO_3 concentrado de la siguiente manera.

$$v_i = \frac{(1000.0 \text{ mL})\left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)}{(15.8 \frac{\text{mol}}{\text{L}})} = 6.33 \text{ mL} \quad \therefore V_{HNO_3 \text{ concentrado}} = 6.3 \text{ mL}$$

Para cumplir con las condiciones de las constantes a la $I = 0.722627 \text{ mol L}^{-1}$, se impone dicha fuerza iónica mediante la adición de $KNO_3(s)$.

$$0.722627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.622627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \therefore C_{KNO_3} = 0.622627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Se desglosa el balance de electroneutralidad y de la fuerza iónica para comprobar cumplir con este criterio.

$$[H^+] + [K^+] = [NO_3^-]_{HNO_3} + [NO_3^-]_{KNO_3}$$

$$I = \frac{1}{2} \left([H^+](Z_{H^+})^2 + [K^+](Z_{K^+})^2 + ([NO_3^-]_{HNO_3} + [NO_3^-]_{KNO_3})(Z_{NO_3^-})^2 \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(\left(0.1 \frac{mol}{L}\right)(1)^2 + \left(0.622627 \frac{mol}{L}\right)(1)^2 + \left(\left(0.1 \frac{mol}{L}\right) + \left(0.622627 \frac{mol}{L}\right) \right)(-1)^2 \right) = 0.722627 \frac{mol}{L}$$

Calculo para la masa de nitrato de potasio, m_{KNO_3} .

$$m_{KNO_3} = \left(\frac{0.622627 \text{ mol de } KNO_3}{L} \right) (1.0 L) \left(\frac{101.103 \text{ g de } KNO_3}{\text{mol de } KNO_3} \right) = 62.9538 \text{ g}$$

Con una bureta se tomaron 6.3 mL de HNO_3 concentrado, después se virtieron en un vaso para precipitados de tamaño adecuado que contenía previamente una cama de agua. El ácido se agregó poco a poco permitiendo el proceso propio de la reacción exotérmica. Una vez que la disolución recuperó la temperatura ambiente, se procedió a trasvasar la disolución preparada en un matraz volumétrico de 1000.0 mL y se agregó agua destilada c.b.p. llevar al aforo. La metodología se llevó a cabo por duplicado.

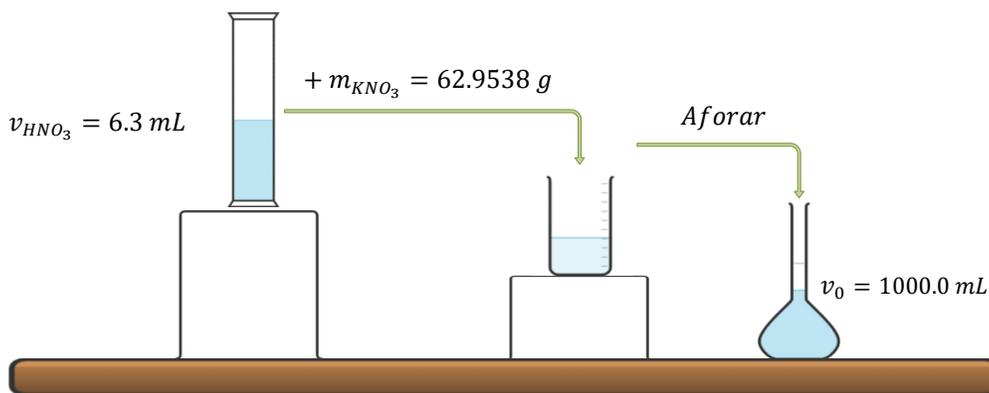


Figura B. 4. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para la preparación de la disolución de HNO_3 .

➤ Disolución buffer de acetatos ($HAcO / AcO^-$):

Cálculos para preparar 1000.0 mL de una disolución a un $pH_{nominal} = 4.36$ estimado a partir de $NaAcO$ al 99.98 % m/m y $HAcO$ glacial con una densidad de $\rho = 1.049 \text{ g mL}^{-1}$. Para preparar una disolución de $pH = pK_H^{AcOH} |_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}}$, a partir de ambas especies involucradas en la disolución amortiguadora y teniendo en cuenta el valor de la constante de acidez para dicho equilibrio, $pK_H^{AcOH} |_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = 4.36$. Primero, a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbalch se observa lo siguiente.

$$pH = pK_H^{AcOH} |_{I=0.722627 \frac{mol}{L}} + \log \left(\frac{[AcO^-]}{[HAcO]} \right) = 4.36 + \log \left(\frac{[0.05 \frac{mol}{L}]}{[0.05 \frac{mol}{L}]} \right) = 4.36$$

Si las concentraciones de ambas especies involucradas en el término logarítmico son idénticas, el valor de pH de la disolución obtenida es el valor del $pK_H^{AcOH} |_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}}$. Para cumplir con las condiciones de $I = 0.722627 \text{ mol L}^{-1}$, se impone dicha fuerza iónica mediante la adición de $KNO_3(s)$.

$$0.722627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.672627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \therefore C_{\text{KNO}_3} = 0.672627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Se desglosa el balance de electroneutralidad y de la fuerza iónica para comprobar cumplir con este criterio.

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{AcO}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

$$I = \frac{1}{2} \left([\text{Na}^+](Z_{\text{Na}^+})^2 + [\text{K}^+](Z_{\text{K}^+})^2 + [\text{AcO}^-](Z_{\text{AcO}^-})^2 + [\text{NO}_3^-](Z_{\text{NO}_3^-})^2 \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(\left(0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (1)^2 + \left(0.672627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (1)^2 + \left(\left(0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) + \left(0.672627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \right) (-1)^2 \right)$$

$$I = 0.722627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Cálculo para la masa de acetato de sodio, m_{NaAcO} :

$$\left(\frac{0.05 \text{ mol de NaAcO}}{\text{L}} \right) (1.0000 \text{ L}) \left(\frac{82.04 \text{ g de NaAcO}}{\text{mol de NaAcO}} \right) \left(\frac{100 \text{ g impuros NaAcO}}{99.98 \text{ g puros NaAcO}} \right) = 4.1028 \text{ g}$$

$$m_{\text{NaAcO}} = 4.1028 \text{ g de NaAcO}$$

Cálculo para el volumen de ácido acético glacial, $v_{\text{HAcO}_{\text{glacial}}}$:

$$v_{\text{HAcO}_{\text{glacial}}} = \left(\frac{0.05 \text{ mol de HAcO}}{\text{L}} \right) (1.0000 \text{ L}) \left(\frac{60.05 \text{ g de NaAcO}}{\text{mol de NaAcO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL HAcO}}{1.049 \text{ g HAcO}} \right) = 2.9 \text{ mL}$$

Cálculo para la masa de nitrato de potasio, m_{KNO_3} .

$$m_{\text{KNO}_3} = \left(\frac{0.672627 \text{ mol de KNO}_3}{\text{L}} \right) (1.0000 \text{ L}) \left(\frac{101.103 \text{ g de KNO}_3}{\text{mol de KNO}_3} \right) = 68.0093 \text{ g}$$

Se pesaron las masas de NaAcO y KNO_3 , se trasvasaron de manera cuantitativa en un v.p.p. de tamaño adecuado con agua destilada y se agitó hasta que se disolvieron completamente. Se tomarón 1.4 mL de $\text{HAcO}_{\text{glacial}}$ con una bureta, se vertieron en el v.p.p. ya empleado, agregando el ácido poco a poco permitiendo la liberación de calor del proceso exotérmico. Recuperada la temperatura ambiente se procedió a trasvasar la disolución preparada en un matraz volumétrico de 1000.0 mL y se agregó agua destilada c.b.p. llevar al aforo.

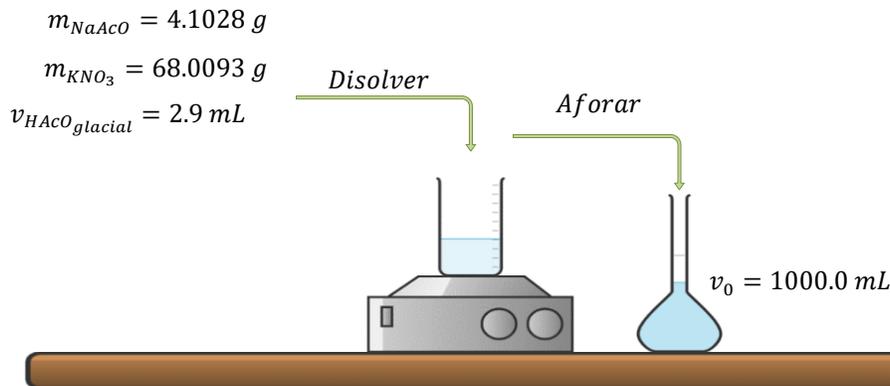


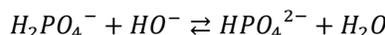
Figura B. 5. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para la preparación de la disolución amortiguadora de acetatos.

➔ **Disolución buffer de fosfatos ($H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$):**

Cálculos necesarios para lograr preparar 1000.0 mL de una disolución a un $pH_{nominal} = 6.26$ estimado a partir de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ y $NaOH$ (Q.P.). Para preparar una disolución de $pH_{nominal} = 6.26$, a partir de una de las especies involucradas en la disolución amortiguadora y teniendo en cuenta el valor de la constante de acidez para dicho equilibrio, $pK_H^{H_2PO_4^-} |_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}} = 6.26$. Primero, a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbalch se obtiene:

$$pH = pK_H^{H_2PO_4^-} |_{I=0.722627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} + \log \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right) = 6.26 + \log \left(\frac{[0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}]}{[0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}]} \right) = 6.26$$

Ya que la disolución amortiguadora se prepara a partir de la sal $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, se lleva a cabo la siguiente reacción para lograr obtener la especie HPO_4^{2-} en disolución generada *in situ*.



Si las concentraciones de ambas especies involucradas en el término logarítmico son idénticas, el valor de pH de la disolución obtenida es el valor del $pK_H^{H_2PO_4^-} |_{I=0.722627 \text{ mol L}^{-1}}$. Se observa que la reacción anterior se lleva a cabo con una relación 1:1 entre el $H_2PO_4^-$ y el HO^- . Así, la concentración necesaria de $NaOH$ para lograr conseguir la especie HPO_4^{2-} en disolución debe de ser la misma concentración que para la especie en cuestión.

$$C_{HPO_4^{2-}} = 0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \equiv C_{NaOH}$$

Para cumplir con las condiciones de las constantes a la $I = 0.722627 \text{ mol L}^{-1}$, se impone dicha fuerza iónica mediante la adición de $KNO_3(s)$.

$$\left(0.722627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) - \left(0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 0.522627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \therefore C_{KNO_3} = 0.522627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Se desglosa el balance de electroneutralidad y de la fuerza iónica para comprobar cumplir con este criterio.

$$\begin{aligned} [K^+] + [Na^+]_{NaH_2PO_4} + [Na^+]_{NaOH} &= [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + [NO_3^-] \\ I &= \frac{1}{2} \left([K^+](Z_{K^+})^2 + ([Na^+]_{NaH_2PO_4} + [Na^+]_{NaOH})(Z_{Na^+})^2 + \right. \\ &\quad \left. [H_2PO_4^-](Z_{H_2PO_4^-})^2 + [HPO_4^{2-}](Z_{HPO_4^{2-}})^2 + [NO_3^-](Z_{NO_3^-})^2 \right) \\ I &= \frac{1}{2} \left(\left(0.522627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)(1)^2 + \left(\left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) + \left(0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\right)(1)^2 + \right. \\ &\quad \left. \left(\left(0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)(-1)^2 + \left(0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)(-2)^2 + \left(0.522627 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)(-1)^2 \right) \right) = 0.722627 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Cálculo para la masa de fosfato ácido de sodio, $m_{NaH_2PO_4 \cdot H_2O}$:

$$m_{NaH_2PO_4 \cdot H_2O} = \left(\frac{0.1 \text{ mol de } NaH_2PO_4 \cdot H_2O}{L} \right) (1.0000 L) \left(\frac{137.99 \text{ g de } NaH_2PO_4 \cdot H_2O}{\text{mol de } NaH_2PO_4 \cdot H_2O} \right) = 13.7990 \text{ g}$$

Cálculo para la masa de hidróxido de sodio, m_{NaOH} .

$$m_{NaOH} = \left(0.05 \frac{mol}{L}\right) (1.0000 L) \left(39.9971 \frac{g}{mol}\right) = 1.9998 g$$

Cálculo para la masa de nitrato de potasio, m_{KNO_3} .

$$m_{KNO_3} = \left(\frac{0.522627 mol de KNO_3}{L}\right) (1.0000 L) \left(\frac{101.11 g de KNO_3}{mol de KNO_3}\right) = 52.8428 g$$

Se pesaron las masas de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, de $NaOH$ y de KNO_3 , se trasvasaron de manera cuantitativa en un v.p.p. de tamaño adecuado con agua destilada y se agitó hasta que se disolvieron completamente. Una vez que se tenía una disolución homogénea se procedió a trasvasar la disolución preparada en un matraz volumétrico de 1000.0 mL y se agregó agua c.b.p. llevar al aforo.

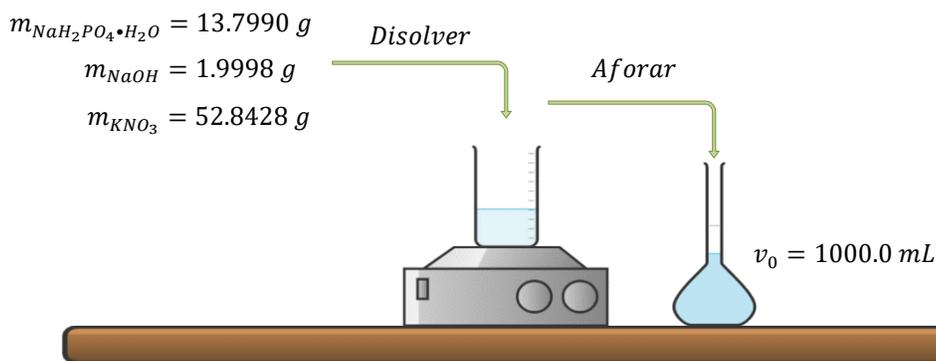


Figura B. 6. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para la preparación de la disolución amortiguadora de fosfatos.

➤ **Disolución buffer de boratos ($H_3BO_3^- / B(OH)_4^-$):**

Cálculos necesarios para lograr preparar 1000.0 mL de una disolución a un $pH_{nominal} = 8.77$ estimado a partir de NaH_2PO_4 y $NaOH$ (Q.P.). Para preparar una disolución de $pH_{nominal} = 8.77$, a partir de una de las especies involucradas en la disolución amortiguadora y teniendo en cuenta el valor de la constante de acidez para dicho equilibrio, $pK_H^{H_3BO_3} |_{I=0.722627 mol L^{-1}} = 8.77$.

A partir de la ecuación de Henderson-Hasselbalch, y del balance de materia para la concentración de la disolución amortiguadora se sabe lo siguiente.

$$pH = pK_H^{H_3BO_3} |_{I=0.722627 \frac{mol}{L}} + \log \left(\frac{[B(OH)_4^-]}{[H_3BO_3]} \right) = 8.77 + \log \left(\frac{[0.05 \frac{mol}{L}]}{[0.05 \frac{mol}{L}]} \right) = 8.77$$

Debido a que la disolución amortiguadora se prepara a partir de la sal $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, se debe considerar los procesos de formación de disolución que permiten generar las especies de la disolución amortiguadora.

	$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	\rightarrow	$Na_2B_4O_7$	+	$10 H_2O$
Inicio	$C_{buffer} = 0.025 \frac{mol}{L}$				
Equilibrio			$0.025 \frac{mol}{L}$		-

Posteriormente, se lleva a cabo la siguiente reacción al equilibrio. A partir de la masa pesada de bórax, se generan *in situ* las especies del buffer a una concentración de $2C_{buffer}$ para cada una de ellas..

	$Na_2B_4O_7$	+	$7 H_2O$	\rightarrow	$2 H_3BO_3$	+	$2 B(OH)_4^-$	+	$2 Na^+$
Inicio	$0.025 \frac{mol}{L}$		-						
Equilibrio					$0.05 \frac{mol}{L}$		$0.05 \frac{mol}{L}$		$0.05 \frac{mol}{L}$

Para cumplir con las condiciones de las constantes a la $I = 0.722627 \text{ mol L}^{-1}$, se impone dicha fuerza iónica mediante la adición de $KNO_3(s)$.

$$\left(0.722627 \frac{mol}{L}\right) - \left(0.05 \frac{mol}{L}\right) = 0.672627 \frac{mol}{L} \quad \therefore C_{KNO_3} = 0.672627 \frac{mol}{L}$$

Se desglosa el balance de electroneutralidad y de la fuerza iónica para comprobar cumplir con este criterio.

$$[K^+] + [Na^+]_{Na_2B_4O_7} = [B(OH)_4^-] + [NO_3^-]$$

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{[K^+](Z_{K^+})^2 + [Na^+]_{Na_2B_4O_7} \cdot 10 H_2O (Z_{Na^+})^2 + [B(OH)_4^-] (Z_{B(OH)_4^-})^2 + [NO_3^-] (Z_{NO_3^-})^2}{[NO_3^-] (Z_{NO_3^-})^2} \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{\left(0.672627 \frac{mol}{L}\right) (1)^2 + \left(0.05 \frac{mol}{L}\right) (1)^2 + \left(0.05 \frac{mol}{L}\right) (-1)^2 + \left(0.672627 \frac{mol}{L}\right) (-1)^2}{\left(0.672627 \frac{mol}{L}\right) (-1)^2} \right) = 0.722627 \frac{mol}{L}$$

Cálculo para la masa de borax, $m_{Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O}$:

$$\left(\frac{0.025 \text{ mol de } Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O}{L}\right) (1.0000 \text{ L}) \left(\frac{381.42 \text{ g de } Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O}{\text{mol de } Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O}\right) = 9.5355 \text{ g}$$

$$m_{Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O} = 9.5355 \text{ g de } Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$$

Cálculo para la masa de nitrato de potasio, m_{KNO_3} .

$$m_{KNO_3} = \left(\frac{0.672627 \text{ mol de } KNO_3}{L}\right) (1.0000 \text{ L}) \left(\frac{101.11 \text{ g de } KNO_3}{\text{mol de } KNO_3}\right) = 68.0093 \text{ g}$$

$$m_{Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O} = 9.5355 \text{ g}$$

$$m_{KNO_3} = 68.0093 \text{ g}$$

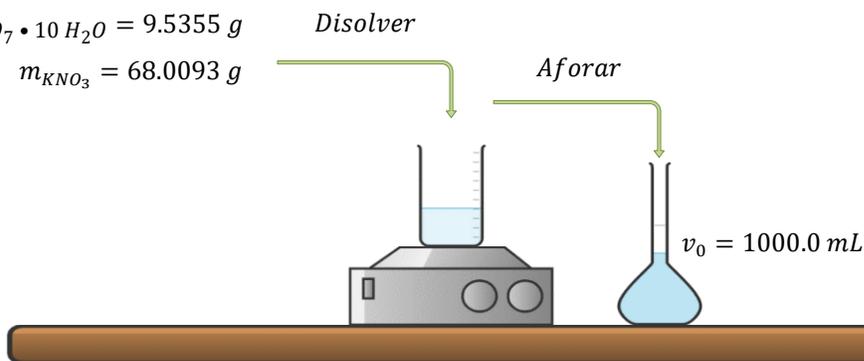


Figura B. 7. Esquema ilustrativo sobre la metodología empleada para la preparación de la disolución amortiguadora de boratos.

Se pesaron las masas de $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ y de KNO_3 , se trasvasaron de manera cuantitativa en un vaso para precipitados de tamaño adecuado con agua destilada y se agitó hasta que se disolvieron completamente. Una vez que se tenía una disolución homogénea se procedió a trasvasar la disolución preparada en un matraz volumétrico de 1000.0 mL y se agregó agua c.b.p. llevar al aforo.

Anexo C.

Descripción sobre la realización de los diagramas mostrados en el apartado 4.2.1:

Tabla C. 1. Reacciones químicas y sus valores de $\log K_r$ empleados para llevar a cabo los diagramas de los tres sistemas mostrados.

Equilibrio	Equilibrio de reacción	$\log K_r$
C.1	$HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons CO_2(ac) + H_2O(l)$	$\log K_{CO_2}^{HCO_3^-,H} = 6.35$
C.2	$HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$	$\log K_{H_2CO_3}^H = 3.76$
C.3	$CO_3^{2-}(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac)$	$\log K_{HCO_3^-}^H = 10.33$
C.4	$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$	$\log K_{H_2CO_3}^{CO_2(g)} = -4.06$
C.5	$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(ac)$	$\log K_{CO_2}^{CO_2(g)} = -1.47$
C.6	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac)$	$\log K_{CO_3^{2-}}^{CaCO_3(s)} = -8.32$
C.7	$Ca^{2+}(ac) + HO^-(ac) \rightleftharpoons [Ca(OH)]^+(ac)$	$\log K_{[Ca(OH)]^+}^{CO_3^{2-}} = 1.30$
C.8	$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2HO^-(ac)$	$\log K_{Ca^{2+}}^{Ca(OH)_2(s)} = -5.26$
C.9	$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HO^-(ac)$	$\log K_w = -14.00$

DIAGRAMA LOGARÍTMICO PARA EL SISTEMA HOMOGÉNEO $CO_3^{2-} - H^+$.

Esquema de reacción simplificado para el sistema homogéneo ($H_2CO_3 \mid HCO_3^- \mid CO_3^{2-} \mid CO_2(ac)$). (Figura C.1)

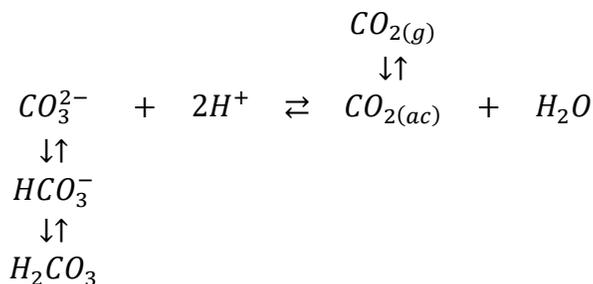


Figura C. 1. Esquema de reacción para el sistema ($H_2CO_3 \mid HCO_3^- \mid CO_3^{2-} \mid CO_2(ac)$).

El balance de materia del $[CO_3^{2-}]_T$ que responde al esquema de reacción es el siguiente.

$$[CO_3^{2-}]_T = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] + [CO_2] \quad (Ec. C.1)$$

Buscando agrupar los términos para este balance de materia. Apartir de los equilibrios (C.1) y (C.3), descritos en la *Tabla C.1*.

Tabla C.2. Equilibrio de reacción y su valor de logK_r para la reacción de formación de CO_{2(g)}.

Equilibrio	Equilibrio de reacción	logK _r
C.1	$\text{HCO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\log K_{\text{CO}_2}^{\text{HCO}_3^-, \text{H}} = 6.35$
C.3	$\text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{ac})$	$\log K_{\text{HCO}_3^-}^{\text{H}} = 10.33$
C.10	$\text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\log K_{\text{CO}_2}^{\text{CO}_3^{2-}, \text{H}} = 16.68$

A partir del equilibrio (C.10), se obtiene:

$$K_r = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2} = 10^{16.68} \quad (\text{Ec. C.2})$$

Despejando para [CO₂] de la Ec. C.2:

$$[\text{CO}_2] = 10^{16.68} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]^2 \quad (\text{Ec. C.3})$$

Retomando el balance de masa para [CO₃²⁻]_T (Ec. C.1) y sustituyendo los valores de cada una de las concentraciones para reducir la ecuación:

$$[\text{CO}_3^{2-}]_T = \sum_{i=0}^2 [[\text{H}_i\text{CO}_3]^{i-2}] + [\text{CO}_3^{2-}] 10^{16.68-2pH} \quad (\text{Ec. C.4})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_T = [\text{CO}_3^{2-}] (1 + 10^{10.33-pH} + 10^{14.09-2pH} + 10^{16.68-2pH}) \quad (\text{Ec. C.5})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_T = [\text{CO}_3^{2-}] (\alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H})} + \alpha_{\text{CO}_2(\text{H})}) = [\text{CO}_3^{2-}] (\alpha_{\text{CO}_3^{2-}})_T \quad (\text{Ec. C.6})$$

Obtenida la Ec. C.6, se procede a definir la fracción molar relativa (Φ_i) para las especies del esquema de reacción problema (*Figura C.1*).

$$\Phi_{\text{CO}_3^{2-}} = \Phi_0 = (\alpha_{\text{CO}_3^{2-}})_T^{-1} \quad (\text{Ec. C.7})$$

$$\Phi_{\text{HCO}_3^-} = \Phi_1 = \Phi_0 (10^{10.33-pH}) \quad (\text{Ec. C.8})$$

$$\Phi_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \Phi_2 = \Phi_0 (10^{14.09-2pH}) \quad (\text{Ec. C.9})$$

$$\Phi_{[\text{CO}_2]} = \Phi_0 (10^{16.68-2pH}) \quad (\text{Ec. C.10})$$

Las ecuaciones anteriores se pueden expresar en términos del logaritmo de las concentraciones molares efectivas por medio del producto [i] = C₀Φ_i. Así, se obtiene el siguiente conjunto para las especies del esquema de reacción problema.

$$\log[\text{CO}_3^{2-}] = \log C_0 + \log \Phi_0 \quad (\text{Ec. C.11})$$

$$\log[\text{HCO}_3^-] = \log C_0 + \log \Phi_1 \quad (\text{Ec. C.12})$$

$$\log[\text{H}_2\text{CO}_3] = \log C_0 + \log \Phi_2 \quad (\text{Ec. C.13})$$

$$\log[[\text{CO}_2]] = \log C_0 + \log \Phi_{[\text{CO}_2]} \quad (\text{Ec. C.14})$$

Presentando las ecuaciones anteriores en un gráfico de dos dimensiones para representar las fracciones molares relativas (Φ_i) y eventualmente los logaritmos de las concentraciones molares efectivas para el polisistema $H_2CO_3 \mid HCO_3^- \mid CO_3^{2-} \mid CO_2(ac)$.

En los diagramas de la *Figura C.2*, se muestra la especiación química para el sistema de estudio en función del parámetro adimensional pH, estos diagramas describen el sistema homogéneo, tomando en cuenta únicamente los equilibrios del carbonato con sus especies ácidas y en presencia de $CO_2(ac)$, como en los cuerpos marinos se puede apreciar.

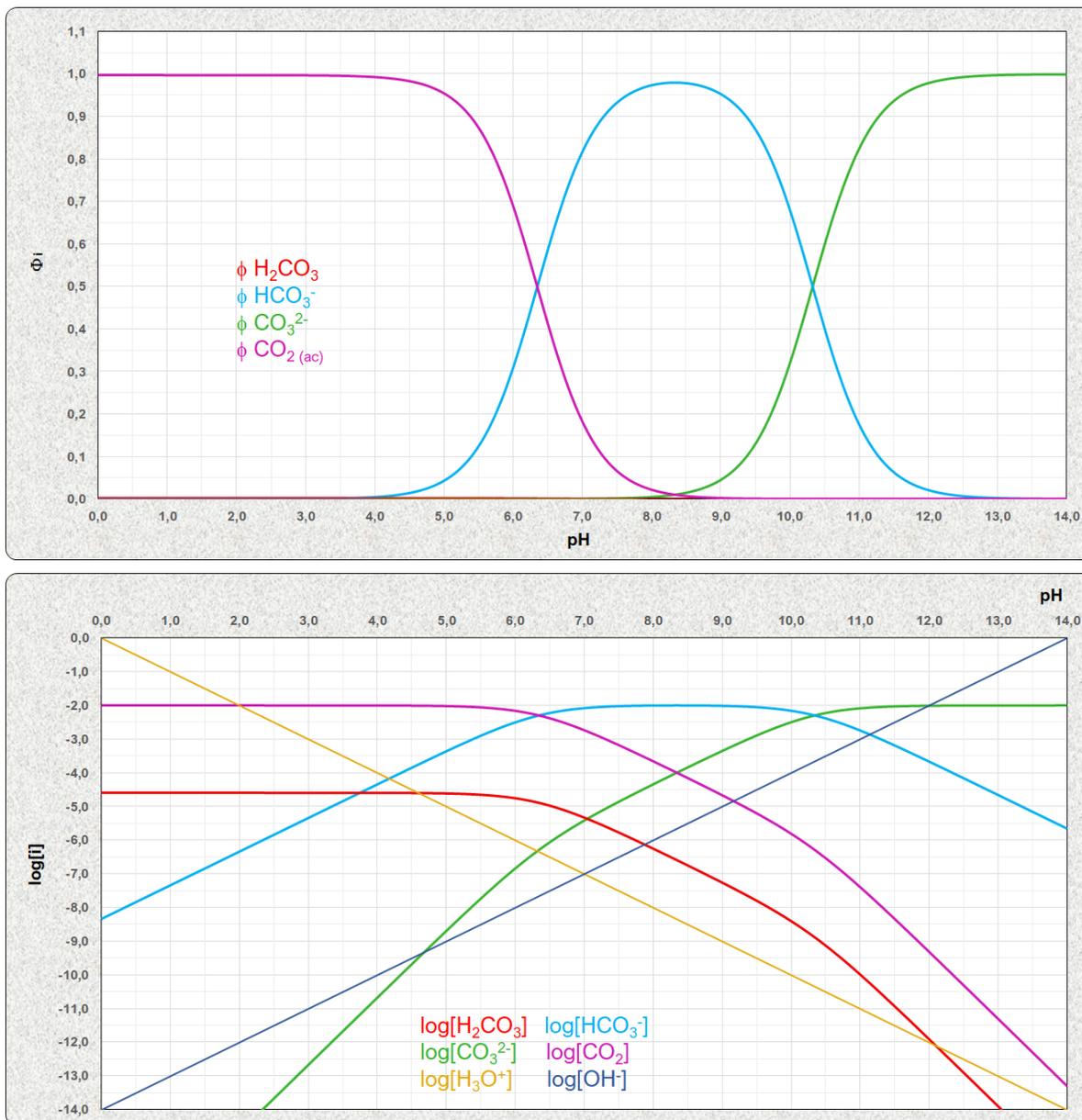


Figura C. 2. Diagrama de abundancia relativa (arriba) y diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (abajo) para las especies del sistema ($H_2CO_3 \mid HCO_3^- \mid CO_3^{2-} \mid CO_2(ac)$).

DIAGRAMA LOGARÍTMICO PARA EL SISTEMA HETEROGÉNEO DEL $CO_3^{2-} - H^+$. TOMANDO EN CUENTA PERDIDA DE MASA DEBIDO AL $CaCO_3(s)$.

Esquema de reacción simplificando los equilibrios previamente mencionados ($H_2CO_3 \mid HCO_3^- \mid CO_3^{2-} \mid CO_2(ac) \mid CaCO_3(s)$) (Figura C.3).

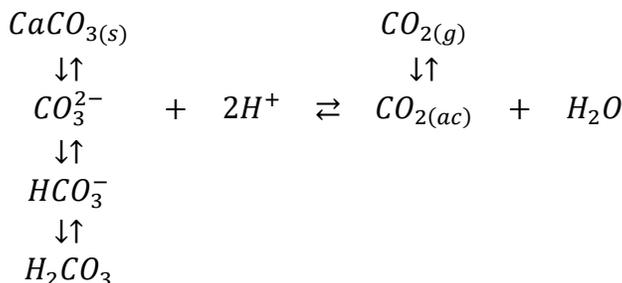


Figura C. 3. Esquema de reacción para el sistema ($H_2CO_3 \mid HCO_3^- \mid CO_3^{2-} \mid CO_2(ac) \mid CaCO_3(s)$).

El balance de materia del $[CO_3^{2-}]_T$ sobre el sistema que responde al esquema de reacción anterior y que se busca resolver es el siguiente.

$$[CO_3^{2-}]_T = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] + [CO_2] + \{CaCO_{3(s)}\} \quad (Ec. A.15)$$

El término $\{CaCO_{3(s)}\}$, se encuentra entre llaves, a diferencia de las demás especies que se encuentran entre corchetes, debido a que representa el número de mol de la especie química $CaCO_{3(s)}$, que no se encuentra en la fase acuosa, sobre el volumen de la fase acuosa en cuestión, considerando pérdida de masa debido a dicha especie. Buscando agrupar los términos para este balance de materia. Y a partir de los equilibrios (C.1) y (C.3), descritos en la Tabla C.1, se obtiene la siguiente constante de reacción $K_{CO_2}^{CO_3^{2-},H} = 10^{16.68}$, se obtiene la Ec. C.2 y se despeja para $[CO_2]$ obteniendo la Ec. C.3. Para el término de $CaCO_3(s)$ en el balance de materia, a partir del equilibrio (C.6) se obtiene:

$$\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{\{CaCO_{3(s)}\}} = 10^{-8.32} \quad (Ec. C.16)$$

Despejando para $CaCO_3(s)$:

$$\{CaCO_{3(s)}\} = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{10^{-8.32}} \quad (Ec. C.17)$$

Retomando el balance de masa para $[CO_3^{2-}]_T$ (Ec. C.15) y sustituyendo los valores de cada una de las concentraciones:

$$[CO_3^{2-}]_T = \sum_{i=0}^2 [H_iCO_3]^{i-2} + [CO_3^{2-}]10^{16.68-2pH} + \frac{[CO_3^{2-}][CO_3^{2-}]_T[Ca^{2+}]_T}{10^{-8.32}} \quad (Ec.C.18)$$

$$[CO_3^{2-}]_T = [CO_3^{2-}] \left(1 + 10^{10.33-pH} + 10^{14.09-2pH} + 10^{16.68-2pH} + \frac{[CO_3^{2-}]_T[Ca^{2+}]_T}{10^{-8.32}} \right) \quad (Ec. C.19)$$

$$[CO_3^{2-}]_T = [CO_3^{2-}] \left(\alpha_{CO_3^{2-}(H)} + \alpha_{CO_2(H)} + \bar{\alpha}_{CaCO_3(s)} \right) \quad (Ec. C.20)$$

Reduciendo la ecuación:

$$[CO_3^{2-}]_T = [CO_3^{2-}] \left(\alpha_{CO_3^{2-}} \right)_T \quad (Ec. C.21)$$

Obtenida la Ec. C.21, se procede a definir la fracción molar relativa (Φ_i) para las especies del esquema de reacción problema (Figura C.3).

$$\Phi_{CO_3^{2-}} = \Phi_0 = (\alpha_{CO_3^{2-}})_T^{-1} \tag{Ec. C.22}$$

$$\Phi_{HCO_3^-} = \Phi_1 = \Phi_0(10^{10.33-pH}) \tag{Ec. C.23}$$

$$\Phi_{H_2CO_3} = \Phi_2 = \Phi_0(10^{14.09-2pH}) \tag{Ec. C.24}$$

$$\Phi_{[CO_2]} = \Phi_0(10^{16.68-2pH}) \tag{Ec. C.25}$$

$$\Phi_{CaCO_3(s)} = \Phi_0 \left(\frac{[CO_3^{2-}]_T [Ca^{2+}]_T}{10^{-8.32}} \right) \tag{Ec. C.26}$$

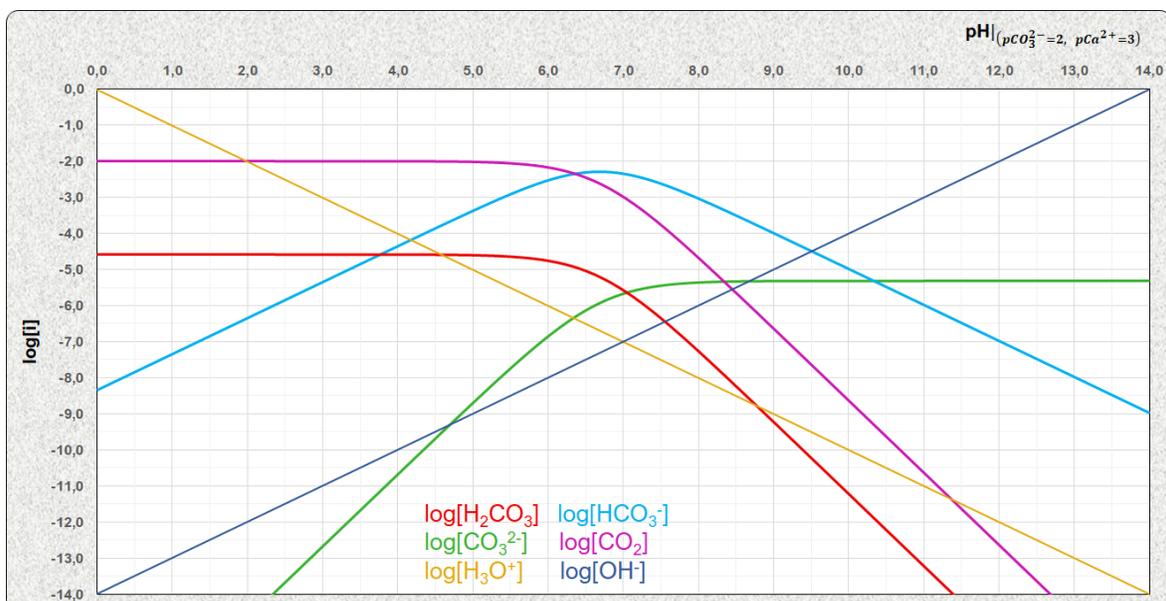
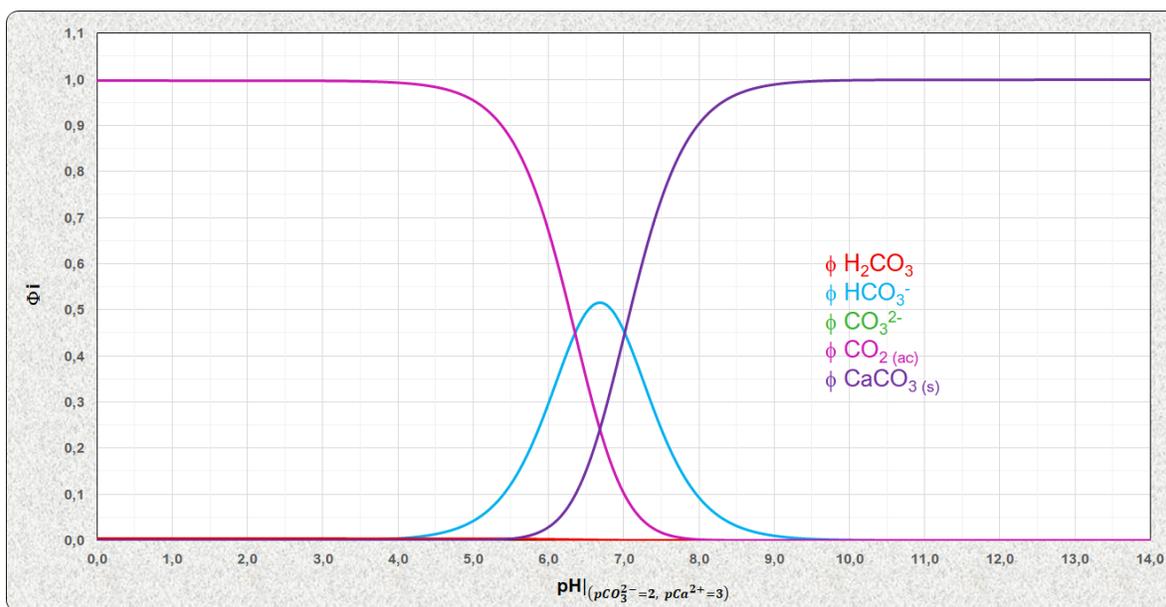


Figura C. 4. Diagrama de abundancia relativa (arriba) y diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (abajo) para las las especies del sistema (H_2CO_3 | HCO_3^- | CO_3^{2-} | $CO_2(ac)$ | $CaCO_3(s)$).

Se obtiene el logaritmo de las concentraciones molares efectivas para las especies del esquema de reacción problema.

$$\log[CO_3^{2-}] = \log C_0 + \log \Phi_0 \quad (Ec. C.27)$$

$$\log[HCO_3^-] = \log C_0 + \log \Phi_1 \quad (Ec. C.28)$$

$$\log[H_2CO_3] = \log C_0 + \log \Phi_2 \quad (Ec. C.29)$$

$$\log[CO_2] = \log C_0 + \log \Phi_{[CO_2]} \quad (Ec. C.30)$$

$$\log\{CaCO_{3(s)}\} = \log C_0 + \log \Phi_{CaCO_{3(s)}} \quad (Ec. C.31)$$

Al graficar las ecuaciones se generan los diagramas para el sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO_{2(ac)} | CaCO_{3(s)}). En los diagramas de la *Figura C.4*, se muestra la especiación química del sistema de estudio en función del parámetro adimensional pH, el cual presenta la particularidad de describir el sistema heterogéneo tomando en cuenta los equilibrios del carbonato con sus especies ácidas presente en los cuerpos marinos y la presencia del CaCO_{3(s)} que se encuentra en suelos marinos.

DIAGRAMA LOGARÍTMICO PARA EL SISTEMA HETEROGÉNEO DEL CO₃²⁻ - H⁺, TOMANDO EN CUENTA PERDIDA DE MASA DEBIDO AL CaCO_{3(s)} Y Ca(OH)_{2(s)}.

Esquema de reacción simplificado para el sistema heterogéneo del CO₃²⁻ - H⁺, (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO_{2(ac)} | CaCO_{3(s)} | Ca(OH)_{2(s)}) (*Figura C.5*).

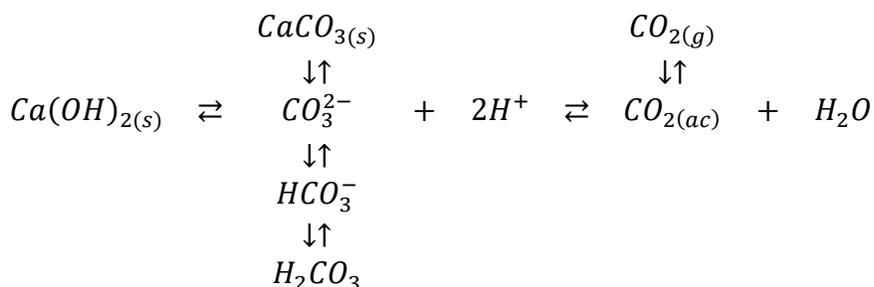


Figura C. 5. Esquema de reacción para el sistema (H₂CO₃ | HCO₃⁻ | CO₃²⁻ | CO_{2(ac)} | CaCO_{3(s)} | Ca(OH)_{2(s)}).

El balance de materia del [CO₃²⁻]_T que responde al esquema de reacción y que se busca resolver es el siguiente:

$$[CO_3^{2-}]_T = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] + [CO_2] + \{CaCO_{3(s)}\} \quad (Ec. C.32)$$

El término {CaCO_{3(s)}}, se encuentra entre llaves, a diferencia de las demás especies que se encuentran entre corchetes, debido a que representa el número de mol de la especie química CaCO_{3(s)}, que no se encuentra en la fase acuosa, sobre el volumen de la fase acuosa en cuestión, considerando pérdida de masa debido a dicha especie.

Buscando agrupar los términos para este balance de materia. Y apartir de los equilibrios (C. 1) y (C.3), descritos en la *Tabla C. 1*, se obtiene la siguiente constante

de reacción $K_{CO_2}^{CO_3^{2-},H} = 10^{16.68}$, se obtiene la *Ec. C.2* y se despeja para $[CO_2]$ obteniendo la *Ec. C.3*. Para el término de $CaCO_3(s)$ en el balance de materia del equilibrio (C.6) se despeja para $CaCO_3(s)$, para obtener la *Ec. C.17*: Para encontrar el valor asociado a la $[Ca^{2+}]$ en la *Ec. C.32*. Obteniendo el balance de masa para las especies asociadas al Ca(II):

$$[Ca^{2+}]_T = C_1 = [Ca^{2+}] + [Ca(OH)^+] + \{Ca(OH)_{2(s)}\} \quad (Ec. C.33)$$

El término $\{Ca(OH)_{2(s)}\}$, se encuentra entre llaves, a diferencia de las demás especies que se encuentran entre corchetes, debido a que representa el número de mol de la especie química $Ca(OH)_{2(s)}$, que no se encuentra en la fase acuosa, sobre el volumen de la fase acuosa en cuestión, considerando pérdida de masa debido a dicha especie. Del equilibrio (C.8) se obtiene:

$$\frac{[Ca^{2+}][HO^-]^2}{\{Ca(OH)_{2(s)}\}} = 10^{-5.26} \quad (Ec. C.34)$$

Despejando:

$$\{Ca(OH)_{2(s)}\} = \frac{[Ca^{2+}][HO^-]^2}{10^{-5.26}} \quad (Ec. C.35)$$

Sustituyendo valores en la *Ec. C.33*:

$$[Ca^{2+}]_T = \sum_{j=0}^1 [Ca(OH)_j]^{2-j} + \{Ca(OH)_{2(s)}\} \quad (Ec. C.36)$$

$$[Ca^{2+}]_T = \sum_{j=0}^1 [Ca(OH)_j]^{2-j} + \frac{C_1 [Ca^{2+}][HO^-]^2}{10^{-5.26}} \quad (Ec. C.37)$$

$$[Ca^{2+}]_T = [Ca^{2+}] \left(1 + 10^{pH-12.7} + \frac{C_1 [HO^-]^2}{10^{-5.26}} \right) \quad (Ec. C.38)$$

$$[Ca^{2+}]_T = [Ca^{2+}] \left(\alpha_{Ca(II)(H)} + \bar{\alpha}_{Ca(OH)_{2(s)}} \right) \quad (Ec. C.39)$$

$$[Ca^{2+}]_T = [Ca^{2+}] (\alpha_{Ca(II)})_T \quad (Ec. C.40)$$

Obteniendo finalmente el valor asociado a la $[Ca^{2+}]$:

$$[Ca^{2+}] = \frac{[Ca^{2+}]_T}{(\alpha_{Ca(II)})_T} = \frac{C_1}{(\alpha_{Ca(II)})_T} \quad (Ec. C.41)$$

Retomando el balance de masa para $[CO_3^{2-}]_T$ (*Ec. C.33*) y sustituyendo los valores de cada una de las concentraciones para reducir la ecuación.

$$[CO_3^{2-}]_T = \sum_{i=0}^2 [H_iCO_3]^{i-2} + [CO_3^{2-}] 10^{16.68-2pH} + \frac{C_0 [CO_3^{2-}][Ca^{2+}]}{10^{-8.32}} \quad (Ec. C.42)$$

$$[CO_3^{2-}]_T = [CO_3^{2-}] \left(1 + 10^{10.33-pH} + 10^{14.09-2pH} + 10^{16.68-2pH} + \frac{C_0 [Ca^{2+}]}{10^{-8.32}} \right) \quad (Ec. C.43)$$

$$[CO_3^{2-}]_T = [CO_3^{2-}] \left(\alpha_{CO_3^{2-}(H)} + \alpha_{CO_2(H)} + \bar{\alpha}_{CaCO_3(s)} \right) \quad (Ec. C.44)$$

$$[CO_3^{2-}]_T = [CO_3^{2-}] (\alpha_{CO_3^{2-}})_T \quad (Ec. C.45)$$

Obtenida la *Ec. C.45*, se procede a definir la fracción molar relativa (Φ_i) para las especies del esquema de reacción problema: (*Figura C.6*)

$$\Phi_{CO_3^{2-}} = \Phi_0 = (\alpha_{CO_3^{2-}})_T^{-1} \quad (Ec. C.46)$$

$$\Phi_{HCO_3^-} = \Phi_1 = \Phi_0(10^{10.33-pH}) \tag{Ec. C.47}$$

$$\Phi_{H_2CO_3} = \Phi_2 = \Phi_0(10^{14.09-2pH}) \tag{Ec. C.48}$$

$$\Phi_{[CO_2]} = \Phi_0(10^{16.68-2pH}) \tag{Ec. C.49}$$

$$\Phi_{CaCO_3(s)} = \Phi_0\left(\frac{C_0[Ca^{2+}]}{10^{-8.32}}\right) \tag{Ec. C.50}$$

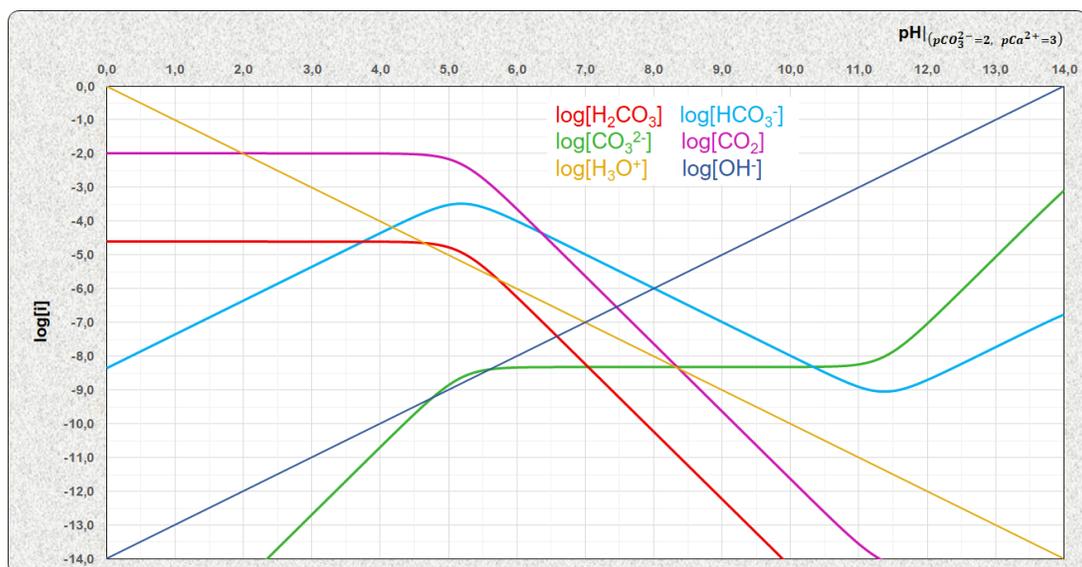
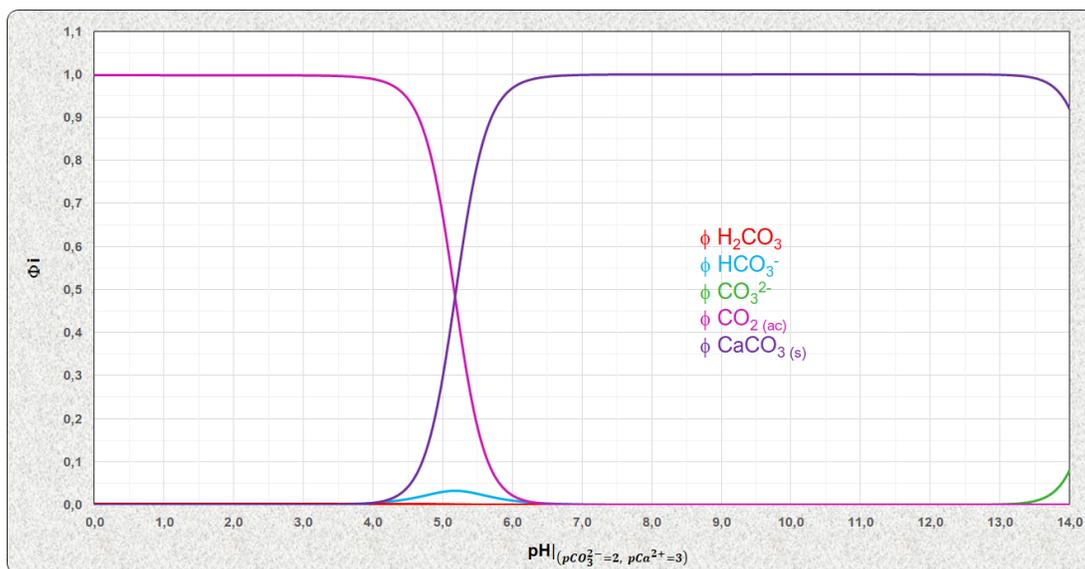


Figura C. 6. Diagrama de abundancia relativa (arriba) y diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas (abajo) para las las especies del sistema (H_2CO_3 | HCO_3^- | CO_3^{2-} | $CO_2(ac)$ | $CaCO_3(s)$ | $Ca(OH)_2(s)$).

Mediante estas ecuaciones se logra obtener un diagrama logarítmico de las concentraciones molares efectivas para las especies del $[CO_3^{2-}]$ consideradas en nuestro esquema de reacción. Para ello se procede a graficar las expresiones $\log(i)$ para dichas especies:

$$\log[CO_3^{2-}] = \log C_0 + \log \Phi_0 \tag{Ec. C.51}$$

$$\log[HCO_3^-] = \log C_0 + \log \Phi_1 \quad (\text{Ec. C.52})$$

$$\log[H_2CO_3] = \log C_0 + \log \Phi_2 \quad (\text{Ec. C.53})$$

$$\log[CO_2] = \log C_0 + \log \Phi_{[CO_2]} \quad (\text{Ec. C.54})$$

$$\log\{CaCO_{3(s)}\} = \log C_0 + \log \Phi_{CaCO_{3(s)}} \quad (\text{Ec. C.55})$$

Al graficar las ecuaciones anteriormente presentadas, las fracciones molares relativas (Φ_i) y los logaritmos de las concentraciones molares efectivas, se generan los diagramas para el sistema. En los diagramas de la *Figura C.6*, se muestra la especiación química del sistema de estudio en función del parámetro adimensional pH, el cual presenta la particularidad de describir el sistema heterogéneo tomando en cuenta los equilibrios del carbonato con sus especies ácidas presente en los cuerpos marinos y la presencia del $CaCO_{3(s)}$ y de $Ca(OH)_{2(s)}$ en el fondo marino y las cuales puede manifestarse en ambientes relativamente alcalinos (valores de $pH > 10.5$).

Anexo D.

Descripción detallada para la obtención de las funciones de Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$ para cada una de las valoraciones. El objetivo del empleo de estas funciones de Gran consiste en simplificar las curvas de las valoraciones volumétricas en rectas asignables a equilibrios representativos para intervalos concretos de la operación analítica. En estos intervalos es posible ajustar los datos experimentales a líneas rectas, con el fin de determinar relaciones estequiométricas, parámetros operacionales o constantes de equilibrio.

En las tablas para los resultados de estas funciones se presenta el coeficiente de determinación (r^2). Al graficar las funciones de Gran, se obtiene el coeficiente de correlación de Pearson (r), y dicho valor se eleva al cuadrado para obtener el coeficiente de determinación.

⇒ Funciones de la valoración de la disolución de $KHBf$ empleando como valorante la disolución de $NaOH$.

Tabla de variación de especies y equilibrio de la reacción operativa:

	HBf^-	+	HO^-	\rightleftharpoons	Bf^{2-}	+	H_2O
<i>Inicio</i>	C_0						
<i>a. p. e.</i>	$C_0(1 - x)$		ε		$x C_0$		-
<i>p. e.</i>	ε'		ε'		C_0		-
<i>d. p. e.</i>	ε''		$C_0(x - 1)$		C_0		-

Función $G(v)$: Para antes del punto de equivalencia (*a. p. e.*) la especie predominante es HBf^- , por lo que tomando en cuenta su constante de acidez, $K_H^{HBf^-}$, y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $G(v)$:



$$K_H^{HBf^-} = \frac{[Bf^{2-}][H^+]}{[HBf^-]} = \frac{\left(\frac{v C_{base}}{v_0 + v}\right) [H^+]}{\left(\frac{C_0 v_0 - v C_{base}}{v_0 + v}\right)} = \frac{v C_{base} [H^+]}{C_0 v_0 - v C_{base}}$$

Despejando para $v(10^{-pH})$:

$$v C_{base} [H^+] = v_0 C_0 K_H^{HBf^-} - v C_{base} K_H^{HBf^-} \rightarrow v [H^+] = \frac{v_0 C_0 K_H^{HBf^-}}{C_{base}} - v K_H^{HBf^-}$$

$$G(v) = v (10^{-pH}) = \frac{v_0 \left(\frac{m_{KHBf}}{v_0 M_{KHBf}}\right) K_H^{HBf^-}}{C_{base}} - v K_H^{HBf^-}$$

Función $H(v)$: Para después del punto de equivalencia (*d.p.e.*) la especie predominante es HO^- , por lo que tomando en cuenta la variación de su concentración durante el proceso de valoración y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $H(v)$:

$$[HO^-] = \frac{v C_{base} - v_0 C_0}{v_0 + v} = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Despejando para $(v_0 + v)10^{pH}$:

$$\frac{K_w (v_0 + v)}{[H^+]} = v C_{base} - v_0 C_0 \rightarrow \frac{(v_0 + v)}{C_{base} [H^+]} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w}$$

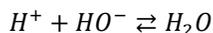
$$H(v) = (v_0 + v) 10^{pH} = v \frac{C_{base}}{K_w} - \frac{v_0 \left(\frac{m_{KHBf}}{v_0 M_{KHBf}}\right)}{K_w}$$

➔ **Funciones de la valoración de la disolución de HNO_3 empleando como valorante la disolución de $NaOH$.**

Tabla de variación de especies y equilibrio de la reacción operativa:

	H^+	+	HO^-	\rightleftharpoons	H_2O
<i>Inicio</i>	C_0				
<i>a.p.e.</i>	$C_0(1-x)$		ϵ		$x C_0$
<i>p.e.</i>	ϵ'		ϵ'		C_0
<i>d.p.e.</i>	ϵ''		$C_0(x-1)$		C_0

Función $G(v)$: Para *a.p.e.* la especie predominante es H^+ , por lo que tomando en cuenta la variación de su concentración durante el proceso de valoración y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $G(v)$:



$$[H^+] = \frac{v_0 C_0 - v C_{base}}{v_0 + v} \rightarrow [H^+](v_0 + v) = v_0 C_0 - v C_{base}$$

$$G(v) = 10^{-pH} (v_0 + v) = v_0 C_{ácido} - v C_{base}$$

Función $H(v)$: Para *d.p.e.* la especie predominante es HO^- , por lo que tomando en cuenta la variación de su concentración durante el proceso de valoración y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $H(v)$:

$$[HO^-] = \frac{vC_{base} - v_0C_0}{v_0 + v} = \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$\frac{K_w (v_0+v)}{[H^+]} = v C_{base} - v_0 C_0 \rightarrow \frac{(v_0+v)}{C_{base} [H^+]} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w}$$

$$H(v) = \frac{(v_0 + v) 10^{pH}}{C_{base}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_{ácido}}{C_{base} K_w}$$

⇒ **Funciones de la valoración buffer de acetatos ($AcOH / AcO^-$) empleando como valorante la disolución de $NaOH$.**

Tabla de variación de especies y equilibrio de la reacción operativa:

	HAcO	+	HO^-	\rightleftharpoons	AcO^-	+	H_2O
<i>Inicio</i>	C_0						
<i>a.p.e.</i>	$C_0(1 - x)$		ε		$x C_0$		-
<i>p.e.</i>	ε'		ε'		C_0		-
<i>d.p.e.</i>	ε''		$C_0(x - 1)$		C_0		-

Función $G(v)$: Para *a.p.e.* la especie predominante es $HAcO$, por lo que tomando en cuenta su contante de acidez, K_H^{HAcO} , y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $G(v)$:

$$HAcO \rightleftharpoons AcO^- + H^+$$

$$K_H^{HAcO} = \frac{[AcO^-][H^+]}{[HAcO]} = \frac{\left(\frac{v C_{base}}{v_0 + v}\right) [H^+]}{\left(\frac{C_0 v_0 - v C_{base}}{v_0 + v}\right)} = \frac{v C_{base} [H^+]}{C_0 v_0 - v C_{base}}$$

$$v C_{base} [H^+] = C_0 v_0 K_H^{HAcO} - v C_{base} K_H^{HAcO} \rightarrow v [H^+] = \frac{C_0 v_0 K_H^{HAcO}}{C_{base}} - v K_H^{HAcO}$$

$$G(v) = v (10^{-pH}) = \frac{C_0 v_0 K_H^{HAcO}}{C_{base}} - v K_H^{HAcO}$$

Función $H(v)$: Para *d.p.e.* la especie predominante es HO^- , por lo que tomando en cuenta la variación de su concentración durante el proceso de valoración y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $H(v)$:

$$[HO^-] = \frac{vC_{base} - v_0C_0}{v_0 + v} = \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$\frac{K_w (v_0+v)}{[H^+]} = v C_{base} - v_0 C_0 \rightarrow \frac{(v_0+v)}{C_{base} [H^+]} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w}$$

$$H(v) = \frac{(v_0 + v) 10^{pH}}{C_{base}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w}$$

➤ **Funciones de la valoración buffer de acetatos (AcOH / AcO⁻) empleando como valorante la disolución de HNO₃.**

Tabla de variación de especies y equilibrio de la reacción operativa:

	AcO ⁻	+	H ⁺	⇌	HAcO
<i>Inicio</i>	C ₀				
<i>a.p.e.</i>	C ₀ (1 - x)		ε		x C ₀
<i>p.e.</i>	ε'		ε'		C ₀
<i>d.p.e.</i>	ε''		C ₀ (x - 1)		C ₀

Función G(v): Para *a.p.e.* la especie predominante es AcO⁻, por lo que tomando en cuenta su contante de acidez, K_H^{HAcO}, y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función G(v):

$$\begin{aligned}
 & \text{HAcO} \rightleftharpoons \text{AcO}^- + \text{H}^+ \\
 K_H^{\text{HAcO}} &= \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAcO}]} = \frac{\left(\frac{C_0 v_0 - v C_{\text{ácido}}}{v_0 + v}\right) [\text{H}^+]}{\left(\frac{v C_{\text{ácido}}}{v_0 + v}\right)} = \frac{[\text{H}^+](C_0 v_0 - v C_{\text{ácido}})}{v C_{\text{ácido}}} \\
 v C_{\text{ácido}} K_H^{\text{HAcO}} &= [\text{H}^+](C_0 v_0 - v C_{\text{ácido}}) = 10^{-pH}(C_0 v_0 - v C_{\text{ácido}}) \\
 \frac{v C_{\text{ácido}}}{10^{-pH}} &= v 10^{pH} = \frac{C_0 v_0}{K_H^{\text{HAcO}}} - \frac{v C_{\text{ácido}}}{K_H^{\text{HAcO}}} \\
 G(v) = v 10^{pH} &= \frac{C_0 v_0}{C_{\text{ácido}} K_H^{\text{HAcO}}} - v \frac{1}{K_H^{\text{HAcO}}}
 \end{aligned}$$

Función H(v): Para *d.p.e.* la especie predominante es HO⁻, por lo que tomando en cuenta la variación de su concentración durante el proceso de valoración y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función H(v):

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \frac{v C_{\text{ácido}} - v_0 C_0}{v_0 + v} = \frac{K_w}{[\text{HO}^-]} \\
 \frac{K_w}{[\text{HO}^-]} (v_0 + v) &= v C_{\text{ácido}} - v_0 C_0 \\
 \frac{(v_0 + v)}{C_{\text{ácido}} [\text{HO}^-]} &= \frac{(v_0 + v)}{C_{\text{ácido}} 10^{-pOH}} = \frac{(v_0 + v) 10^{pOH}}{C_{\text{ácido}}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{ácido}} K_w} \\
 H(v) = \frac{(v_0 + v) 10^{(14-pH)}}{C_{\text{ácido}}} &= v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{ácido}} K_w}
 \end{aligned}$$

➤ **Funciones de la valoración buffer de fosfatos (H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻) empleando como valorante la disolución de NaOH.**

Tabla de variación de especies y equilibrio de la reacción operativa:

	H ₂ PO ₄ ⁻	+	HO ⁻	⇌	HPO ₄ ²⁻	+	H ₂ O
<i>Inicio</i>	C ₀						
<i>a. p. e.</i>	C ₀ (1 - x)		ε		xC ₀		-
<i>p. e.</i>	ε'		ε'		C ₀		-
<i>d. p. e.</i>	ε''		C ₀ (x - 1)		C ₀		-

Función G(v): Para *a. p. e.* la especie predominante es HAcO, por lo que tomando en cuenta su constante de acidez, K_H^{HAcO}, y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función G(v):

$$\begin{aligned}
 & \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \\
 K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-} &= \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAcO}]} = \frac{\left(\frac{v C_{\text{base}}}{v_0 + v}\right) [\text{H}^+]}{\left(\frac{C_0 v_0 - v C_{\text{base}}}{v_0 + v}\right)} = \frac{v C_B [\text{H}^+]}{C_0 v_0 - v C_{\text{base}}} \\
 v C_{\text{base}} [\text{H}^+] &= C_0 v_0 K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - v C_{\text{base}} K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \rightarrow v [\text{H}^+] = \frac{C_0 v_0 K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{C_{\text{base}}} - v K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \\
 G(v) &= v (10^{-\text{pH}}) = \frac{C_0 v_0 K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{C_{\text{base}}} - v K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-}
 \end{aligned}$$

Función H(v): Para *d. p. e.* la especie predominante es HO⁻, por lo que tomando en cuenta la variación de su concentración durante el proceso de valoración y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función H(v):

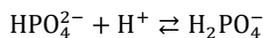
$$\begin{aligned}
 [\text{HO}^-] &= \frac{v C_{\text{base}} - v_0 C_0}{v_0 + v} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \\
 \frac{K_w (v_0 + v)}{[\text{H}^+]} &= v C_{\text{base}} - v_0 C_0 \rightarrow \frac{(v_0 + v)}{C_{\text{base}} [\text{H}^+]} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}} K_w} \\
 H(v) &= \frac{(v_0 + v) 10^{\text{pH}}}{C_{\text{base}}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}} K_w}
 \end{aligned}$$

➡ **Funciones de la valoración buffer de fosfatos (H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻) empleando como valorante la disolución de HNO₃.**

Tabla de variación de especies y equilibrio de la reacción operativa:

	HPO ₄ ²⁻	+	H ⁺	⇌	H ₂ PO ₄ ⁻
<i>Inicio</i>	C ₀				
<i>a. p. e.</i>	C ₀ (1 - x)		ε		xC ₀
<i>p. e.</i>	ε'		ε'		C ₀
<i>d. p. e.</i>	ε''		C ₀ (x - 1)		C ₀

Función G(v): Para *a. p. e.* la especie predominante es AcO⁻, por lo que tomando en cuenta su constante de acidez, K_H^{HAcO}, y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función G(v):



$$K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAcO}]} = \frac{\left(\frac{vC_{\text{ácido}}}{v_0 + v}\right)[\text{H}^+]}{\left(\frac{C_0v_0 - vC_{\text{ácido}}}{v_0 + v}\right)} = \frac{vC_{\text{ácido}}[\text{H}^+]}{C_0v_0 - vC_{\text{ácido}}}$$

$$vC_{\text{ácido}}[\text{H}^+] = C_0v_0K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - vC_{\text{ácido}}K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \rightarrow v[\text{H}^+] = \frac{C_0v_0K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{C_{\text{ácido}}} - K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-}(v)$$

$$G(v) = v 10^{pH} = \frac{C_0 v_0}{C_{\text{ácido}} K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} - v \frac{1}{K_H^{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}$$

Función $H(v)$: Para *d.p.e.* la especie predominante es H^+ , por lo que tomando en cuenta la variación de su concentración durante el proceso de valoración y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $H(v)$:

$$[\text{H}^+] = \frac{vC_{\text{ácido}} - v_0C_0}{v_0 + v} = \frac{K_w}{[\text{HO}^-]}$$

$$\frac{K_w}{[\text{HO}^-]}(v_0 + v) = vC_{\text{ácido}} - v_0C_0 \rightarrow \frac{(v_0+v)}{C_{\text{ácido}}[\text{HO}^-]} = \frac{(v_0+v)}{C_{\text{ácido}}10^{-pOH}} = \frac{(v_0+v)10^{pOH}}{C_{\text{ácido}}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0C_0}{C_{\text{ácido}}K_w}$$

$$H(v) = \frac{(v_0 + v) 10^{(14-pH)}}{C_{\text{ácido}}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{ácido}} K_w}$$

➤ **Funciones de la valoración buffer de boratos ($\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{B}(\text{OH})_4^-$) empleando como valorante la disolución de NaOH .**

Tabla de variación de especies y equilibrio de la reacción operativa:

	H_3BO_3	+	HO^-	\rightleftharpoons	$\text{B}(\text{OH})_4^-$
<i>Inicio</i>	C_0				
<i>a.p.e.</i>	$C_0(1-x)$		ε		$x C_0$
<i>p.e.</i>	ε'		ε'		C_0
<i>d.p.e.</i>	ε''		$C_0(x-1)$		C_0

Función $G(v)$: Para *a.p.e.* la especie predominante es HAcO , por lo que tomando en cuenta su contante de acidez, K_H^{HAcO} , y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $G(v)$:



$$K_{\text{B}(\text{OH})_4^-}^{\text{OH}^-} = \frac{[\text{B}(\text{OH})_4^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{HO}^-]} = \frac{\left(\frac{v C_{\text{base}}}{v_0 + v}\right)}{\left(\frac{C_0 v_0 - v C_{\text{base}}}{v_0 + v}\right)[\text{HO}^-]} = \frac{v C_{\text{B}} [\text{H}^+]}{(C_0 v_0 - v C_{\text{base}})K_w}$$

$$vC_{\text{base}}[\text{H}^+] = C_0v_0(K_{\text{B}(\text{OH})_4^-}^{\text{OH}^-})K_w - vC_{\text{base}}(K_{\text{B}(\text{OH})_4^-}^{\text{OH}^-})K_w$$

Donde:

$$(K_{\text{B}(\text{OH})_4^-}^{\text{OH}^-})K_w = K_H^{\text{H}_3\text{BO}_3}$$

$$vC_{\text{base}}[\text{H}^+] = C_0v_0K_H^{\text{H}_3\text{BO}_3} - vC_{\text{base}}K_H^{\text{H}_3\text{BO}_3} \rightarrow v[\text{H}^+] = \frac{C_0v_0K_H^{\text{H}_3\text{BO}_3}}{C_{\text{base}}} - K_H^{\text{H}_3\text{BO}_3}(v)$$

$$G(v) = v (10^{-pH}) = \frac{C_0 v_0 K_H^{H_3BO_3}}{C_{base}} - v K_H^{H_3BO_3}$$

Función $H(v)$: Para *d.p.e.* la especie predominante es HO^- , por lo que tomando en cuenta la variación de su concentración durante el proceso de valoración y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $H(v)$:

$$[HO^-] = \frac{vC_{base} - v_0C_0}{v_0 + v} = \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$\frac{K_w (v_0+v)}{[H^+]} = v C_{base} - v_0 C_0 \rightarrow \frac{(v_0+v)}{C_{base} [H^+]} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w}$$

$$H(v) = \frac{(v_0 + v) 10^{pH}}{C_{base}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w}$$

➔ **Funciones de la valoración buffer de boratos ($H_3BO_3 / B(OH)_4^-$) empleando como valorante la disolución de HNO_3 .**

Tabla de variación de especies y equilibrio de la reacción operativa:

	$B(OH)_4^-$	+	H^+	\rightleftharpoons	H_3BO_3	+	H_2O
<i>Inicio</i>	C_0						
<i>a.p.e.</i>	$C_0(1-x)$		ϵ		$x C_0$		-
<i>p.e.</i>	ϵ'		ϵ'		C_0		-
<i>d.p.e.</i>	ϵ''		$C_0(x-1)$		C_0		-

Función $G(v)$: Para *a.p.e.* la especie predominante es $B(OH)_4^-$, por lo que tomando en cuenta su constante de acidez, K_H^{HAcO} , y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $G(v)$:

$$H_3BO_3 + HO^- \rightleftharpoons B(OH)_4^-$$

$$K_{OH}^{[B(OH)_4]^-} = \frac{[B(OH)_4^-]}{[H_3BO_3][HO^-]} = \frac{\left(\frac{C_0 v_0 - v C_{ácido}}{v_0 + v}\right) [H^+]}{\left(\frac{v C_{ácido}}{v_0 + v}\right) K_w} = \frac{(C_0 v_0 - v C_{ácido}) [H^+]}{v C_{ácido} K_w}$$

$$v C_{ácido} K_H^{H_3BO_3} = C_0 v_0 [H^+] - v C_{ácido} [H^+] \rightarrow \frac{v}{[H^+]} = v 10^{pH} = \frac{C_0 v_0}{C_{ácido} K_H^{H_3BO_3}} - \frac{v}{K_H^{H_3BO_3}}$$

$$G(v) = v 10^{pH} = \frac{C_0 v_0}{C_{ácido} K_H^{H_3BO_3}} - v \frac{1}{K_H^{H_3BO_3}}$$

Función $H(v)$: Para *d.p.e.* la especie predominante es HO^- , por lo que tomando en cuenta la variación de su concentración durante el proceso de valoración y realizando el ajuste matemático adecuado se logra obtener la función $H(v)$:

$$[H^+] = \frac{v C_{ácido} - v_0 C_0}{v_0 + v} = \frac{K_w}{[HO^-]}$$

$$\frac{K_w}{[HO^-]} (v_0 + v) = v C_{ácido} - v_0 C_0 \rightarrow \frac{(v_0+v)}{C_{ácido} [HO^-]} = \frac{(v_0+v)}{C_{ácido} 10^{-pOH}} = \frac{(v_0+v) 10^{pOH}}{C_{ácido}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w}$$

$$H(v) = \frac{(v_0 + v) 10^{(14-pH)}}{C_{\text{ácido}}} = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{ácido}} K_w}$$

Anexo E.

Descripción detallada sobre el criterio de nulidad de las funciones de Gunnar Gran, $G(v)$ y $H(v)$. Este criterio corresponde a un conjunto de parámetros operacionales que, al ser evaluados en una función de Gran, evidencian el valor del punto final de la valoración. Estos parámetros operacionales son elegidos de acuerdo a la relación estequiométrica que satisface la reacción operativa. Para el caso de las valoraciones con NaOH, la especie que se encuentra presente en exceso para d.p.e. es:

$$v_0 C_0 = v C_{\text{base}} \quad \therefore \quad v = \frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}}}$$

Para el caso de las valoraciones con HNO₃, la especie que se encuentra presente en exceso para d.p.e. es:

$$v_0 C_0 = v C_{\text{ácido}} \quad \therefore \quad v = \frac{v_0 C_0}{C_{\text{ácido}}}$$

Por lo que sustituyendo v en las respectivas funciones $G(v)$ y $H(v)$, se anula la función (se vuelven cero las funciones) obteniéndose el corte en cero sobre el eje x en los gráficos de estas funciones.

➤ **Valoración de NaOH con KHBf.**

Función $G(v)$:

$$G(v) = \frac{v_0 C_0 K_H^{\text{HBf}^-}}{C_{\text{base}}} - v K_H^{\text{HBf}^-} = \frac{v_0 C_0 K_H^{\text{HBf}^-}}{C_{\text{base}}} - \left(\frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}}}\right) K_H^{\text{HBf}^-} = \frac{v_0 C_0 K_H^{\text{HBf}^-}}{C_{\text{base}}} - \left(\frac{v_0 C_0 K_H^{\text{HBf}^-}}{C_{\text{base}}}\right) = 0$$

Función $H(v)$:

$$H(v) = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}}}\right) \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}} K_w}\right) - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}} K_w} = 0$$

➤ **Valoración de HNO₃ con NaOH.**

Función $G(v)$:

$$G(v) = v_0 C_0 - v C_{\text{base}} = v_0 C_0 - \left(\frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}}}\right) C_{\text{base}} = v_0 C_0 - (v_0 C_0) = 0$$

Función $H(v)$:

$$H(v) = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}}}\right) \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}} K_w}\right) - \frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}} K_w} = 0$$

➤ **Valoración de buffer de acetatos con NaOH.**

Función $G(v)$:

$$G(v) = \frac{v_0 C_0 K_H^{\text{HAcO}}}{C_{\text{base}}} - v K_H^{\text{HAcO}} = \frac{v_0 C_0 K_H^{\text{HAcO}}}{C_{\text{base}}} - \left(\frac{v_0 C_0}{C_{\text{base}}}\right) K_H^{\text{HAcO}} = \frac{v_0 C_0 K_H^{\text{HAcO}}}{C_{\text{base}}} - \left(\frac{v_0 C_0 K_H^{\text{HAcO}}}{C_{\text{base}}}\right) = 0$$

Función $H(v)$:

$$H(v) = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{base}} \right) \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} \left(\frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} \right) - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} = 0$$

➔ **Valoración de buffer de Acetatos con HNO_3 .**

Función $G(v)$:

$$G(v) = \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_H^{HAcO}} - v \frac{1}{K_H^{HAcO}} = \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_H^{HAcO}} - \left(\frac{v_0 C_0}{C_{ácido}} \right) \frac{1}{K_H^{HAcO}} = \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_H^{HAcO}} - \left(\frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_H^{HAcO}} \right) = 0$$

Función $H(v)$:

$$H(v) = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{ácido}} \right) \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} \right) - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} = 0$$

➔ **Valoración de buffer de fosfatos con $NaOH$.**

Función $G(v)$:

$$G(v) = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_2PO_4^-}}{C_{base}} - v K_H^{H_2PO_4^-} = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_2PO_4^-}}{C_{base}} - \left(\frac{v_0 C_0}{C_{base}} \right) K_H^{H_2PO_4^-} = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_2PO_4^-}}{C_{base}} - \left(\frac{v_0 C_0 K_H^{H_2PO_4^-}}{C_{base}} \right) = 0$$

Función $H(v)$:

$$H(v) = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{base}} \right) \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} \right) - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} = 0$$

➔ **Valoración de buffer de fosfatos con HNO_3 .**

Función $G(v)$:

$$G(v) = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_2PO_4^-}}{C_{ácido}} - v K_H^{H_2PO_4^-} = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_2PO_4^-}}{C_{ácido}} - \left(\frac{v_0 C_0}{C_{ácido}} \right) K_H^{H_2PO_4^-} = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_2PO_4^-}}{C_{ácido}} - \left(\frac{v_0 C_0 K_H^{H_2PO_4^-}}{C_{ácido}} \right) = 0$$

Función $H(v)$:

$$H(v) = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{ácido}} \right) \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} \right) - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} = 0$$

➔ **Valoración de buffer de boratos con $NaOH$.**

Función $G(v)$:

$$G(v) = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_3BO_3}}{C_{base}} - v K_H^{H_3BO_3} = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_3BO_3}}{C_{base}} - \left(\frac{v_0 C_0}{C_{base}} \right) K_H^{H_3BO_3} = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_3BO_3}}{C_{base}} - \left(\frac{v_0 C_0 K_H^{H_3BO_3}}{C_{base}} \right) = 0$$

Función $H(v)$:

$$H(v) = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{base}} \right) \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} \right) - \frac{v_0 C_0}{C_{base} K_w} = 0$$

➤ Valoración de buffer de boratos con HNO₃.

Función $G(v)$:

$$G(v) = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_3BO_3}}{C_{ácido}} - v K_H^{H_3BO_3} = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_3BO_3}}{C_{ácido}} - \left(\frac{v_0 C_0}{C_{ácido}}\right) K_H^{H_3BO_3} = \frac{v_0 C_0 K_H^{H_3BO_3}}{C_{ácido}} - \left(\frac{v_0 C_0 K_H^{H_3BO_3}}{C_{ácido}}\right) = 0$$

Función $H(v)$:

$$H(v) = v \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{ácido}}\right) \frac{1}{K_w} - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} = \left(\frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w}\right) - \frac{v_0 C_0}{C_{ácido} K_w} = 0$$

Anexo F.

Descripción de la obtención de los polinomios con los cuales se llevó a cabo el ajuste no lineal. Se procuró no ser repetitivo y únicamente se detalla el primer ejemplo, ya que el tratamiento matemático es similar para los demás casos.

➤ Valoración de NaOH con KHBf.

Reacción operativa: $HBf^- + HO^- \rightleftharpoons Bf^{2-} + H_2O$ (Reacción F.1)

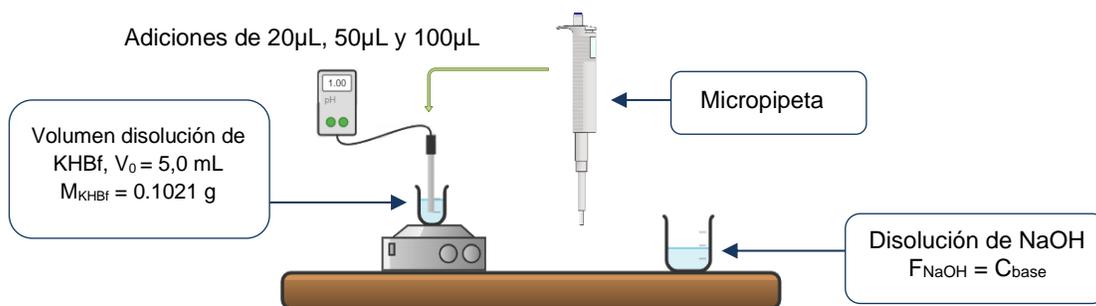


Figura F. 1. Proceso de valoración para la disolución de KHBf empleando la disolución de NaOH como valorante (Esquema de creación propia).

Se realizó el balance de electroneutralidad para la operación analítica en cuestión y se procedió a sustituir los términos posibles por parámetros operacionales, despejando para el volumen agregado (v), construyendo el polinomio para llevar a cabo el ajuste no lineal

$$[K^+]_{KNO_3} + [K^+]_{KHBf} + [Na^+] + [H^+] = [HO^-] + 2[Bf^{2-}] + [HBf^-] + [NO_3^-]$$

$$\left(\frac{v_0 C_{KNO_3}}{v_0 + v}\right) + \left(\frac{v_0 C_{KHBf}}{v_0 + v}\right) + \left(\frac{v C_{Base}}{v_0 + v}\right) + [H^+] = [HO^-] + 2\left(\frac{v_0 C_{KHBf} \phi_0}{v_0 + v}\right) + \left(\frac{v_0 C_{KHBf} \phi_1}{v_0 + v}\right) + \left(\frac{v_0 C_{KNO_3}}{v_0 + v}\right)$$

$$v_0 C_{KHBf} + v C_{Base} + v_0 [H^+] + v [H^+] = v_0 [HO^-] + v [HO^-] + 2 C_{KHBf} \phi_0 v_0 + C_{KHBf} \phi_1 v_0$$

$$v ([H^+] - [HO^-] + C_{Base}) = v_0 (2 C_{KHBf} \phi_0 + C_{KHBf} \phi_1 + [HO^-] - [H^+] - C_{KHBf})$$

$$v = \frac{v_0 ([HO^-] - [H^+] + 2 C_{KHBf} \phi_0 + C_{KHBf} \phi_1 - C_{KHBf})}{([H^+] - [HO^-] + C_{base})} \equiv v_{fitted} \quad (Ecuación F.1)$$

Tabla F. 1. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de disolución de KHBf empleando como valorante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor empleado
$\left(\frac{n_{KHBf}}{v_0}\right)$	Dependiendo de la masa pesada, $m_{teórica} = 0.1021 \text{ g.}$ ($v_0 = 5.0 \text{ mL}$).
$\log(\beta_1^{BfH})$	A partir de su función G(v). (4.47, valor teórico)
$\log(\beta_2^{BfH})$	6.95 (valor teórico).
pK_w	A partir de su función H(v). (13.53, valor teórico)

➤ **Valoración de HNO₃ con NaOH.**

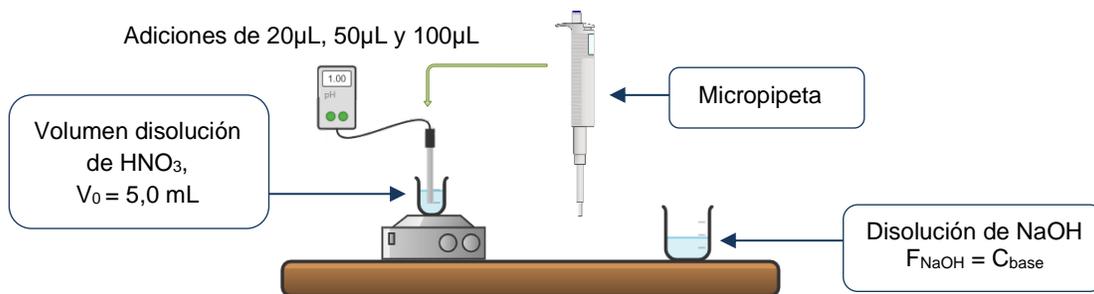
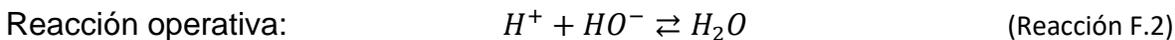


Figura F. 2. Proceso de valoración para la disolución de HNO₃ empleando la disolución de NaOH como valorante (Esquema de creación propia).

$$[K^+] + [Na^+] + [H^+] = [HO^-] + [NO_3^-]_{HNO_3} + [NO_3^-]_{KNO_3}$$

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([HO^-] - [H^+] + C_{ácido})}{([H^+] - [HO^-] + C_{base})}$$
 (Ecuación F.2)

Tabla F. 2. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de disolución de HNO₃ empleando como valorante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor empleado
C_{NaOH}	Apartir de la valoración de KHBf con NaOH.
C_{HNO_3}	Apartir de su función G(v) y H(v).
pK_w	Apartir de su función H(v). (13.53, valor teórico)

➤ **Valoración de buffer de Acetatos con NaOH.**

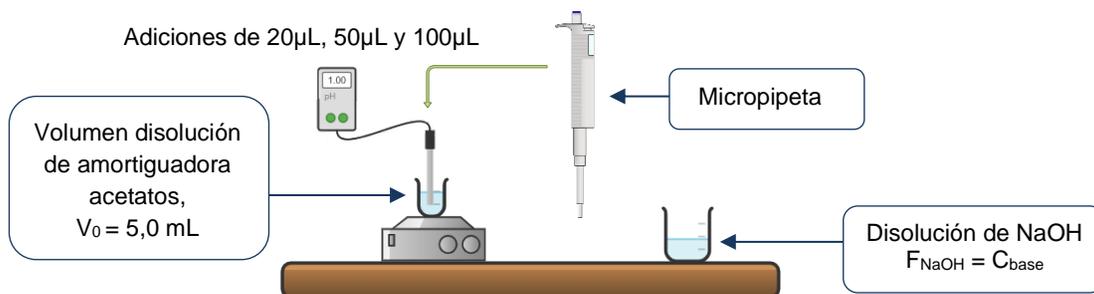


Figura F. 3. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de acetatos empleando la disolución de NaOH como valorante (Esquema de creación propia).



$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([HO^-] - [H^+] + (C_{NaAcO} + C_{HAcO}) * \Phi_0 - C_{NaAcO})}{([H^+] - [HO^-] + c_{base})} \quad \text{(Ecuación F.3)}$$

Tabla F. 3. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como valorante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor empleado
C_{NaOH}	Apartir de la valoración de KHBf con NaOH.
C_{NaAcO}	Apartir del promedio de las valoraciones mediante el método de Gunnar Gran del buffer de Acetatos con HNO ₃ .
C_{HAcO}	Apartir de su función G(v) y H(v).
$\log(\beta_1^{AcO^- H})$	Apartir de su función G(v). (4.36, valor teórico)
pK _w	Apartir de su función H(v). (13.53, valor teórico)

➔ **Valoración de buffer de Acetatos con HNO₃.**

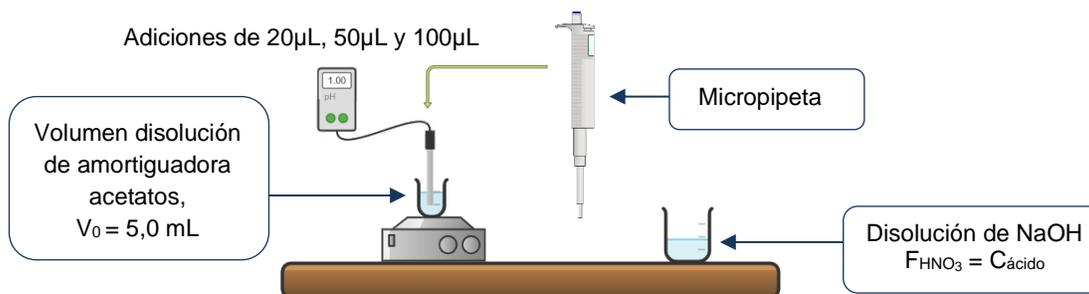


Figura F. 4. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de acetatos empleando la disolución de HNO₃ como valorante (Esquema de creación propia).

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([HO^-] - [H^+] + (C_{NaAcO} + C_{HAcO}) * \Phi_0 - C_{NaAcO})}{([H^+] - [HO^-] - c_{ácido})} \quad \text{(Ecuación F.4)}$$

Tabla F. 4. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de acetatos empleando como valorante la disolución de HNO₃.

Parámetro	Valor empleado
C_{HNO_3}	Apartir de la valoración de HNO ₃ con NaOH.
C_{NaAcO}	Apartir del promedio de las valoraciones mediante el método de Gunnar Gran del buffer de Acetatos con HNO ₃ .
C_{HAcO}	Apartir de su función G(v) y H(v).
$\log(\beta_1^{AcO^- H})$	Apartir de su función G(v). (4.36, valor teórico)
pK _w	Apartir de su función H(v). (13.53, valor teórico)

➤ **Valoración de buffer de fosfatos con NaOH.**

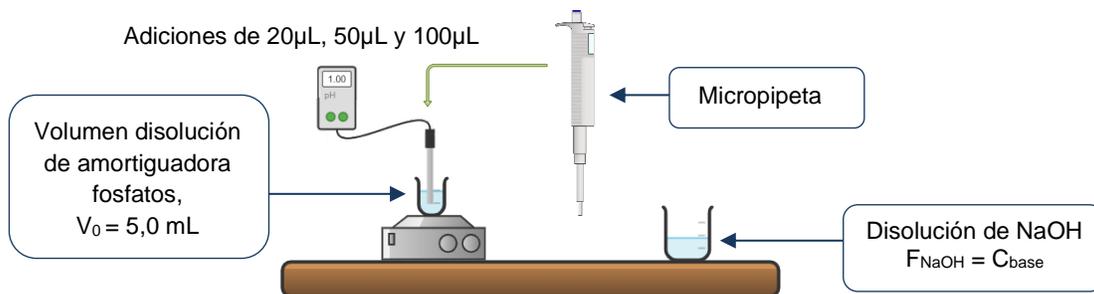
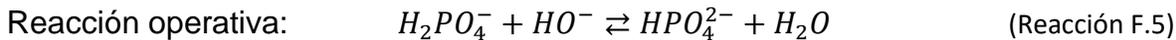
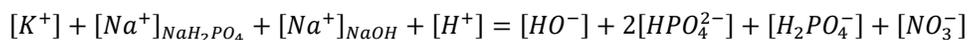


Figura F. 5. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de fosfatos empleando la disolución de NaOH como valorante (Esquema de creación propia).



$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([HO^-] - [H^+] - C_{NaH_2PO_4} - C_{NaOH} + (2\Phi_1 + \Phi_2) * C_T)}{([H^+] - [HO^-] + C_{base})}$$
 (Ecuación F.5)

Tabla F. 5. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como valorante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor empleado
C_{NaOH}	0.087962 mol/L (Apartir de la valoración de KHBf con NaOH).
$C_{H_2PO_4^-}$	Apartir de su función G(v) y H(v).
$C_{HPO_4^{2-}}$	0.0187 mol/L (Apartir del promedio de las valoraciones mediante el método de Gunnar Gran del buffer de Fosfatos con HNO ₃).
$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H})$	12.35 (valor reportado en la literatura).
$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H})$	19.549 (valor reportado en la literatura).
$\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H})$	21.697 (valor reportado en la literatura).
pK _w	Apartir de su función H(v).

➤ **Valoración de buffer de fosfatos con HNO₃.**

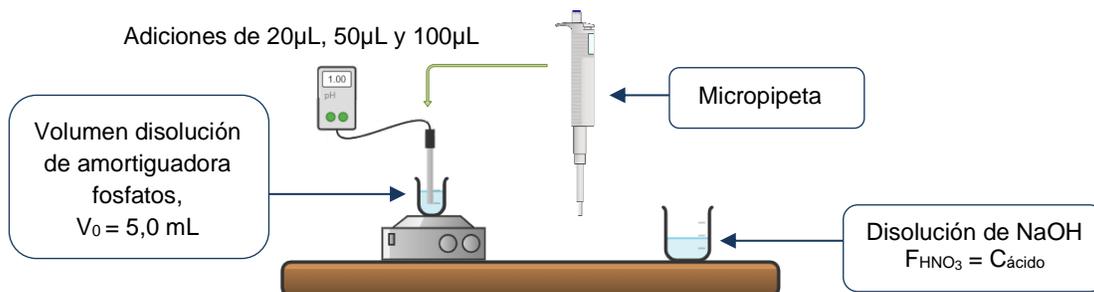
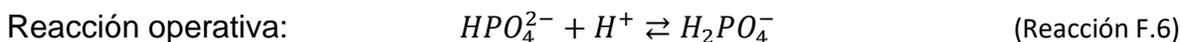


Figura F. 6. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de fosfatos empleando la disolución de HNO₃ como valorante (Esquema de creación propia).

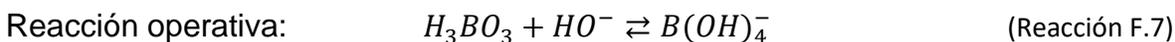
$$[K^+] + [Na^+]_{NaH_2PO_4} + [Na^+]_{NaOH} + [H^+] = [HO^-] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [NO_3^-]_{HNO_3} + [NO_3^-]_{KNO_3}$$

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([HO^-] - [H^+] - C_{NaH_2PO_4} - C_{NaOH} + (2\Phi_1 + \Phi_2) * C_T)}{([H^+] - [HO^-] - C_{ácido})} \quad \text{(Ecuación F.6)}$$

Tabla F. 6. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de fosfatos empleando como valorante la disolución de HNO₃.

Parámetro	Valor empleado
C_{HNO_3}	0.085972 mol/L (Apartir de la valoración de HNO ₃ con NaOH).
$C_{H_2PO_4^-}$	Apartir de su función G(v) y H(v).
$C_{HPO_4^{2-}}$	0.0187 mol/L (Apartir del promedio de las valoraciones mediante el método de Gunnar Gran del buffer de Fosfatos con HNO ₃).
$\log(\beta_1^{PO_4^{3-} H})$	12.35 (valor reportado en la literatura).
$\log(\beta_2^{PO_4^{3-} H})$	19.549 (valor reportado en la literatura).
$\log(\beta_3^{PO_4^{3-} H})$	21.697 (valor reportado en la literatura).
pK _w	Apartir de su función H(v).

➔ **Valoración de buffer de boratos con NaOH.**



$$[K^+] + [Na^+]_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} + [Na^+]_{Base} + [H^+] = [HO^-] + [B(OH)_4^-]_{H_3BO_3} + [B(OH)_4^-]_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} + [NO_3^-]$$

$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([HO^-] - [H^+] + 2 * C_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} + C_{NaOH} - \Phi_0 * C_T)}{([H^+] - [HO^-] + C_{base})} \quad \text{(Ecuación F.7)}$$

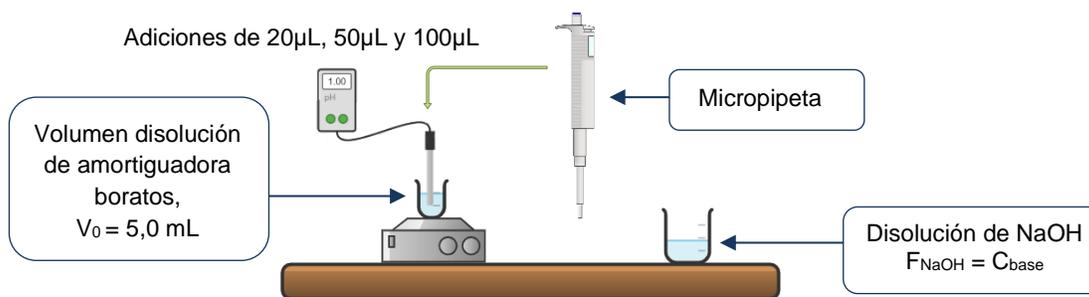


Figura F. 7. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de boratos empleando la disolución de NaOH como valorante (Esquema de creación propia).

Tabla F. 7. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de boratos empleando como valorante la disolución de NaOH.

Parámetro	Valor empleado
C_{NaOH}	0.087973 mol/L (Apartir de la valoración de KHBf con NaOH).
$C_{H_3BO_3}$	Apartir de su función G(v) y H(v).
$C_{[B(OH)_4]^-}$	0.05 mol/L (Apartir del promedio de las valoraciones mediante el método de Gunnar Gran del buffer de Fosfatos con HNO ₃).
$\log(\beta_1^{[B(OH)_4]^- H})$	9.2 (valor reportado en la literatura).
pK _w	Apartir de su función H(v).

➤ **Valoración de buffer de boratos con HNO₃.**

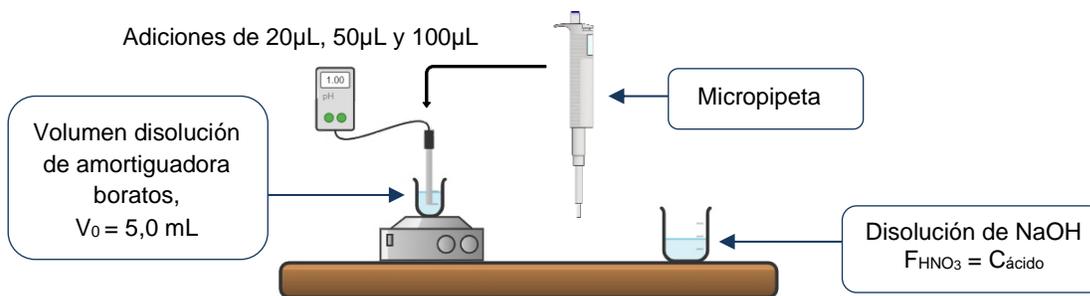
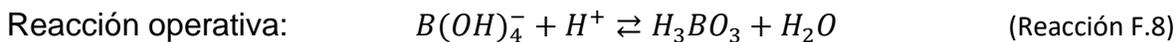


Figura F. 8. Proceso de valoración para la disolución amortiguadora de boratos empleando la disolución de HNO₃ como valorante (Esquema de creación propia).



$$v_{fitted} = \frac{v_0 ([HO^-] - [H^+] + 2 \cdot C_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} + C_{NaOH} - \Phi_0 C_T)}{([H^+] - [HO^-] + C_{base})}$$
 (Ecuación F.8)

Tabla F. 8. Parámetros iniciales empleados para el método de ajuste no lineal de la valoración de la disolución amortiguadora de boratos empleando como valorante la disolución de HNO₃.

Parámetro	Valor empleado
C_{NaOH}	0.085972 mol/L (Apartir de la valoración de KHBf con NaOH).
$C_{H_3BO_3}$	Apartir de su función G(v) y H(v).
$C_{[B(OH)_4]^-}$	0.05 mol/L (Apartir del promedio de las valoraciones mediante el método de Gunnar Gran del buffer de Fosfatos con HNO ₃).
$\log(\beta_1^{[B(OH)_4]^-} H)$	9.2 (valor reportado en la literatura).
pK _w	Apartir de su función H(v).

Anexo G.

Descripción de las ecuaciones de las hojas de cálculo empleadas en el método del ajuste no lineal.

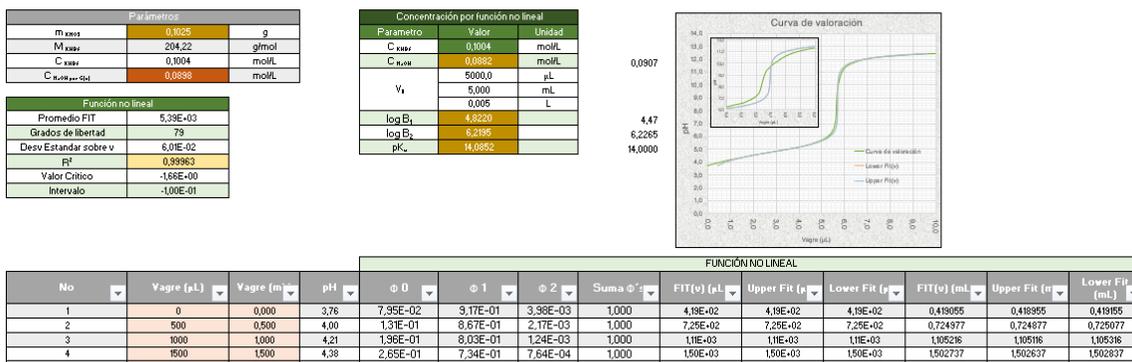


Figura G. 1. Formato de las hojas de cálculo para la función no lineal.

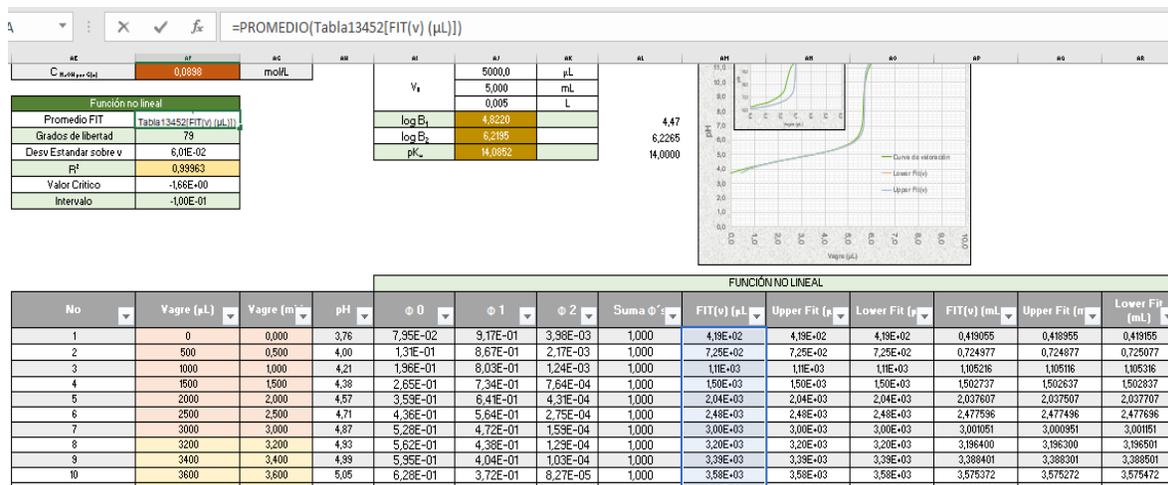


Figura G. 2. Ecuación empleada para el Promedio FIT.

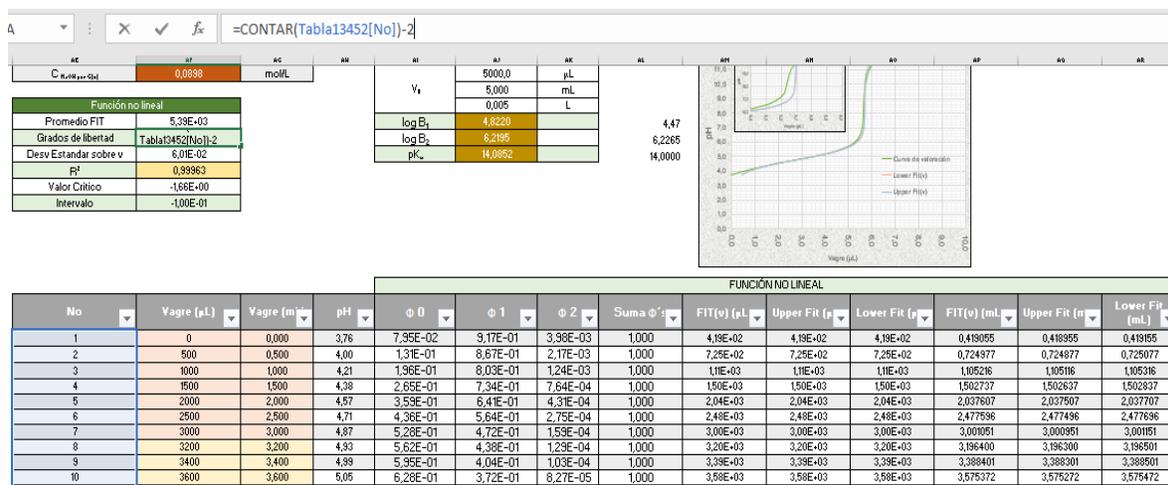


Figura G. 3. Ecuación empleada para los grados de libertad.

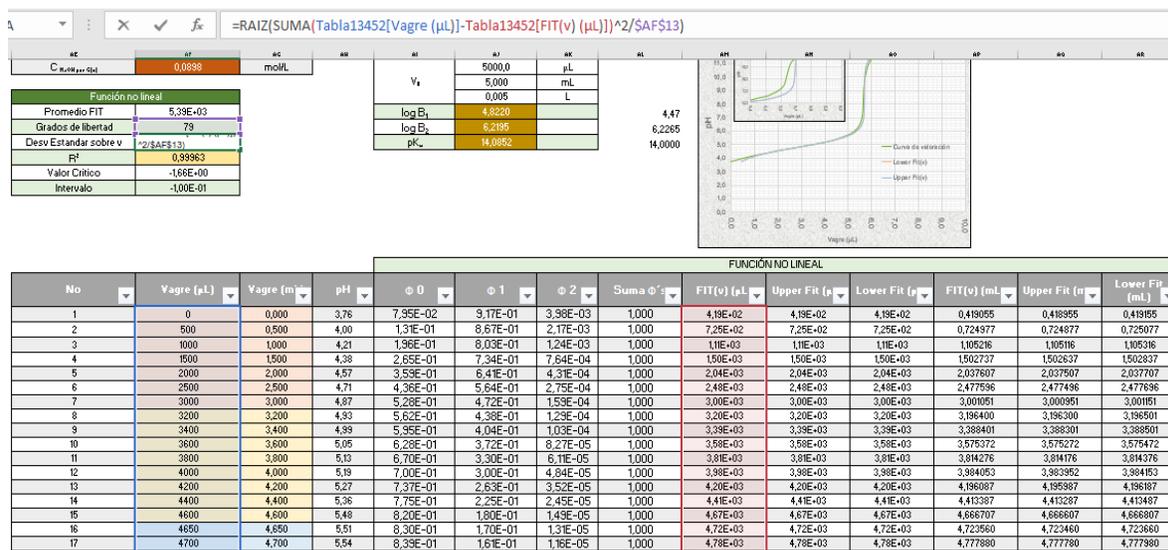


Figura G. 4. Ecuación empleada para la desviación estándar sobre v.

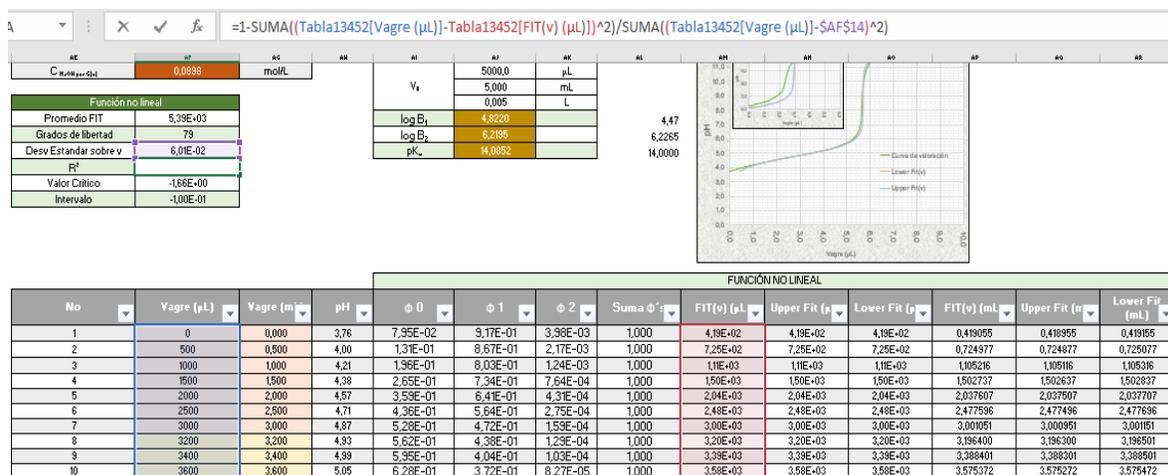


Figura G. 5. Ecuación empleada para el R².

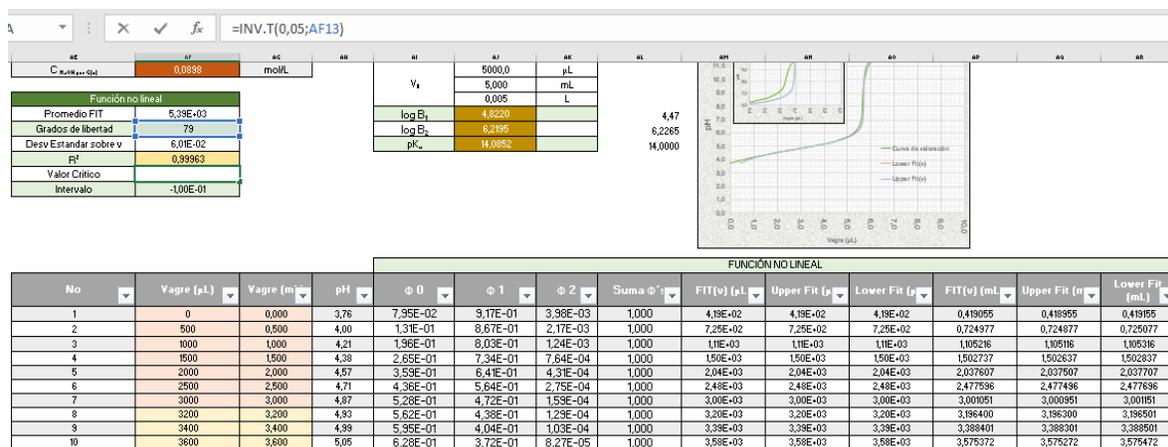


Figura G. 6. Ecuación empleada para valor crítico.

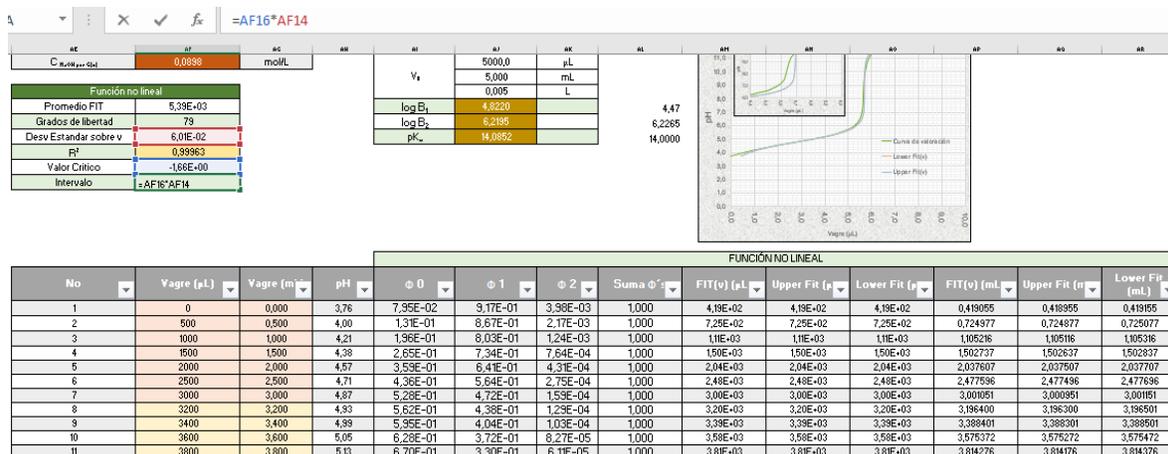


Figura G. 7. Ecuación empleada para intervalo.