



Coulombimetría ácido-base de mínima instrumentación (locally produced low cost equipment)

Marín Medina Alejandro, Baeza Reyes Alejandro*

**Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química,
Departamento de Química Analítica, Laboratorios Anexos 3E y 3F.**

marin_medina7@hotmail.com, baeza.@unam.mx*

Valoraciones coulombimétricas ácido-base

En este tipo de valoraciones se basan en la electrogeneración de los iones titulantes H^+ o OH^- a partir de la electrólisis de una disolución acuosa.

La electrooxidación del agua se produce H^+ de acuerdo con la siguiente reacción electroquímica:



y al electrorreducir el agua la reacción electroquímica es:



1. Ehl, Rosemary Gene; Ihde, Aaron (1954). «Faraday's Electrochemical Laws and the Determination of Equivalent Weights». *Journal of Chemical Education* 31 (May): pp. 226–232.

2. Allen J. Bard, (1966) Department of chemistry, The University of Texas «Electroanalysis and Coulometric» *Analytical chemistry* 38 (April): pp. 88 – 92.

3. Pingarrón J.M. y Sánchez Batanero P. «Química Electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones», 2ª edición, editorial síntesis, Madrid España 2003, pp. 169 – 181.

Valoraciones coulombimétricas ácido-base

Estas especies niveladas son los que producen las reacciones operativas de titulación más cuantitativas.



1. Ehl, Rosemary Gene; Ihde, Aaron (1954). «Faraday's Electrochemical Laws and the Determination of Equivalent Weights». *Journal of Chemical Education* 31 (May): pp. 226–232.

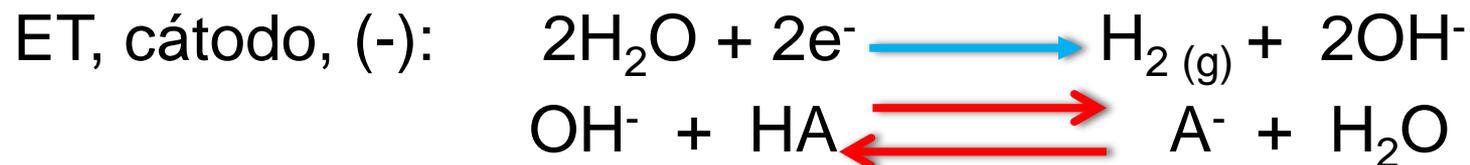
2. Allen J. Bard, (1966) Department of chemistry, The University of Texas «Electroanalysis and Coulometric» *Analytical chemistry* 38 (April): pp. 88 – 92.

3. Pingarrón J.M. y Sánchez Batanero P. «Química Electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones», 2ª edición, editorial síntesis, Madrid España 2003, pp. 169 – 181.

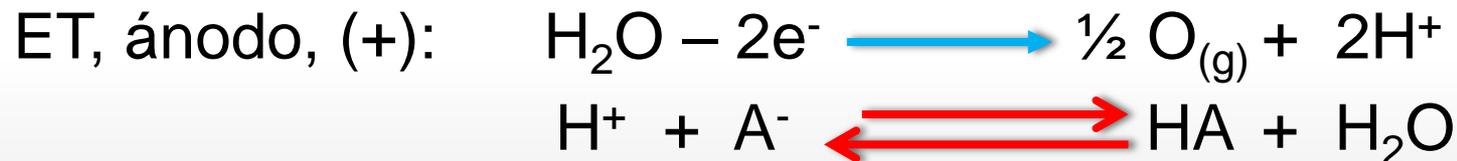
Valoraciones coulombimétricas ácido-base

Una vez electrogenerado el respectivo ion titulante esté reacciona con la especie analito en disolución como se muestra en el siguiente esquema de reacciones:

Titulación de ácidos:



Titulación de bases:



1. Ehl, Rosemary Gene; Ihde, Aaron (1954). «Faraday's Electrochemical Laws and the Determination of Equivalent Weights». *Journal of Chemical Education* 31 (May): pp. 226–232.

2. Allen J. Bard, (1966) Department of chemistry, The University of Texas «Electroanalysis and Coulometric» *Analytical chemistry* 38 (April): pp. 88 – 92.

3. Pingarrón J.M. y Sánchez Batanero P. «Química Electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones», 2ª edición, editorial síntesis, Madrid España 2003, pp. 169 – 181.

Instrumentación convencional

- Celdas especializadas (compartimentalizadas o separadas por membranas selectivas)

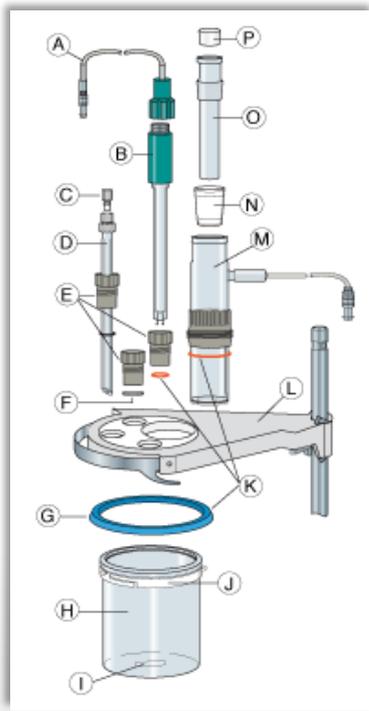


Figura 1: Esquema de una celda coulombimétrica



Figura 2: Celda coulombimétrica

Instrumentación convencional

- Electrodo de Pt^0
- Potenciostatos y Amperostatos



Figura 2: Equipo comercial para coulombimetría

Trabajo de mínima instrumentación

Objetivos

Este trabajo muestra como, la miniaturización y la mínima instrumentación son útiles para reducir dichos inconvenientes de la determinación coulombimétrica a escala convencional.



Principales

- **Desarrollar un Microcoulombímetro para realizar valoraciones coulombimétricas ácido-base, con la mínima instrumentación y de acceso local.**
- **Contribuir a la enseñanza de la Química Analítica Instrumental.**

Trabajo de mínima instrumentación

Objetivos

Particulares

- Determinar la concentración exacta de una disolución de HCl $F = 0.1 \text{ molL}^{-1}$ por medio de una valoración Microcoulombimétrica.
- **Estimar la incertidumbre de la determinación.**
- Comparar los resultados anteriores con los obtenidos realizando una valoración volumétrica de la misma disolución de HCl utilizando Na_2CO_3 , patrón primario.

Mínima instrumentación

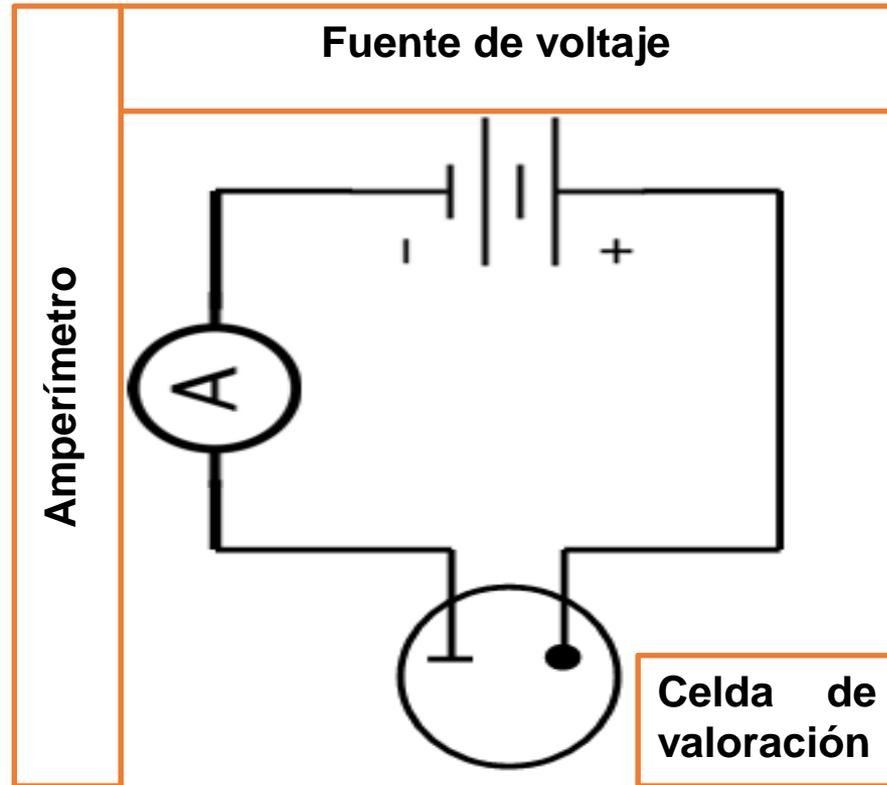


Figura 4: Esquema con la mínima instrumentación requerida

Mínima instrumentación

- Electroodos de C^0
- Microceldas de valoración
- Papel absorbente para compartamentalizar
- Sistema de monitoreo de la corriente
- Sistema de monitoreo del tiempo
- Batería alcalina como fuente de poder



Mínima instrumentación

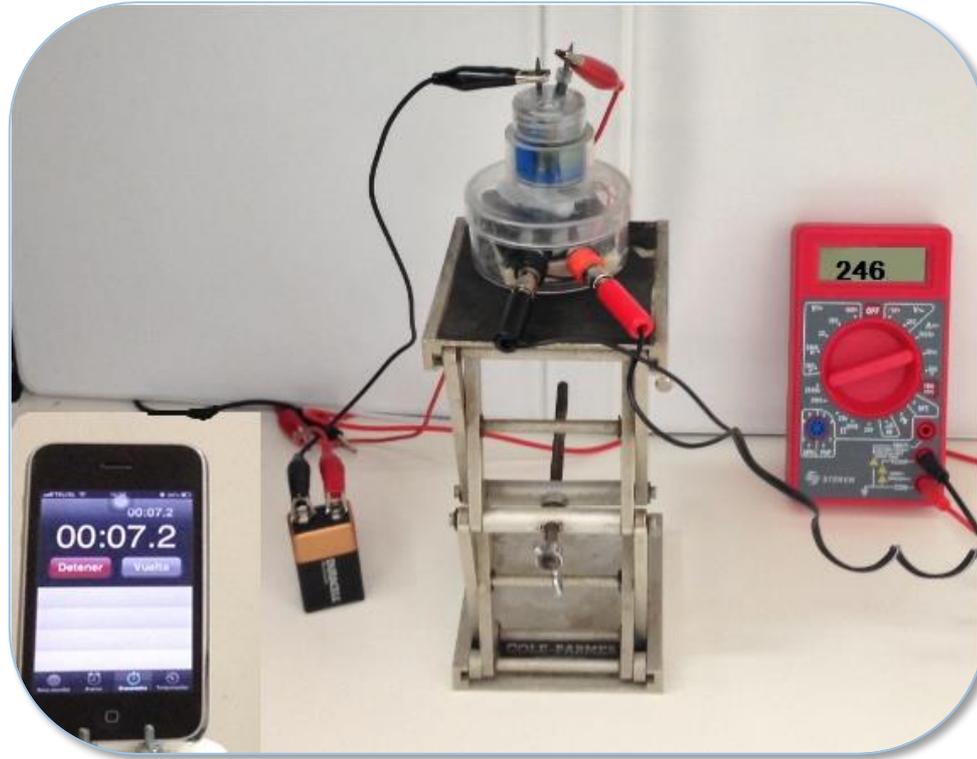


Figura 5: Diseño instrumental de el *MIMCoul*

Mínima instrumentación

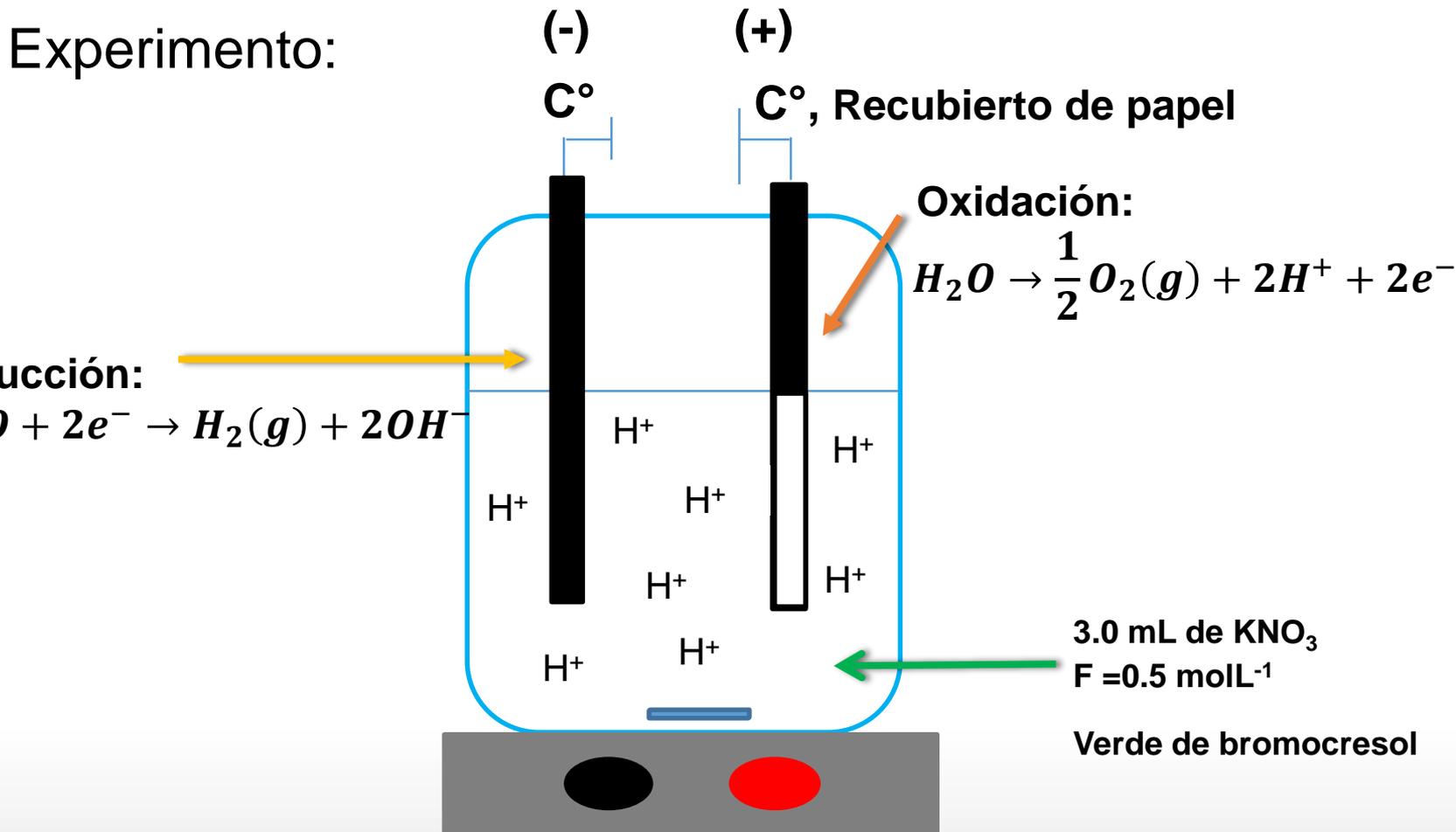


Figura 6: Esquema experimental de la valoración Microcoulombimétrica

Mínima instrumentación

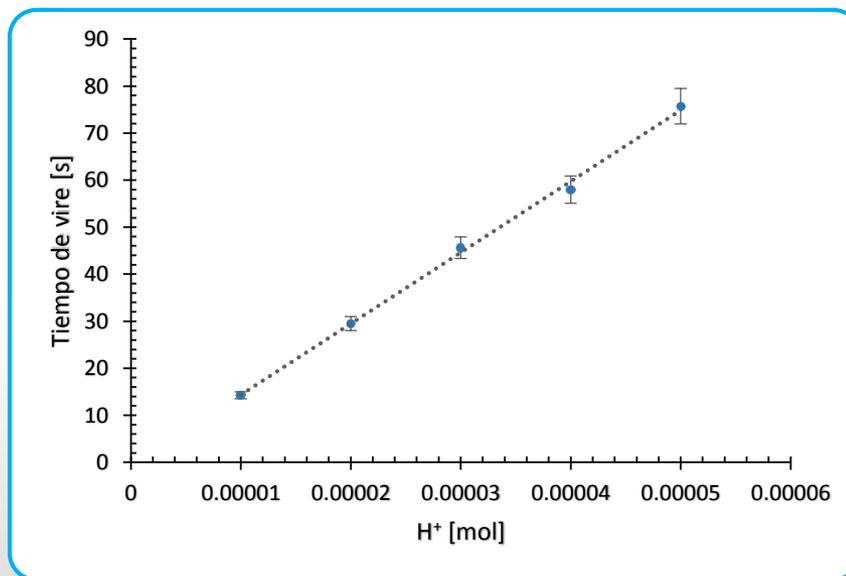


Resultados:

$t_{\text{promedio vire}}[\text{s}]$	$\text{H}^+ [\text{mol}]$	$i_{\text{promedio}} [\text{A}]$	S_{tiempo}
14.25	0.00001	0.242	0.015951
29.52	0.00002	0.242	0.050870
45.62	0.00003	0.242	0.168654
58.00	0.00004	0.241	0.060699
75.72	0.00005	0.241	0.176826

Tabla 1: Muestra los tiempos de vire del indicador y la corriente medida durante la Microtitulación coulombimétrica.

Figura 7: Curva de calibración Microcoulombimétrica ponderada, $\text{mol}_{\text{H}^+} = f(t_{\text{vire}})$, ($n=10$). En ella se corrobora la validez faradaica de la Microtitulación ($r^2 = 0,9975$).



Resultados:

Ecuaciones para calcular la concentración exacta de la disolución:

$$Q = \int_0^t i dt = it \quad \dots \text{Ecuación 1}$$

$$nFN_{mol} = it \quad \dots \text{Ecuación 2}$$

$$N = \frac{it}{nF} = \text{mol de } H^+ \text{ valorados al tiempo de vire.} \dots \text{Ecuación 3}$$

$$C_{HCl} = \frac{t_{vire} i_{aplicada}}{nF V_{HCl}} \quad \dots \text{Ecuación 4}$$

Resultados:

Determinación de la incertidumbre

La concentración exacta de la disolución de HCl $F = 0.1 \text{ molL}^{-1}$ por valoración Microcoulombimétrica fue de:

$$C_{\text{HCl}} = 0.1804 \text{ molL}^{-1}$$

Fuentes de incertidumbre (cuantificables) asociadas a esta concentración:

$$[i_{\text{aplicada}} \pm u_i]$$

$$[V_{\text{HCl}} \pm u_{\text{HCl}}]$$

$$[t_{\text{vire}} \pm u_t]$$

$$u_{\text{repetibilidad}}$$

4. Wolfgang A. y Rubén J. Lazos Martínez, «GUM (Guía para estimar la incertidumbre de una medición) », CENAM 2004.

5.«VIM (vocabulario internacional de metrología. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados) », Centro Español de Metrología 3ª edición 2008.

Resultados:

Determinación de la incertidumbre

Ecuación para la determinación de la incertidumbre de nuestro mensurando:

$$u_{C_{HCl}} = \overline{C_{HCl}} \sqrt{\left(\frac{u_i}{i}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{HCl}}}{V_{HCl}}\right)^2 + \left(\frac{u_{t_{vire}}}{t_{vire}}\right)^2 + \left(\frac{S_{C_{HCl}}}{\overline{C_{HCl}} * \sqrt{n}}\right)^2}$$

$$u_{C_{HCl}} = 0.0539 \text{ molL}^{-1}$$

Incertidumbre expandida con $K=2$; 95.5 %

$$U_{exp K=2} = 0.0108 \text{ molL}^{-1}$$

4. Wolfgang A. y Rubén J. Lazos Martínez, «GUM (Guía para estimar la incertidumbre de una medición) », CENAM 2004.

5.«VIM (vocabulario internacional de metrología. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados) », Centro Español de Metrología 3ª edición 2008.

Resultados

Determinación de la incertidumbre

Concentración exacta de la disolución:

$$C_{\text{HCl}} = [0.1804 \pm 0.0108] \text{ molL}^{-1}$$

Determinación de la concentración exacta de la disolución de HCl $F= 0.1 \text{ molL}^{-1}$ por volumetría:

Resultados experimentales:

Tabla 2: Concentración exacta de la disolución de HCl para $n = 10$.

$C_{\text{HCl promedio}} [\text{molL}^{-1}]$	0.1631
$S_{\text{CHCl}} [\text{molL}^{-1}]$	0.0007

Resultados:

Determinación de la incertidumbre

La concentración de la disolución fue:

$$C_{HCl} = 0.1631 \text{ molL}^{-1}$$

La incertidumbre asociada:

$$u_{C_{HCl}} = \overline{C_{HCl}} \sqrt{\left(\frac{u_{m_{Na_2CO_3}}}{\overline{m}_{Na_2CO_3}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{pf}}}{\overline{V}_{pf}}\right)^2 + \left(\frac{S_{C_{HCl}}}{\overline{C_{HCl}} * \sqrt{n}}\right)^2}$$

$$u_{C_{HCl}} = 0.0012 \text{ molL}^{-1}$$

Incertidumbre expandida con K=2; 95.5 %

$$U_{exp_{K=2}} = 0.0024 \text{ molL}^{-1}$$

4. Wolfgang A. y Rubén J. Lazos Martínez, «GUM (Guía para estimar la incertidumbre de una medición) », CENAM 2004.

5.«VIM (vocabulario internacional de metrología. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados) », Centro Español de Metrología 3ª edición 2008.

Resultados:

Determinación de la incertidumbre

Concentración exacta de la disolución:

$$C_{\text{HCl}} = [0.1631 \pm 0.0024] \text{ molL}^{-1}$$

Comparación de resultados

Tabla 3: Resultados obtenidos en cada técnica.

Microcoulombimetría

- $C_{\text{HCl}} = [0.1804 \pm 0.0108] \text{ molL}^{-1}$

Volumetría

- $C_{\text{HCl}} = [0.1631 \pm 0.0024] \text{ molL}^{-1}$

Conclusiones:

- **Se logró el desarrollo del Microcoulombímetro de mínima instrumentación para valoraciones ácido-base.**
- **Asociar una incertidumbre al resultado, apegados a las guías metrológicas Mexicanas.**
- **La metodología propuesta pone de inmediato al alcance de la enseñanza experimental una técnica que en condiciones convencionales resulta inaccesible en costo.**

Gracias

“En la ciencia, como en la vida,
el fruto viene siempre después
del amor.”

Santiago Ramón y Cajal

Médico Español
(1852-1934)