

MEDIDOR DE "PH"
MOD. ED 47-21

INSTITUTO L. TORRES QUEVEDO
DE INSTRUMENTAL CIENTIFICO

TECNICA ELECTROMETRICA

La precisión y seguridad de los métodos electrométricos para determinar el pH (concentración de ión hidrógeno) y el p_H (óxido-reducción) constituye una ayuda valiosa en muchos de los procesos industriales. Si el proceso se funda en la acción entre líquidos o sólidos pastosos, existe una relación definida entre la acidez real de la disolución y la calidad del producto. El método electrométrico constituye un medio seguro de control e investigación, por cuanto la calidad de las disoluciones no depende de la acidez de valoración, sino de la real, determinada por la medición de la actividad del ión hidrógeno. El método electrométrico posee la ventaja de eliminar el

TECNICA ELECTROMETRICA EN INSTRUCCIONES DE MANEJO DEL MEDIDOR DE "pH"Mod. ED 47-21

Las ventajas pueden resumirse así:

- a) Se pueden valorar líquidos coloreados que no permitirían el uso de indicadores.
- b) Permite valorar ácidos y bases débiles, cuyo punto final es muy erróneo con indicadores.
- c) Permite llevar a cabo, volumétricamente, valoraciones de precipitación, que antes no era posible por falta de indicador.
- d) Se pueden realizar neutralizaciones precisas en disolventes no acuosos.

Nuestro medidor ED 47-21 permite, además, seguir continuamente la variación de la f.e.m., sin necesidad del ajuste manual que ha de hacerse, en los aparatos potenciométricos, antes de cada lectura.

ELECTRODOS.-

Quando se sumerge un electrodo adecuado, en una disolución de

TECNICA ELECTROMETRICA

La precisión y seguridad de los métodos electrométricos para determinar el pH (concentración de ión hidrógeno) y el rH (óxido-reducción) constituye una ayuda valiosa en muchos de los procesos industriales. Si el proceso se funda en la acción entre líquidos o sólidos pastosos, existe una relación definida entre la acidez real de la disolución y la calidad del producto. El método electrométrico constituye un medio seguro de control e investigación, por cuanto la calidad de las disoluciones no depende de la acidez de valoración, sino de la real, determinada por la medición de la actividad del ión hidrogeno. El método electrométrico posee la ventaja de eliminar el factor personal, de tanta importancia en otros métodos.

El método electrométrico permite, además, llevar a cabo valoraciones químicas con la determinación precisa del punto de equivalencia, tanto si se trata de neutralizaciones (variación del pH) como reacciones de oxidación-reducción o de precipitación. Basta para ello sumergir en la disolución que se quiere valorar dos electrodos adecuados y seguir las variaciones del potencial de la pila originada, a medida que se añade el reactivo.

Las ventajas pueden resumirse así:

- a) Se pueden valorar líquidos coloreados que no permitirían el uso de indicadores.
- b) Permite valorar ácidos y bases débiles, cuyo punto final es muy erróneo con indicadores.
- c) Permite llevar a cabo, volumétricamente, valoraciones de precipitación, que antes no era posible por falta de indicador.
- d) Se pueden realizar neutralizaciones precisas en disolventes no acuosos.

Nuestro medidor ED 47-21 permite, además, seguir continuamente la variación de la f.e.m., sin necesidad del ajuste manual que ha de hacerse, en los aparatos potenciométricos, antes de cada lectura.

ELECTRODOS.-

Cuando se sumerge un electrodo adecuado, en una disolución acuosa

sa se establece una diferencia de potencial entre electrodo y disolución. Este potencial es una función definida de la actividad iónica de la disolución. Para la medición del pH pueden utilizarse numerosos electrodos entre los cuales hemos seleccionado los de hidrógeno, quinhidrona, antimonio y vidrio.

Para la medición del potencial de cada uno de éstos electrodos, hay que completar el circuito eléctrico estableciendo otra conexión, podría ser un alambre de metal inatacable sumergido en la disolución, si el potencial de contacto no fuera desconocido y variable. Es preciso, pues, que el potencial de éste segundo electrodo no varíe con la actividad iónica o el pH de la disolución. Los más seguros y robustos son electrodos de cloruro de plata y de calomelanos saturado.

ELECTRODO DE HIDROGENO.-

Consiste en una chapa de platino, recubierta de negro de platino depositado electrolíticamente y que se mantiene en una atmósfera de hidrógeno puro. Este electrodo puede considerarse, teóricamente, como una placa de hidrógeno en la cual el platino actúa simplemente como portador de corriente.

El potencial de éste electrodo de hidrógeno guarda con el pH de la disolución, la siguiente relación

$$E_H = -0.0001984 (273 + t) \cdot \text{pH}$$

siendo t la temperatura de la disolución. Supongamos formada la pila. (Electrodo de hidrógeno - electrodo de calomelanos) - éste último positivo - cuyo potencial es $E = E_C - E_H$, por lo tanto el pH de la disolución se podrá expresar por

$$\text{pH} = \frac{E_H - E_C}{0.0001984 (273 + t)}$$

pero el potencial, E_C , del electrodo de calomelanos, varía también con la temperatura según

$$E_C = + 0.2504 + 0.00076 (t - 18)$$

El electrodo de hidrógeno es muy sensible a la presencia de ciertas sustancias como agentes oxidantes, alcaloides, proteínas y amoníaco que falsean las lecturas del potencial. El fenómeno se considera como una especie de envenenamiento. En ausencia de venenos el elec-

trodo de hidrógeno permite lecturas muy precisas en toda la escala de pH.

Para el cálculo del pH a partir de la f.e.m. de la pila puede hacerse uso de la tabla III (apéndices)

ELECTRODO DE QUINHIDRONA.-

Es de manejo y construcción más sencilla. Consiste en un hilo de platino u oro sumergido en la disolución cuyo pH va a medirse que previamente se ha saturado de quinhidrona. El electrodo de quinhidrona presta buenos servicios en casos en que el de hidrógeno no sirve, tales como en presencia de iones de metales más nobles que el hidrógeno o ciertos compuestos aromáticos (alcaloides). Pero también los componentes de la quinhidrona pueden reaccionar con la disolución y falsear el potencial.

El electrodo de quinhidrona puede usarse para sustancias ácidas y hasta un pH de 8. Para disoluciones más alcalinas, la quinhidrona se oxida rápidamente y falsea las lecturas. También la presencia de sales en la disolución inutiliza el electrodo.

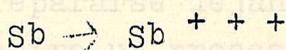
Para el cálculo del pH a partir de la f.e.m. vease tabla V.

ELECTRODO DE ANTIMONIO.-

Pertenece al tipo de electrodo metal-óxido metálico. Si el metal forma un óxido poco soluble y por tanto la disolución está saturada del ión metálico, el potencial del electrodo es una función lineal del pH de la disolución.

Consiste en una barrita de antimonio que se sumerge en la disolución a medir, que puede sustituirse por una laminita de platino - que se ha recubierto electrolíticamente de antimonio. Es conveniente, en las valoraciones potenciométricas añadir a la disolución óxido antimonioso (forma cúbica estable). En mediciones de pH de precisión es conveniente calibrar el electrodo con respecto a disoluciones reguladoras de pH conocido. Influyen en las lecturas, la presencia de aire, agitación de la disolución, por lo cual conviene hacer las mediciones en las mismas condiciones.

Si bien la presencia de sustancias oxidantes débiles favorece el equilibrio



los oxidantes fuertes, en cambio, oxidan el antimonio trivalente a pentavalente, variando mucho el potencial.

ELECTRODO DE VIDRIO.-

Se funda éste electrodo en que, si dos disoluciones de distinta actividad en ión hidrógeno están separadas por una membrana fina de vidrio, se origina en ésta un potencial que es función de la diferencia de pH de ambas disoluciones.

El mecanismo de éste potencial es desconocido y se han propuesto varias teorías para explicarlo, intentando dar cuenta especialmente del llamado potencial de asimetría. Ocurre que, cuando las dos disoluciones que bañan la membrana de vidrio tienen el mismo pH, el potencial no es nulo sino que tiene un cierto valor denominado "potencial de asimetría" del orden de 1 a 2 mV.

La presencia de agentes oxidantes o reductores no afecta las mediciones del electrodo de vidrio. Sin embargo la presencia de grandes concentraciones de sales sódicas o líticas falsea los valores del potencial del electrodo. Debe evitarse su uso para disoluciones fuertemente ácidas ($\text{pH} < 0$) y alcalinas ($\text{pH} > 12$).

Repetiremos sus conocidas ventajas:

a) Su potencial es independiente de la presencia de oxidantes o reductores en la disolución o de las acciones capilares de proteínas.

b) Se puede utilizar con disoluciones turbias, coloreadas y coloidales.

c) Los resultados son correctos aún en disoluciones no amortiguadas pues la corriente que atraviesa la pila es pequeñísima.

d) El equilibrio del potencial es rapidísimo.

e) Requiere cantidades muy pequeñas de líquido.

MANEJO DEL ELECTRODO DE VIDRIO.-

Los electrodos de vidrio del comercio forman un tubo cerrado en cuyo extremo llevan soplada una ampolla de pared más fina. Interiormente contiene un semi-elemento y una disolución de pH determinado, variable según el fabricante. El Beckman de gran solidez, pero muy resistente (10^8 ohm.), contiene interiormente ClH , O'L N adicionado de quinhidrona y un hilo de platino.

El electrodo debe prepararse dejándolo unos días sumergido en agua destilada para que sufra un proceso de "hinchazón".

Para calibrar el electrodo se utilizarán una serie de disoluciones de pH conocido (disoluciones reguladoras) y comprendido entre 1 y 12. Se traza la curva f.e.m. pH que unicamente es válida para el electrodo escogido. Este calibrado debe repetirse con alguna frecuencia.

Vease apéndice Tabla I.

Los valores que pudieron obtenerse para pH superiores a 9 solo pueden aplicarse a disoluciones de la misma concentración en ión sodio que la de la solución reguladora.

Otro método más sencillo y que permite obtener una precisión de 0.05 unidades de pH, dentro también del intervalo de pH de 1 a 9, es el siguiente:

El potencial de un electrodo de vidrio varía en $(0.0001983 T)$ - voltios por unidad de pH. Siendo T la temperatura absoluta, es decir, la temperatura centigrada más 273.

Se sumerge el electrodo en una solución regulada, de pH intermedio. Guardando la polaridad debida se mide el potencial de la pila. Supongamos que sea P_1 (vidrio positivo). Se sumerge el electrodo en el líquido que se quiere averiguar y se lee el potencial P_2 (vidrio positivo) el pH buscado será igual al de la solución reguladora aumentado en

$$\frac{P_1 - P_2}{0.0001983 \cdot T}$$

Ejemplo:

Supongamos una pila formada por electrodo de vidrio y electrodo de calomelanos saturado. Temperatura 25° C. Como disolución regulada se ha empleado la mezcla acético acetato (pH = 4.62). Se hallaron $P_1 = 0.178$ voltios, $P_2 = 0.105$ voltios. En la Tabla VI de los apéndices figuran los valores de $\frac{1}{0.0001983 T}$ a las distintas temperaturas que simplifican los cálculos. En nuestro caso tendríamos que éste valor es 16.92 y por tanto

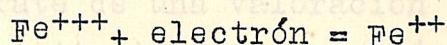
$$\text{pH} = 4.62 + (0.178 - 0.105) \cdot 16.92 = 5.86$$

Para la corrección del error salino puede emplearse la Tabla VII que no requiere más explicación.

POTENCIALES DE OXIDACION-REDUCCION.-

Hemos descrito varias maneras de originarse los potenciales en

los electrodos. Pero además, si un electrodo, indiferente (platino u oro) se sumerge en una disolución que contiene iones de un mismo elemento pero en dos estados de oxidación distintos, por ejemplo - iones ferroso y férrico, se origina un potencial que depende de la proporción de ambos iones en la disolución. El ión Fe^{+++} tiende a - tomar una carga negativa del electrodo (electrón) para convertirse en Fe^{++} e inversamente éste último tiende a ceder un electrón al me - tal para convertirse en Fe^{+++} . El potencial resultante depende de - la relación de concentraciones de los iones y no de sus concentra - ciones absolutas. La relación en el electrodo se puede expresar así:



de modo que la reacción directa representa una reducción y la inver - sa una oxidación. Por lo tanto el concepto de oxidación es muy am - plio y no presupone intervención de oxígeno, sino variación del nú - mero de cargas en un ión. El potencial originado entre disolución y electrodo se denomina potencial de oxidación-reducción y en el su - puesto que el electrodo no reaccione con la disolución, dicho poten - cial es independiente de la naturaleza de electrodo. Para medir di - cho potencial es preciso, también, formar una pila con un segundo electrodo cuyo potencial se mantenga rigurosamente constante. puede servir también el electrodo de calomelanos.

Pero también puede originarse un potencial si un metal activo se sumerge en una disolución de sus iones. Así es posible el proce - so



es decir que la ionización es equivalente a una oxidación. La dife - rencia de potencial entre metal y disolución dependerá de la concen - tración ionica y las variaciones de concentración se podrán seguir fácilmente por las del potencial.

VALORACIONES POTENCIOMETRICAS.-

Se fundan en seguir el curso de una reacción mediante un elec - trodo sumergido en el medio en que aquella tiene lugar. Las varia - ciones del potencial en función de la cantidad de reactivo adiciona - do pueden resumirse en los 4 tipos de curvas siguientes: En los ca - sos 1 y 2 el potencial varía lentamente al principio y cuando se - llega al punto de equivalencia se produce un salto brusco de poten -

cial, que sirve de indicación del término de la reacción.

Otras veces (caso 3) el potencial varía gradualmente aunque en el punto de equivalencia se tiene una variación más rápida.

El caso 4 representa por ejemplo una valoración de dos ácidos pero de distintas fuerza y existen por tanto dos puntos de equivalencia.

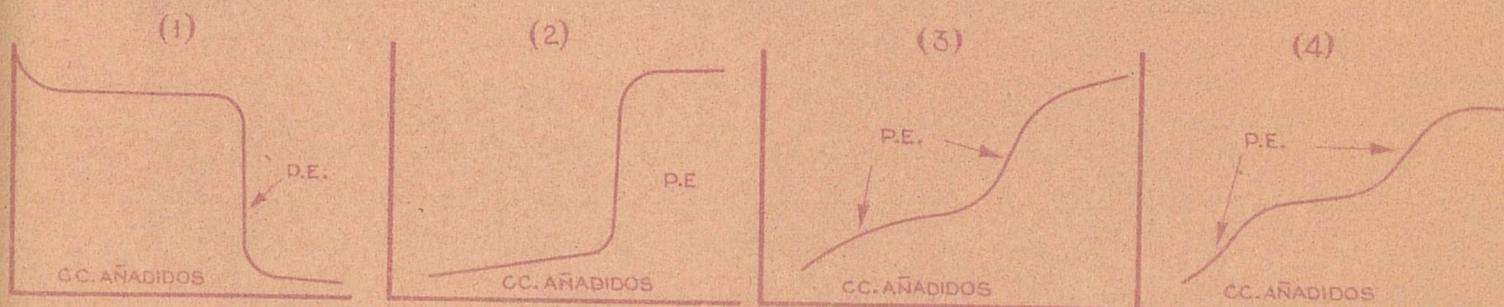
Valoraciones de los tipos 2 y 4 se verifican muy bien en aparatos de lectura continua como nuestro Medidor ED 47-21. El fin de la reacción se notará cuando por unidad de volumen de reactivo adicionado (gota) se obtenga una mayor variación de potencial.

Según se trate de una valoración de oxidación-reducción, neutralización o precipitación se escogerán los electrodos adecuados.

Puede tomarse como guía la Tabla VIII de los apéndices. En valoraciones de oxidación-reducción conviene disponer el reductor en el vaso y adicionar poco a poco el oxidante. El salto de potencial es más acusado y no se notan efectos de inercia. El punto final se nota por ser al que corresponde mayor salto de potencial por gota de reactivo añadido. No es necesario un trazado de la curva de valoración completa, pero sí anotar las lecturas en la proximidad del punto de equivalencia.

En la practica lo mejor es verificar la valoración con el botón 8 en la posición 0-1.500 y en la proximidad del punto de equivalencia llevar el botón a la posición de medida conveniente para aumentar la sensibilidad.

Los márgenes (0-1.200 mV) del aparato, le capacita para poder determinar valoraciones de "pH" comprendidas prácticamente entre 0



mite una exactitud constante de lectura en la totalidad extensa gama

(0-1.200 mV), dada la linealidad del instrumentación.

El aparato dispone del suficiente número de elementos variables para efectuar los ajustes de equilibrio del puente, de la tensión de posición y del cero del aparato, en cualquier momento y a pesar de las variaciones que pueda haber en la red, o bien por modificación de algunos de los elementos del circuito (P.e.a. de la pila del DESCRIPCION DEL MEDIDOR DE "pH", Mod. ED 47-21), etc) de forma que siguiendo las instrucciones de ajuste y manejo que se acompañan en la presente documentación, siempre que nos será posible, de una forma rápida y segura, disponer el aparato en perfectas condiciones de funcionamiento.

Es un aparato portátil, enchufable a la red de c.a. que reúne una serie de características que le hacen utilísimas, no solo en la industria en donde se requieren valoraciones rápidas y de tanteo, - sino también para su empleo en el campo de la investigación donde - son precisas valoraciones muy exactas.

Su gran resistencia de entrada permite utilizarlo con cualquier tipo de electrodos, incluso los de vidrio de muy alta resistencia.

La gran amplitud de la escala de lecturas permite apreciar con exactitud 1 mV (media división en la escala) en toda la gama comprendida entre 0 y 1.200 mV. El hecho de estar calibrada la escala en milivoltios unido al sistema de lectura (aguja de cuchillo con espejo para evitar el paralaje) hace que las determinaciones se efectúen - rápidamente y con comodidad.

Los márgenes (0-1.200 mV) del aparato, le capacita para poder determinar valoraciones de "pH" comprendidas prácticamente entre 0 y 14 siempre que se disponga electrodos adecuados y se adopten las precauciones pertinentes para las determinaciones de valores extremos ("pH" < 1 y "pH" > 12).

El sistema que utiliza nuestro medidor de "pH" mod. ED 47-21 es el fundado en el equilibrio de un puente, en dos de cuyas ramas se disponen válvulas electrónicas. En la diagonal de medida se dispone de un microamperímetro de 25 m.

Mediante un sistema divisor de tensión, del cual se sacan las tensiones de oposición, puede fraccionarse el margen total (0-1.200 mV) en 6 márgenes parciales de 200 mV. cada uno. Este artificio permite una exactitud constante de lectura en la totalidad extensa gama

(0-1.200 mV), dada la linealidad del instrumento.

El aparato dispone del suficiente número de elementos variables para efectuar los ajustes de equilibrio del puente, de la tensión de posición y del cero del aparato, en cualquier momento y a pesar de las variaciones que pueda haber en la red, o bien por modificación de algunos de los elementos del circuito (F.e.m. de la pila del divisor de tensión, emisión catódica de las válvulas, etc) de forma que siguiendo las instrucciones de ajuste y manejo que se acompañan en la presente documentación, siempre que nos será posible, de una forma rápida y segura, disponer el aparato en perfectas condiciones de funcionamiento.

La alimentación se obtiene de la red de corriente alterna y mediante un conmutador puede ajustarse a las tensiones nominales de 110, 125, 150, 200 y 220 V. El circuito está estabilizado y variaciones en $\pm 10\%$ de la tensión de red no alteran el equilibrio del aparato, no obstante debe procurarse trabajar siempre con la tensión que indique el tornillo del conmutador de tensiones. Si la red tiene grandes fluctuaciones o la tensión local no está comprendida en las indicadas anteriormente, se aconseja el empleo de un elevador-reductor del tipo corriente de 80 W. de los ofrecidos por el comercio. La iluminación del empleo de baterías con toda su secuela de incomodidades (recambios, incomodidad en la puesta a punto e instalación, etc.) hace sumamente fácil y cómodo el manejo y conservación de nuestro Medidor de "pH", Mod. ED 47-21.

El calibrado de la escala en mV. se ha hecho manualmente, aparato por aparato, empleando potenciómetros contrastados y soluciones valoradas "buffer".

CARACTERISTICAS TECNICAS.-

Márgenes del aparato: En mV.- Desde 0 á 1.500 mV. en la escala general. Desde 0 á 1.200 mV. dividido en 6 márgenes de 200 mV. cada uno:

0- 200
200- 400
400- 600
600- 800
800- 1000
1000- 1100

En "pH".- Desde 0 á 14

Exactitud en las lecturas.- Error menor del 1%. se acompañan curvas de corrección al final si se quiere una exactitud mayor.

Alimentación.- De la red c.a. á 110, 125, 150, 200 y 250 V.

Estabilidad.- Variaciones en la tensión de alimentación de $\pm 10\%$ no alteran la estabilidad en las lecturas.

Consumo.- 50 V.A.

Accesorios.- Con el aparato se suministran los siguientes accesorios necesarios para su puesta a punto:

Un cordón de red alojado en la tapa.

Un cable de salida de electrodos alojado en la tapa.

Dos bornas de ebonita para los mandos de ajuste posteriores, alojados en la tapa.

Una pila seca cilíndrica de 1,5 V. en su receptaculo correspondiente.

Un soporte de electrodo y varilla en el costado de la caja.

Instrucciones para el uso inmediato, alojados en la tapa.

Una documentación completa, con diversas tablas.

PUESTA EN FUNCIONAMIENTO.-

Las operaciones necesarias para la puesta en funcionamiento se reducen a los puntos siguientes: (Véase fotografías de las figuras 1 y 2):

1º.- El cable de toma de corriente se conecta en (1). El cable de prolongación de electrodos se conecta en (3) y los botones de ebonita en (4) y (5). Todos ellos se enchufan a presión, asegurándose que las ranuras longitudinales de los botones se encajan en la chaveta que lleva el eje.

2º.- Compruébese la tensión nominal de la red, corriente alterna, 50 c.s. y alójese el tornillo en la posición correspondiente del conmutador de tensiones (2). Las posiciones de éste corresponden a tensiones de 110, 125, 150, 200 y 220 Volts.

3º.- Dispuestos los cables en la forma mencionada se enchufa la red y se gira el mando (7) (ajuste de cero) hacia la mitad de su recorri-

do, con lo cual se encenderá el piloto (11), dejándolo encendido durante unos 15 minutos a fin de que el aparato adquiera su temperatura de régimen.

4º.- Póngase el "Conmutador de Escalas" (8) en la posición "0-200" y gírese el "botón pulsador" (9) dejándolo con la flecha dirigida hacia abajo (punto rojo). Hágase girar lentamente el mando posterior (4) - hasta que la aguja del instrumento de medida quede inmóvil.

5º.- Vuélvase el "botón pulsador" (9) a su posición normal (flecha - hacia arriba), y actuando sobre el mando (7) se lleva la aguja a cero.

6º.- Póngase el "conmutador de escalas" (8) en la posición "A", corrija el cero del instrumento con el mando (7) y gírese el "botón pulsador" (9) con la flecha marcando a la izquierda (punto negro) y con el mando posterior (5) lleve la aguja hasta coincidir con la división "200" de la escala superior del instrumento. Con esto queda ajustado el aparato en todas las escalas.

7º.- Vuélvase el "botón pulsador" (9) a su posición normal (flecha hacia arriba) y compruébese si el cero ha sufrido algún desplazamiento, reajustando, si es necesario, con el mando (7).

8º.- Tanto los ajustes 4º como el 6º conviene practicarlos al principio y fin de cada serie de mediciones.

9º.- Conectar los electrodos a las bornas terminales con su polaridad adecuada (borna roja positiva). Póngase el "conmutador de escalas" (8) en la posición "1.500" y apretando el botón pulsador (9) léase la tensión de la pila en mV. en la escala inferior del instrumento.

10º.- Para mediciones con mayor sensibilidad, póngase el conmutador (8) en la posición adecuada. Los campos de medida del aparato son: 0-200; 200-400; 400-600; 600-800; 800-1000 y 1000-1200 mV. Para hallar el resultado de la lectura debe sumarse el valor leído al valor inferior de la escala en que se está midiendo.

Así por ejemplo, si el mando (8) indica la posición "200-400" y la aguja del instrumento señala la división "64" la tensión medida será:

$$200 + 64 = 264 \text{ mV.}$$

Evidentemente que si el mando (8) está en la posición "0-200" - las lecturas obtenidas dan la tensión en mV. directamente.

11º.- Dispuesto el aparato en la forma descrita en los puntos anteriores, se garantiza que las lecturas obtenidas tienen un error inferior al 1%. Caso de interesar una mayor precisión en las lecturas pueden utilizarse las "curvas de corrección" que acompaña a cada aparato.

ENTRETENIMIENTO Y CONSERVACION.-

Los distintos campos de medida se consiguen en el aparato mediante una tensión de oposición a base de una pila seca de 1,5 V. y un divisor de tensión. El consumo de éste circuito es muy pequeño y por consiguiente la duración de la pila debe ser grande. Cuando el ajuste descrito en el punto 6º no es posible, o el desajuste es muy frecuente, debe reponerse la pila. Para ello se gira la tapa (10) - (fig. 2) hacia la derecha y se tira de ella hacia fuera (enchufe a bayoneta). Empújese la pila con el dedo soltándola bruscamente, con lo que el muelle expulsor la proyectará al exterior, procediéndose a su recambio.

El aparato está protegido contra sobre tensiones accidentales en la red, o cortos por avería por el consumo, por un fusible de cartucho calibrado a 1,5 Amp. situado en la parte posterior del aparato (6) (fig. 1) y fácilmente accesible para su recambio.

Si a pesar de poner una pila nueva no se pudiera obtener el equilibrio del puente, es indicio de que alguno de los elementos del circuito no está en las debidas condiciones de funcionamiento. Para su revisión aflójense los 6 tornillos del panel, quítese la pila, los mandos posteriores y el fusible y tírese hacia sí del panel con cuidado, procediéndose por personal técnico, a revisión del estado de las válvulas, etc. Caso de avería en el circuito, se recomienda se avise al Instituto "L. Torres Quevedo", o envíese a él. Como el montaje es de tipo robusto, los elementos empleados de buena calidad y la vida de las válvulas muy larga, no hay motivo para que se produzcan averías con facilidad. No obstante se recomienda se observe la indicación relativa al tiempo encendido (15 minutos por lo menos), pues es imposible lograr el equilibrio del circuito puente hasta que no se ha logrado un régimen permanente de encendido.

- - - - -

TABLA II

TABLA I

CALCULO DEL "pH" MEDIANTE LA MEDICION DEL POTENCIAL E DE LA PILA

	Concentración	pH (25°)	pH (38°)
Ftalato ácido de potasio	0'05 molar	4'005	4'02
Bioxalato monopotásico	0'1 molar	1'480	1'495
{Acido acético	0'1 molar	4'643	4'64
{Acetato	0'1 molar		
{Fosfato monopotásico	0'025 molar}	6'855	6'835
{Fosfato disódico	0'025 molar}		
Borax	0'05 molar	9'18	9'070

10	225'6	56'1
12	254'2	56'5
14	272'9	56'9
16	281'6	57'3
18	287'3	57'7
20	293'0	58'1
22	297'7	58'5
24	301'4	58'9
25	305'8	59'1
30	312'0	60'1
37	326'0	61'5
40	334'0	62'1

TABLA III

TABLA II

ELECTRODO DE HIDRÓGENO (POLO NEGATIVO); ELECTRODO DE CALOMELANOS

SATURADO (POLO POSITIVO) (18°)

CALCULO DEL "pH" MEDIANTE LA MEDICION DEL POTENCIAL E DE LA PILA

Calomelanos saturado (+) - Hidrógeno (-)

mV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	con la fórmula $pH = \frac{E - a}{b}$									
300									1.00	1.02
310	1.08	1.05	1.07	1.09	1.10	1.12	1.14	1.16	1.17	1.19
320	1.21	1.23	1.24	1.26	1.28	1.29	1.31	1.33	1.35	1.36
330	1.38	1.40	1.42	1.43	1.45	1.47	1.49	1.50	1.52	1.54
340	1.55	1.57	1.59	1.61	1.63	1.65	1.67	1.68	1.69	1.71
350	1.73	1.74	1.76	1.78	1.80	1.81	1.83	1.85	1.87	1.88
360	1.90	1.92	1.94	1.95	1.97	1.99	2.01	2.02	2.04	2.09
370	2.07	2.09	2.11	2.13	2.14	2.16	2.18	2.20	2.21	2.23
380	2.25	2.27	2.28	2.30	2.32	2.33	2.35	2.37	2.39	2.40
390	2.42	2.44	2.46	2.47	2.49	2.51	2.52	2.54	2.56	2.58
		t°C			a			b		
400	2.59	10	2.63	2.65	225.5	2.67	2.69	2.72	2.73	2.75
410	2.77	12	2.80	2.82	254.2	2.84	2.86	2.89	2.91	2.92
420	2.94	14	2.98	2.99	252.9	3.03	3.05	3.08	3.08	3.10
430	3.11	16	3.13	3.14	251.6	3.17	3.19	3.24	3.25	3.27
440	3.29	18	3.32	3.33	250.3	3.37	3.39	3.41	3.43	3.44
450	3.46	20	3.50	3.51	249.0	3.55	3.57	3.58	3.60	3.63
460	3.63	22	3.67	3.68	247.7	3.73	3.75	3.76	3.77	3.79
470	3.81	24	3.84	3.85	246.4	3.87	3.89	3.93	3.95	3.96
480	3.98	25	4.02	4.03	245.8	4.07	4.09	4.10	4.12	4.14
490	4.15	30	4.19	4.20	242.0	4.24	4.26	4.28	4.29	4.31
		37	4.23	4.24	236.0	4.28	4.30	4.31	4.33	4.34
		40	4.27	4.28	234.0	4.32	4.34	4.35	4.37	4.38
500	4.38		4.36	4.39	4.40	4.41	4.43	4.45	4.47	4.48
510	4.50		4.54	4.55	4.57	4.59	4.60	4.62	4.64	4.66
520	4.67		4.71	4.72	4.74	4.75	4.78	4.80	4.81	4.83
530	4.85		4.88	4.90	4.91	4.93	4.95	4.97	4.99	5.00
540	5.02		5.06	5.07	5.09	5.11	5.12	5.14	5.15	5.17
550	5.19		5.23	5.25	5.26	5.28	5.30	5.32	5.33	5.35
560	5.37		5.40	5.42	5.44	5.45	5.47	5.49	5.51	5.52
570	5.54		5.58	5.59	5.61	5.63	5.64	5.66	5.68	5.70
580	5.71		5.75	5.77	5.78	5.80	5.82	5.84	5.85	5.87
590	5.89		5.92	5.94	5.95	5.97	5.99	6.01	6.03	6.04
600	6.06		6.10	6.11	6.13	6.15	6.16	6.18	6.20	6.22
610	6.23		6.27	6.29	6.30	6.32	6.34	6.36	6.37	6.39
620	6.41		6.44	6.45	6.43	6.49	6.51	6.52	6.55	6.56
630	6.58		6.62	6.63	6.65	6.67	6.68	6.70	6.72	6.74
640	6.75		6.79	6.81	6.82	6.84	6.86	6.88	6.90	6.91
650	6.93		6.96	6.98	7.00	7.01	7.03	7.05	7.07	7.09
660	7.10		7.14	7.15	7.17	7.19	7.20	7.22	7.24	7.26
670	7.27		7.31	7.33	7.34	7.36	7.38	7.40	7.41	7.43
680	7.45		7.48	7.50	7.52	7.53	7.55	7.57	7.59	7.60
690	7.62		7.66	7.67	7.69	7.71	7.72	7.74	7.76	7.78

TABLA III

(Continuación)

ELECTRODO DE HIDRÒGENO (POLO NEGATIVO): ELECTRODO DE CALOMELANOS
SATURADO (POLO POSITIVO) (18°)

mV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
300	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	1,02
310	1,03	1,05	1,07	1,09	1,10	1,12	1,14	1,16	1,17	1,19
320	1,21	1,23	1,24	1,26	1,28	1,29	1,31	1,33	1,35	1,36
330	1,38	1,40	1,42	1,43	1,45	1,47	1,49	1,50	1,52	1,54
340	1,55	1,57	1,59	1,61	1,62	1,64	1,66	1,68	1,69	1,71
350	1,73	1,74	1,76	1,78	1,80	1,81	1,83	1,85	1,87	1,88
360	1,90	1,92	1,94	1,95	1,97	1,99	2,01	2,02	2,04	2,09
370	2,07	2,09	2,11	2,13	2,14	2,16	2,18	2,20	2,21	2,23
380	2,25	2,27	2,28	2,30	2,32	2,33	2,35	2,37	2,39	2,40
390	2,42	4,44	2,46	2,47	2,49	2,51	2,53	2,54	2,56	2,58
400	2,59	2,61	2,63	2,65	2,66	2,68	2,70	2,72	2,73	2,75
410	2,77	2,79	2,80	2,82	2,84	2,85	2,87	2,89	2,91	2,92
420	2,94	2,96	2,98	2,99	3,01	3,03	3,05	3,06	3,08	3,10
430	3,11	3,13	3,15	3,17	3,18	3,20	3,22	3,24	3,25	3,27
440	3,29	3,31	3,32	3,34	3,36	3,37	3,39	3,41	3,43	3,44
450	3,46	3,48	3,50	3,51	3,53	3,55	3,56	3,58	3,60	3,62
460	3,63	3,65	3,67	3,69	3,70	3,72	3,74	3,76	3,77	3,79
470	3,81	3,82	3,84	3,86	3,88	3,89	3,91	3,93	3,95	3,96
480	3,98	4,00	4,02	4,03	4,05	4,07	4,08	4,10	4,12	4,14
490	4,15	4,17	4,19	4,21	4,22	4,24	4,26	4,28	4,29	4,31
500	4,33	4,34	4,36	4,38	4,40	4,41	4,43	4,45	4,47	4,48
510	4,50	4,52	4,54	4,55	4,57	4,59	4,60	4,62	4,64	4,66
520	4,67	4,69	4,71	4,73	4,74	4,76	4,78	4,80	4,81	4,83
530	4,85	4,86	4,88	4,90	4,91	4,93	4,95	4,97	4,99	5,00
540	5,02	5,04	5,06	5,07	5,09	5,11	5,12	5,14	5,16	5,17
550	5,19	5,21	5,23	5,25	5,26	5,28	5,30	5,32	5,33	5,35
560	5,37	5,38	5,40	5,42	5,44	5,45	5,47	5,49	5,51	5,52
570	5,54	5,56	5,58	5,59	5,61	5,63	5,64	5,66	5,68	5,70
580	5,71	5,73	5,75	5,77	5,78	5,80	5,82	5,84	5,85	5,87
590	5,89	5,90	5,92	5,94	5,96	5,97	5,99	6,01	6,03	6,04
600	6,06	6,08	6,10	6,11	6,13	6,15	6,16	6,18	6,20	6,22
610	6,23	6,25	6,27	6,29	6,30	6,32	6,34	6,36	6,37	6,39
620	6,41	6,42	6,44	6,46	6,48	6,49	6,51	6,53	6,55	6,56
630	6,58	6,60	6,62	6,63	6,65	6,67	6,68	6,70	6,72	6,74
640	6,75	6,77	6,79	6,81	6,82	6,84	6,86	6,88	6,90	6,91
650	6,93	6,94	6,96	6,98	7,00	7,01	7,03	7,05	7,07	7,08
660	7,10	7,12	7,14	7,15	7,17	7,19	7,20	7,22	7,24	7,26
670	7,27	7,29	7,31	7,33	7,34	7,36	7,38	7,40	7,41	7,43
680	7,45	7,46	7,48	7,50	7,52	7,53	7,55	7,57	7,59	7,60
690	7,62	7,64	7,66	7,67	7,69	7,71	7,72	7,74	7,76	7,78

TABLA III
(Continuación)

mV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
700	7,79	7,81	7,83	7,85	7,86	7,88	7,90	7,92	7,93	7,95
710	7,97	7,98	8,00	8,02	8,04	8,05	8,07	8,09	8,11	8,12
720	8,14	8,16	8,18	8,19	8,21	8,23	8,24	8,26	8,28	8,30
730	8,31	8,33	8,35	8,37	8,38	8,40	8,42	8,44	8,45	8,47
740	8,49	8,50	8,52	8,54	8,56	8,57	8,59	8,61	8,63	8,64
750	8,66	8,68	8,69	8,71	8,73	8,75	8,76	8,78	8,80	8,82
760	8,83	8,85	8,87	8,89	8,90	8,92	8,94	8,95	8,97	8,99
770	9,01	9,02	9,04	9,06	9,08	9,09	9,11	9,13	9,15	9,16
780	9,18	9,20	9,21	9,23	9,25	9,27	9,28	9,30	9,32	9,34
790	9,35	9,37	9,39	9,41	9,42	9,44	9,46	9,47	9,49	9,51
800	9,53	9,54	9,56	9,58	9,60	9,61	9,63	9,65	9,67	9,68
810	9,70	9,72	9,74	9,75	9,77	9,79	9,80	9,82	9,84	9,85
820	9,87	9,89	9,91	9,92	9,94	9,96	9,98	9,99	10,01	10,03
830	10,04	10,06	10,08	10,10	10,12	10,13	10,15	10,17	10,18	10,20
840	10,22	10,24	10,25	10,27	10,29	10,31	10,32	10,34	10,36	10,37
850	10,39	10,41	10,43	10,45	10,46	10,48	10,50	10,52	10,53	10,55
860	10,57	10,58	10,60	10,62	10,64	10,65	10,67	10,69	10,71	10,72
870	10,74	10,76	10,78	10,80	10,81	10,83	10,85	10,86	10,88	10,90
880	10,91	10,93	10,95	10,97	10,98	11,00	11,02	11,04	11,06	11,07
890	11,09	11,11	11,13	11,15	11,16	11,18	11,20	11,21	11,23	11,25
900	11,26	11,28	11,30	11,32	11,33	11,35	11,37	11,39	11,41	11,43
910	11,44	11,46	11,47	11,49	11,51	11,52	11,54	11,56	11,57	11,59
920	11,61	11,63	11,64	11,66	11,68	11,70	11,71	11,73	11,75	11,76
930	11,78	11,80	11,81	11,83	11,85	11,86	11,88	11,90	11,92	11,94
940	11,95	11,97	11,99	12,00	12,02	12,04	12,06	12,07	12,09	12,11
950	12,12	12,14	12,16	12,18	12,19	12,21	12,23	12,25	12,26	12,28
960	12,30	12,31	12,33	12,35	12,36	12,38	12,40	12,42	12,44	12,45
970	12,47	12,49	12,50	12,52	12,54	12,55	12,57	12,59	12,61	12,62
980	12,64	12,66	12,68	12,70	12,71	12,73	12,75	12,76	12,78	12,80
990	12,81	12,83	12,85	12,86	12,88	12,90	12,92	12,94	12,95	12,97

TABLA V

TABLA IV

ELECTRODO DE QUINHIDRONA (POLO POSITIVO); ELECTRODO DE CALOMELANOS

CALCULO DE "pH" A PARTIR DEL POTENCIAL E DE LA PILA

Calomelanos saturado - Quinhidrona

mediante la fórmula $pH = m \pm \frac{E}{b}$

mV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
390	1,11	1,09	1,08	1,06	1,04	1,02	1,01	0,99	0,98	0,95
380	1,23	1,27	1,25	1,23	1,22	1,20	1,18	1,16	1,15	1,13
370	1,46	1,44	1,42	1,41	1,39	1,37	1,35	1,34	1,32	1,30
360	1,63	1,61	1,59	1,57	1,55	1,53	1,51	1,49	1,48	1,46
350	1,61	1,70	1,77	1,75	1,73	1,72	1,70	1,68	1,67	1,65
340	1,93	1,91	1,89	1,87	1,85	1,83	1,81	1,79	1,78	1,76
330	2,15	2,13	2,12	2,10	2,08	2,06	2,05	2,03	2,01	2,00
320	2,32	2,31	2,30	2,29	2,28	2,27	2,26	2,25	2,24	2,23
310	2,50	2,48	2,46	2,45	2,44	2,43	2,42	2,41	2,40	2,39
300	2,67	2,65	2,64	2,62	2,61	2,60	2,59	2,58	2,57	2,56
290	2,84	2,83	2,81	2,79	2,78	2,77	2,76	2,75	2,74	2,73
280	3,02	3,00	2,98	2,97	2,96	2,95	2,94	2,93	2,92	2,91
270	3,19	3,17	3,16	3,14	3,13	3,12	3,11	3,10	3,09	3,08
260	3,36	3,35	3,33	3,31	3,30	3,29	3,28	3,27	3,26	3,25
250	3,54	3,52	3,50	3,49	3,48	3,47	3,46	3,45	3,44	3,43
240	3,71	3,69	3,68	3,66	3,65	3,64	3,63	3,62	3,61	3,60
230	3,89	3,87	3,85	3,83	3,82	3,81	3,80	3,79	3,78	3,77
220	4,06	4,04	4,02	4,01	4,00	3,99	3,98	3,97	3,96	3,95
210	4,23	4,21	4,20	4,18	4,17	4,16	4,15	4,14	4,13	4,12
200	4,40	4,38	4,37	4,35	4,34	4,33	4,32	4,31	4,30	4,29
190	4,58	4,56	4,54	4,53	4,51	4,49	4,47	4,46	4,45	4,44
180	4,75	4,73	4,72	4,70	4,69	4,68	4,67	4,66	4,65	4,64
170	4,92	4,90	4,88	4,87	4,86	4,85	4,84	4,83	4,82	4,81
160	5,10	5,08	5,06	5,05	5,03	5,01	4,99	4,98	4,96	4,94
150	5,27	5,25	5,24	5,22	5,20	5,18	5,17	5,15	5,13	5,11
140	5,44	5,43	5,41	5,39	5,37	5,36	5,34	5,32	5,30	5,29
130	5,62	5,60	5,58	5,56	5,55	5,53	5,51	5,50	5,48	5,46
120	5,79	5,77	5,76	5,74	5,72	5,70	5,69	5,67	5,65	5,63
110	5,96	5,95	5,93	5,91	5,89	5,88	5,86	5,84	5,82	5,81
100	6,14	6,12	6,10	6,08	6,07	6,05	6,03	6,02	6,00	5,98
90	6,31	6,29	6,28	6,26	6,24	6,22	6,21	6,19	6,17	6,15
80	6,48	6,47	6,45	6,43	6,41	6,40	6,38	6,36	6,34	6,33
70	6,66	6,64	6,62	6,60	6,59	6,57	6,55	6,54	6,52	6,50
60	6,83	6,81	6,80	6,78	6,76	6,74	6,73	6,71	6,69	6,67
50	7,00	6,99	6,97	6,95	6,93	6,92	6,90	6,88	6,86	6,85
40	7,18	7,16	7,14	7,12	7,11	7,09	7,07	7,06	7,04	7,02
30	7,35	7,33	7,32	7,30	7,28	7,26	7,25	7,23	7,21	7,19
20	7,52	7,51	7,49	7,47	7,45	7,44	7,42	7,40	7,38	7,37
10	7,70	7,68	7,66	7,64	7,63	7,61	7,59	7,58	7,56	7,54
0	7,87	7,85	7,84	7,82	7,80	7,78	7,77	7,75	7,73	7,71

Si el electrodo de quinhidrona es positivo, réstese, si es negativo, súmese.

TABLA V

ELECTRODO DE QUINHIDRONA (POLO POSITIVO): ELECTRODO DE CALOMELANOS
SATURADO (POLO NEGATIVO) (18°)

mV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
390	1,11	1,09	1,08	1,06	1,04	1,02	1,01	0,99	0,98	0,95
380	1,28	1,27	1,25	1,23	1,22	1,20	1,18	1,16	1,15	1,13
370	1,46	1,44	1,42	1,41	1,39	1,37	1,35	1,34	1,32	1,30
360	1,63	1,61	1,60	1,58	1,56	1,55	1,53	1,51	1,49	1,48
350	1,81	1,79	1,77	1,75	1,74	1,72	1,70	1,68	1,67	1,65
340	1,98	1,96	1,94	1,93	1,91	1,89	1,87	1,86	1,84	1,82
330	2,15	2,13	2,12	2,10	2,08	2,06	2,05	2,03	2,01	2,00
320	2,32	2,31	2,30	2,29	2,25	2,24	2,22	2,20	2,19	2,17
310	2,50	2,48	2,46	2,45	2,43	2,41	2,39	2,38	2,36	2,34
300	2,67	2,65	2,64	2,62	2,60	2,58	2,57	2,55	2,53	2,51
290	2,84	2,83	2,81	2,79	2,77	2,76	2,74	2,72	2,71	2,69
280	3,02	3,00	2,98	2,97	2,95	2,93	2,91	2,90	2,88	2,86
270	3,19	3,17	3,16	3,14	3,12	3,10	3,09	3,07	3,05	3,03
260	3,36	3,35	3,33	3,31	3,29	3,28	3,26	3,24	3,23	3,21
250	3,54	3,52	3,50	3,49	3,47	3,45	3,43	3,42	3,40	3,38
240	3,71	3,69	3,68	3,66	3,64	3,62	3,61	3,59	3,57	3,55
230	3,88	3,87	3,85	3,83	3,81	3,80	3,78	3,76	3,75	3,73
220	4,06	4,04	4,02	4,01	3,99	3,97	3,95	3,94	3,92	3,90
210	4,23	4,21	4,20	4,18	4,16	4,14	4,13	4,11	4,09	4,07
200	4,40	4,39	4,37	4,35	4,33	4,32	4,30	4,28	4,27	4,25
190	4,58	4,56	4,54	4,53	4,51	4,49	4,47	4,46	4,44	4,42
180	4,75	4,73	4,72	4,70	4,68	4,66	4,65	4,63	4,61	4,59
170	4,92	4,91	4,89	4,87	4,85	4,84	4,82	4,80	4,78	4,77
160	5,10	5,08	5,06	5,04	5,03	5,01	4,99	4,98	4,96	4,94
150	5,27	5,25	5,24	5,22	5,20	5,18	5,17	5,15	5,13	5,11
140	5,44	5,43	5,41	5,39	5,37	5,36	5,34	5,32	5,30	5,29
130	5,62	5,60	5,58	5,56	5,55	5,53	5,51	5,50	5,48	5,46
120	5,79	5,77	5,76	5,74	5,72	5,70	5,69	5,67	5,65	5,63
110	5,96	5,95	5,93	5,91	5,89	5,88	5,86	5,84	5,82	5,81
100	6,14	6,12	6,10	6,08	6,07	6,05	6,03	6,02	6,00	5,98
90	6,31	6,29	6,28	6,26	6,24	6,22	6,21	6,19	6,17	6,15
80	6,48	6,47	6,45	6,43	6,41	6,40	6,38	6,36	6,34	6,33
70	6,66	6,64	6,62	6,60	6,59	6,57	6,55	6,54	6,52	6,50
60	6,83	6,81	6,80	6,78	6,76	6,74	6,73	6,71	6,69	6,67
50	7,00	6,99	6,97	6,95	6,93	6,92	6,90	6,88	6,86	6,85
40	7,18	7,16	7,14	7,12	7,11	7,09	7,07	7,06	7,04	7,02
30	7,35	7,33	7,32	7,30	7,28	7,26	7,25	7,23	7,21	7,19
20	7,52	7,51	7,49	7,47	7,45	7,44	7,42	7,40	7,38	7,37
10	7,70	7,78	7,76	7,74	7,73	7,71	7,69	7,68	7,66	7,64
0	7,87	7,85	7,84	7,82	7,80	7,78	7,77	7,75	7,73	7,71

TABLA V
(Continuación)

Valores de 0.0001933 T y sus inversos

mV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	7,87	7,89	7,90	7,92	7,94	7,96	7,97	7,99	8,01	8,03
10	8,04	8,06	8,08	8,10	8,11	8,13	8,15	8,17	8,18	8,20
20	8,21	8,23	8,25	8,27	8,29	8,30	8,32	8,34	8,36	8,37
30	8,39	8,41	8,42	8,44	8,46	8,48	8,49	8,51	8,53	8,55
40	8,56	8,58	8,60	8,62	8,63	8,65	8,67	8,68	8,70	8,72
50	8,74	8,75	8,77	8,79	8,81	8,82	8,84	8,86	8,87	8,89
60	8,91	8,93	8,94	8,96	8,98	-	-	-	-	-

20 0,0581 17,81
 21 0,0583 17,15
 22 0,0585 17,09
 23 0,0587 17,04
 24 0,0589 16,98
 25 0,0591 16,92
 26 0,0593 16,87
 27 0,0595 16,81
 28 0,0597 16,75
 29 0,0599 16,70
 30 0,0601 16,64

TABLA VII

TABLA VI

CORRECCION SALINA

Valores de 0,0001983 T y sus inversos

pH leído	Concentración molar de H_2O	
t°C	0,0001983 T	0,0001983 T
15	0,0571	17,51
16	0,0573	17,45
17	0,0575	17,39
18	0,0577	17,33
19	0,0579	17,27
20	0,0581	17,21
21	0,0583	17,15
22	0,0585	17,09
23	0,0587	17,04
24	0,0589	16,98
25	0,0591	16,92
26	0,0593	16,87
27	0,0595	16,81
28	0,0597	16,75
29	0,0599	16,70
30	0,0601	16,64

TABLA VIICORRECCION SALINA

pH leído	Concentración molar de Na ⁺			
	0,1 N	1 N	4 N	
9	0	0	0,11	valores a sumar al pH leído.
10	0,06	0,23	0,53	
11	0,24	1,05		
11,8	0,56			

TABLA VIII--SISTEMAS DE ELECTRODOS

<u>Reacción</u>	<u>Electrodos</u>
Acido-base	Vidrio-calomelanos
Acidos bastantes fuertes	Quinhidrona-calomelanos
Oxidación-reducción	Platino-volfranio
Oxidación-reducción inorgánica	Platino-volfranio
" " orgánica	Platino-niquel
Ion plata	Plata-calomelanos
Iones halógeno	Plata-calomelanos
Ion sulfato	Carbón-volfranio
Acido-base (no acuosa)	Vidrio-calomelanos
Cinc y metales análogos	Ferrocianuro potásico-volfranio
Iodometrias	Platino-volfranio
Precipitación de metales pesados.	Metal-Calomelanos.

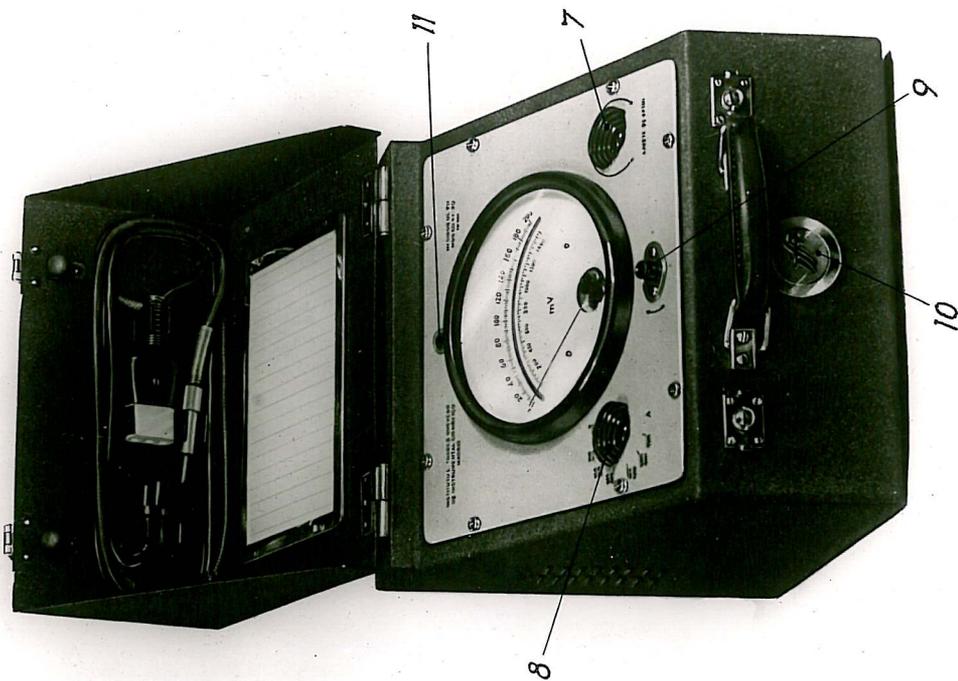


Fig. 2



Fig. 1