



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Método de las tangentes para la determinación del punto final en valoraciones potenciométricas

Apellidos, nombre	Muñoz Portero, María José (mjmunoz@iqn.upv.es)
Departamento	Ingeniería Química y Nuclear
Centro	Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales



1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a aprender cómo se realiza la **determinación del punto final en valoraciones potenciométricas mediante el método de las tangentes**. Todo ello lo veremos a través de un ejemplo práctico para facilitar el aprendizaje de los conceptos básicos descritos en el presente documento.

2 Objetivos

Una vez que el alumno se lea con detenimiento este documento, será capaz de:

- Determinar el punto final en una valoración potenciométrica mediante el método de las tangentes.

3 Introducción

Las **valoraciones** son ampliamente utilizadas en química analítica para la determinación de ácidos, bases, oxidantes, reductores, iones metálicos y muchas más especies. Las valoraciones o titulaciones se basan en la determinación de la cantidad de un reactivo de concentración conocida necesaria para reaccionar por completo con el analito. La reacción tiene una estequiometría conocida y reproducible [1-4]. El **punto de equivalencia** de una valoración es un punto teórico que se alcanza cuando la cantidad de valorante añadido es químicamente equivalente a la cantidad de analito en la muestra. Resulta imposible determinar experimentalmente el punto de equivalencia de una valoración. En su lugar, únicamente se puede estimar su posición al observar el cambio físico relacionado con la condición de equivalencia. Este cambio se llama **punto final** de la valoración. En todas las valoraciones el punto final se detecta por el cambio de color de un indicador químico o un cambio en la respuesta de un instrumento, como por ejemplo, un pHmetro.

Una **valoración potenciométrica** es una valoración basada en medidas de potencial de un electrodo indicador adecuado en función del volumen del valorante. Las valoraciones potenciométricas proporcionan resultados más fiables que cuando se usan indicadores químicos. Resultan particularmente útiles en el caso de disoluciones coloreadas o turbias, y para detectar la presencia de especies insospechadas. Tienen el inconveniente de ser menos rápidas que las que utilizan indicadores. Por otra parte son fácilmente automatizadas [1].

Para llevar a cabo una valoración potenciométrica en el laboratorio tienes que conectar un electrodo indicador y un electrodo de referencia a un pHmetro típico de laboratorio formando así una **celda para medidas potenciométricas**. Hoy en día es habitual utilizar sondas combinadas de electrodo indicador y electrodo de referencia. A continuación tienes que medir y representar el potencial de celda (en unidades de milivoltios o pH, según convenga) después de cada adición de reactivo valorante. En el caso de las valoraciones potenciométricas de **precipitación, formación de complejos y oxidación/reducción** medirás el potencial de celda en unidades de milivoltios, mientras que en el caso de las valoraciones potenciométricas **ácido-base** medirás el pH. Al principio, el valorante tienes que añadirlo en incrementos grandes, y luego en incrementos cada vez menores a



medida que se acerca el punto final (como indican los mayores cambios de la respuesta por unidad de volumen).

Se pueden usar varios procedimientos para determinar el punto final de una valoración potenciométrica. Los más utilizados son el **método de las tangentes** y el **método de la primera derivada**. En este documento vamos a ver el **método de las tangentes**.

4 Desarrollo

Ahora vamos a ver como se determina el punto final de una valoración potenciométrica mediante el **método de las tangentes**. Como ejemplo vamos a determinar el punto final de una **valoración potenciométrica ácido-base** como es la valoración de 10 ml de hidróxido sódico (NaOH) con ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N (F = 1,035) como valorante.

Para llevar a cabo la valoración en el laboratorio se conecta un electrodo combinado de pH a un pHmetro. Se toman 10 ml de NaOH con una pipeta y se diluyen hasta 100 ml con agua destilada (con este volumen nos aseguramos que el electrodo combinado de pH estará sumergido en la disolución). Se introduce la disolución en un vaso de precipitados. Se llena la bureta con HCl 0,1 N (F = 1,035). Se introduce el electrodo combinado de pH en el interior del vaso de precipitados. Se pone la disolución en agitación con ayuda de un agitador magnético. Se anota el pH inicial de la disolución (V = 0 ml) y se realiza la valoración midiendo el pH después de cada adición de valorante. Al inicio de la valoración, el valorante se añade en intervalos de 1 ml y luego en incrementos más pequeños cuando estemos cerca del punto final. En la Tabla 1 puedes observar los datos experimentales obtenidos en el laboratorio al realizar la valoración. En este caso el pH disminuye a medida que se adiciona el valorante.

V _{HCl} (ml)	pH
0,0	12,39
1,0	12,36
2,0	12,30
3,0	12,24
4,0	12,16
5,0	12,07
6,0	11,95
7,0	11,80

Tabla 1. Datos de la valoración potenciométrica ácido-base de 10 ml de NaOH con HCl 0,1 N (F = 1,035) como valorante.



V_{HCl} (ml)	pH
7,5	11,69
8,0	11,56
8,5	11,38
8,8	11,19
9,0	11,04
9,2	10,70
9,3	10,53
9,4	10,31
9,5	10,01
9,6	9,61
9,7	8,64
9,8	6,83
9,9	5,81
10,0	4,07
10,1	3,61
10,2	3,32
10,3	3,16
10,7	2,81
10,9	2,68
11,5	2,46
12,0	2,33
13,0	2,16
14,0	2,04
15,0	1,95
16,0	1,80

Tabla 1. Datos de la valoración potenciométrica ácido-base de 10 ml de NaOH con HCl 0,1 N ($F = 1,035$) como valorante (continuación).



Una vez obtenidos los datos de la valoración en el laboratorio, el siguiente paso es representar el pH en función del volumen de valorante, tal como puedes observar en la Figura 1. Se obtiene una gráfica en forma de **curva sigmoidea**. El punto final se estima en el punto medio del tramo de bajada rápida de la curva.

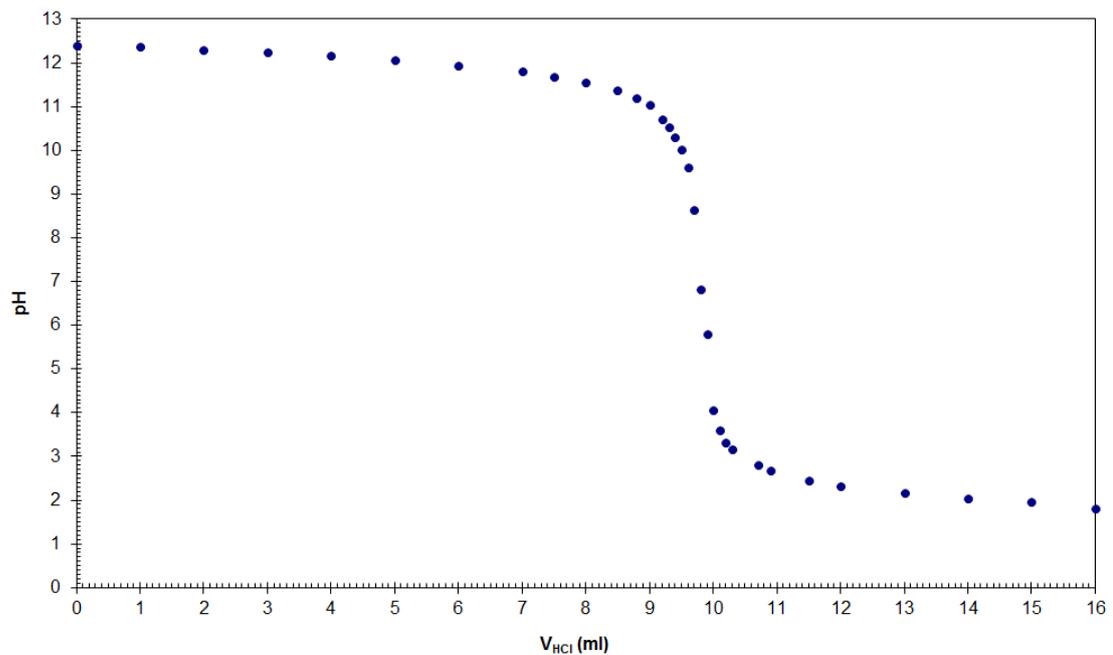


Figura 1. Curva de valoración potenciométrica ácido-base correspondiente a la valoración de 10 ml NaOH con HCl 0,1 N ($F = 1,035$) como valorante.

Ahora vamos a determinar gráficamente el punto final de la valoración aplicando el **método de las tangentes**. Para ello vamos a seguir los siguientes pasos, como puedes observar en la Figura 2:

Paso 1: Se trazan las tangentes a los dos tramos rectos de la curva de valoración y se obtienen las líneas **1** (tramo superior) y **2** (tramo inferior).

Paso 2: Se traza la recta tangente a la curva por el punto de inflexión, línea **3**. Se obtienen los puntos de corte **A** con la línea **1** y **B** con la línea **2**.

Paso 3: Desde los puntos **A** y **B** se trazan líneas paralelas al **eje de ordenadas** (eje de pH), obteniéndose las líneas **4** (pasa por el punto **A**) y **5** (pasa por el punto **B**). Se obtiene el punto de corte **C** entre las líneas **2** y **4** y el punto de corte **D** entre las líneas **1** y **5**.

Paso 4: Se traza una recta que una los puntos **C** y **D**, línea **6**. Esta recta corta con la línea **3** en el punto **E**, que corresponde al punto final de la valoración.

Paso 5: En el **eje de abscisas** (eje de V_{HCl}) se lee el volumen de HCl necesario para alcanzar el punto final de la valoración.

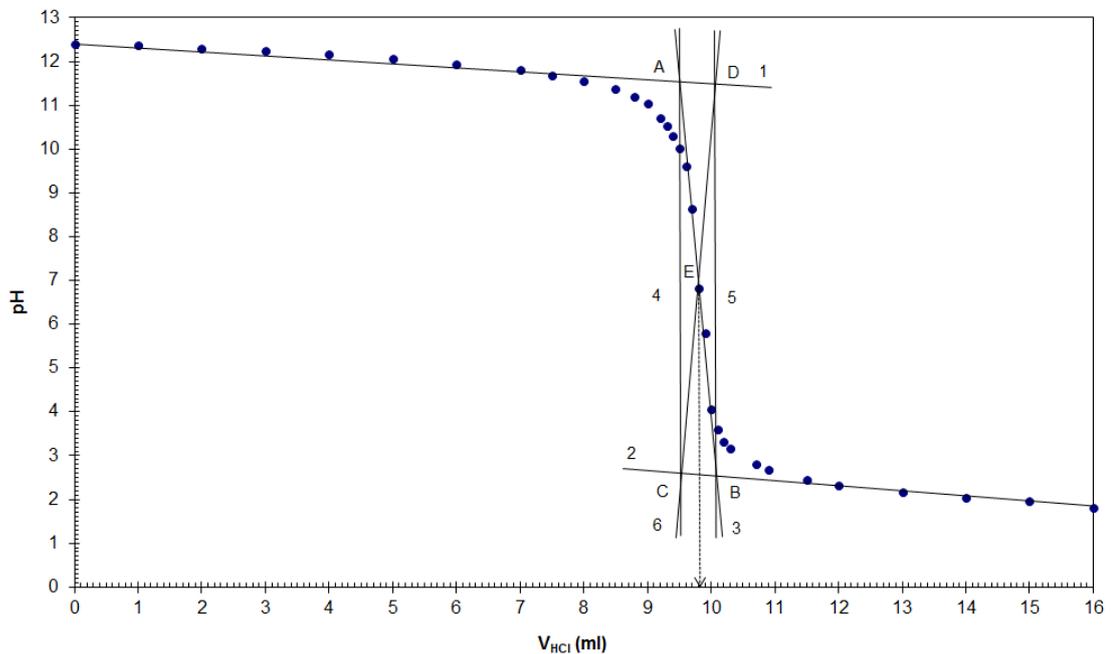


Figura 2. Aplicación del método de las tangentes para la determinación del punto final en la valoración potenciométrica ácido-base de 10 ml NaOH con HCl 0,1 N ($F = 1,035$) como valorante.

A partir de la gráfica mostrada en la Figura 2 puedes observar que el volumen de HCl en el punto final de la valoración es 9,8 ml. Con este dato puedes calcular la normalidad del NaOH (N_{NaOH}), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}}$$

Ecuación 1. Cálculo de la normalidad del NaOH a partir de la valoración potenciométrica ácido-base utilizando HCl como valorante.

donde V_{NaOH} es el volumen de NaOH valorado (10 ml), V_{HCl} es el volumen de HCl en el punto final de la valoración (9,8 ml) y N_{HCl} es la normalidad del HCl utilizado como valorante ($0,1 \cdot 1,035 = 0,1035$ N). Sustituyendo los valores en la ecuación 1 se obtiene una normalidad del NaOH de 0,1014 N.

5 Cierre

A lo largo de este documento hemos aprendido cómo se determina el volumen del punto final en una valoración potenciométrica mediante el método de las tangentes, poniendo como ejemplo práctico el caso de la valoración potenciométrica ácido-base de NaOH utilizando HCl como valorante. Para comprobar que realmente has aprendido el método de las tangentes es el momento de que te pongas manos a la obra e intentes determinar el volumen del punto final en una valoración potenciométrica.



6 Bibliografía

[1] West, D.M.; Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R.: "Fundamentos de química analítica, octava edición", Ed. Thomson, 2005.

[2] Harris, D.C.: "Análisis químico cuantitativo, tercera edición", Ed. Reverté, 2010.

[3] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.: "Principios de análisis instrumental, quinta edición", Ed. McGraw-Hill/Interamericana de España, D.L., 2010.

[4] Rubinson, J.F.; Rubinson, K.A.: "Química analítica contemporánea", Ed. Prentice Hall Hispanoamericana: Pearson Educación, 2000.