



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Método de la primera derivada 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 la primera derivada**. 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 la primera derivada.

3 Introducción

Las **valoraciones** son un grupo de métodos analíticos que se basan en la medida de la cantidad de un reactivo de concentración conocida, llamado reactivo patrón, necesario para reaccionar de manera completa con el analito en la muestra. 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 reactivo patrón añadido equivale exactamente a la del analito. 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.

Es muy común agregar **indicadores** a la disolución del analito para producir un cambio físico observable (punto final) en el punto de equivalencia o cerca de él. Entre los cambios típicos de indicadores se incluyen la aparición o desaparición de un color, cambio de color, o aparición o desaparición de turbidez.

En otros casos se utilizan **instrumentos** para detectar el punto final. Los instrumentos responden a propiedades de la disolución que se modifican de una manera característica durante la valoración. Los colorímetros, turbidímetros, monitores de temperatura, refractómetros, voltímetros y medidores de corriente y de conductividad son algunos de estos instrumentos.

Una **valoración potenciométrica** consiste en medir el potencial de un electrodo indicador apropiado en función del volumen de valorante. Las valoraciones potenciométricas aportan datos más fiables que los obtenidos en las valoraciones que usan indicadores químicos, además de ser especialmente útiles para disoluciones coloreadas o turbias y para detectar la presencia de especies insospechadas. Las valoraciones potenciométricas se han automatizado de diversas formas, y se venden comercialmente valoradores de diversos fabricantes. Sin embargo, las valoraciones potenciométricas manuales tienen la desventaja de requerir más tiempo que las de indicadores [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. El valorante se agrega en grandes incrementos durante la fase inicial de la valoración, incrementos que son cada vez menores conforme se acerca el punto final (según lo indican los cambios de mayor cuantía en 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 la primera derivada**.

4 Desarrollo

Ahora vamos a ver como se determina el punto final de una valoración potenciométrica mediante el **método de la primera derivada**. Como ejemplo vamos a determinar el punto final de una **valoración potenciométrica de precipitación** como es el caso de la valoración de los cloruros presentes en una muestra problema de suero fisiológico utilizando nitrato de plata (AgNO_3) como valorante, denominado **método de Mohr**. Para ello se toman 2 ml de suero fisiológico y se valoran los cloruros presentes en la muestra con AgNO_3 0,02 N ($F = 0,943$).

Para llevar a cabo la valoración en el laboratorio se conecta un electrodo combinado de plata a un pHmetro típico de laboratorio, el cual permite medir en escala de milivoltios. Se toman 2 ml de suero fisiológico con una pipeta y se diluyen hasta 100 ml con agua destilada (con este volumen nos aseguramos que el electrodo combinado de plata estará sumergido en la disolución). Se introduce la disolución en un vaso de precipitados. Se llena la bureta con AgNO_3 0,02 N ($F = 0,943$). Se introduce el electrodo combinado de plata en el interior del vaso de precipitados. Se pone la disolución en agitación con ayuda de un agitador magnético. Se anota el potencial inicial de la disolución ($V = 0$ ml) y se realiza la valoración midiendo el potencial 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 potencial aumenta a medida que se adiciona el valorante.



V_{AgNO_3} (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$
0,0	72	
1,0	74	2,0
2,0	76	2,0
3,0	78	2,0
4,0	80	2,0
5,0	82	2,0
6,0	84	2,0
7,0	86	2,0
8,0	88	2,0
9,0	90	2,0
10,0	92	2,0
10,5	93	2,0
11,0	94	2,0
11,5	96	4,0
12,0	98	4,0
12,5	100	4,0
13,0	103	6,0
13,5	108	10,0
14,0	114	12,0
14,5	122	16,0
15,0	132	20,0
15,5	154	44,0
16,0	202	96,0
16,6	242	66,7
17,0	252	25,0
17,5	260	16,0
18,0	266	12,0
18,6	272	10,0
19,0	275	7,5
19,5	278	6,0
20,0	280	4,0
21,0	283	3,0
22,0	285	2,0
23,0	287	2,0
24,0	289	2,0
25,0	291	2,0

Tabla 1. Datos de la valoración potenciométrica de precipitación de los cloruros presentes en 2 ml de suero fisiológico con AgNO_3 0,02 N ($F = 0,943$) como valorante.



Si se representa el potencial (E) 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 subida rápida de la curva.

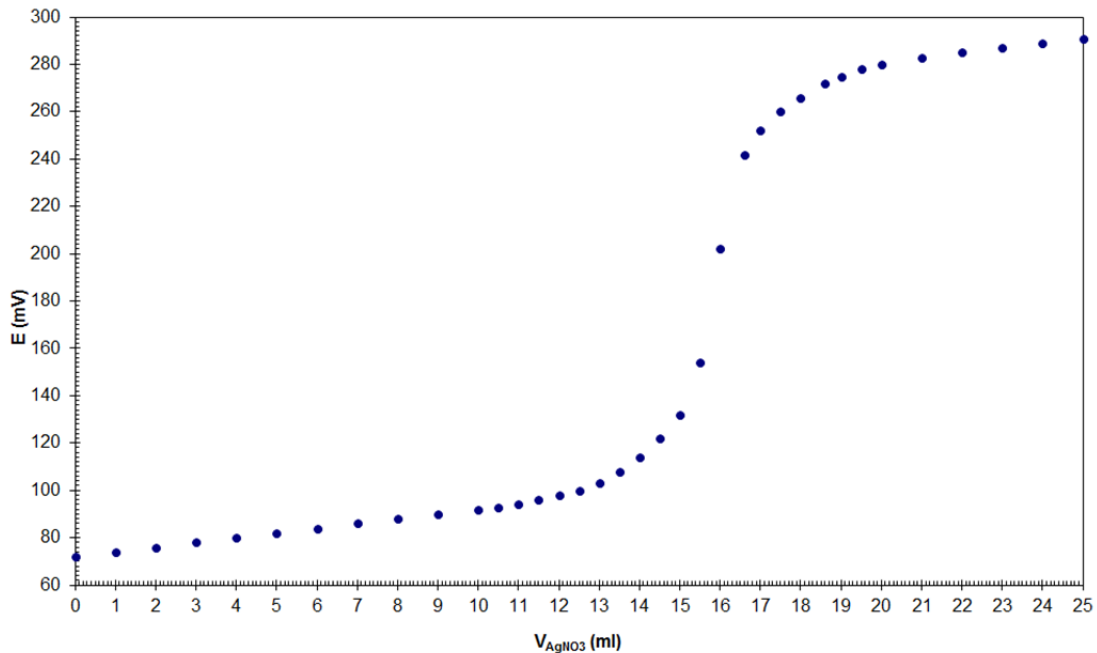


Figura 1. Curva de valoración potenciométrica de precipitación de los cloruros presentes en 2 ml de suero fisiológico con AgNO_3 0,02 N ($F = 0,943$) como valorante.

Una vez obtenidos los datos de la valoración en el laboratorio, lo primero que tenemos que hacer para aplicar el **método de la primera derivada** es calcular el cambio de potencial por unidad de volumen de valorante, es decir, $\Delta E/\Delta V$, como se indica en la columna 3 de la Tabla 1. A modo de ejemplo vamos a calcular el valor de $\Delta E/\Delta V$ con los datos experimentales que aparecen en las dos primeras filas de la Tabla 1, tal como se indica en la ecuación 1:

$$\Delta E/\Delta V = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} = \frac{74 - 72}{1 - 0} = 2$$

Ecuación 1. Cálculo del cambio de potencial por unidad de volumen de valorante ($\Delta E/\Delta V$).

En este caso resulta un valor de $\Delta E/\Delta V$ de 2, asignando este valor al volumen de valorante situado en la segunda fila de la Tabla 1, es decir, para el volumen de 1 ml. Para el volumen de valorante 0 ml situado en la primera fila de la tabla no hay valor de $\Delta E/\Delta V$. Esto es **importante** que lo tengas en cuenta. El resto de valores de $\Delta E/\Delta V$ se calculan de manera análoga emparejando los datos experimentales, tal como se muestra en la Tabla 1.



Una vez calculados los valores de $\Delta E/\Delta V$ a partir de los datos experimentales, el siguiente paso es representar $\Delta E/\Delta V$ en función del volumen de valorante. Se obtiene una **curva con un máximo** que corresponde al punto de inflexión, tal como puedes observar en la Figura 2.

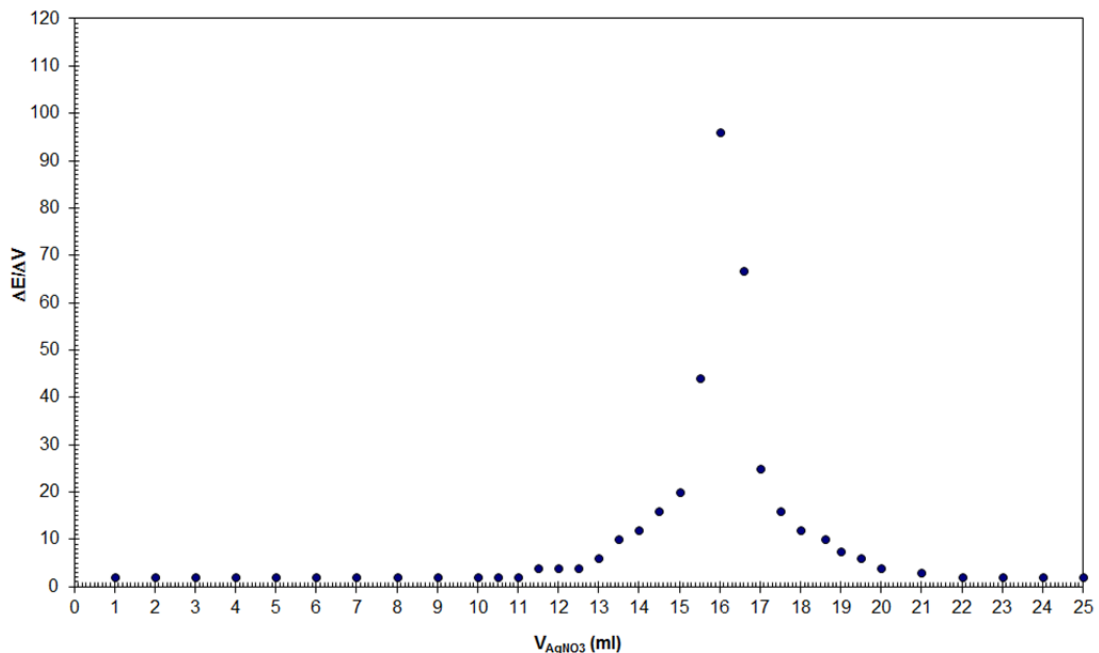


Figura 2. Curva de la primera derivada para la valoración potenciométrica de precipitación de los cloruros presentes en 2 ml de suero fisiológico con $AgNO_3$ 0,02 N ($F = 0,943$) como valorante.

Ahora vamos a determinar gráficamente el punto final de la valoración aplicando el **método de la primera derivada**. Para ello vamos a seguir los siguientes pasos, como puedes observar en la Figura 3:

Paso 1: Se unen con una línea los puntos experimentales en los dos tramos de la curva de la primera derivada, obteniéndose las líneas continuas **1** (tramo de la izquierda) y **2** (tramo de la derecha).

Paso 2: Se prolongan mediante líneas discontinuas las líneas **1** y **2** hacia arriba hasta que se corten entre ellas, de forma que el punto de corte quede simétrico a los dos tramos de la curva de la primera derivada. Se obtiene el punto de corte **A**, que corresponde al punto final de la valoración.

Paso 3: En el **eje de abscisas** (eje de V_{AgNO_3}) se lee el volumen de $AgNO_3$ necesario para alcanzar el punto final de la valoración.

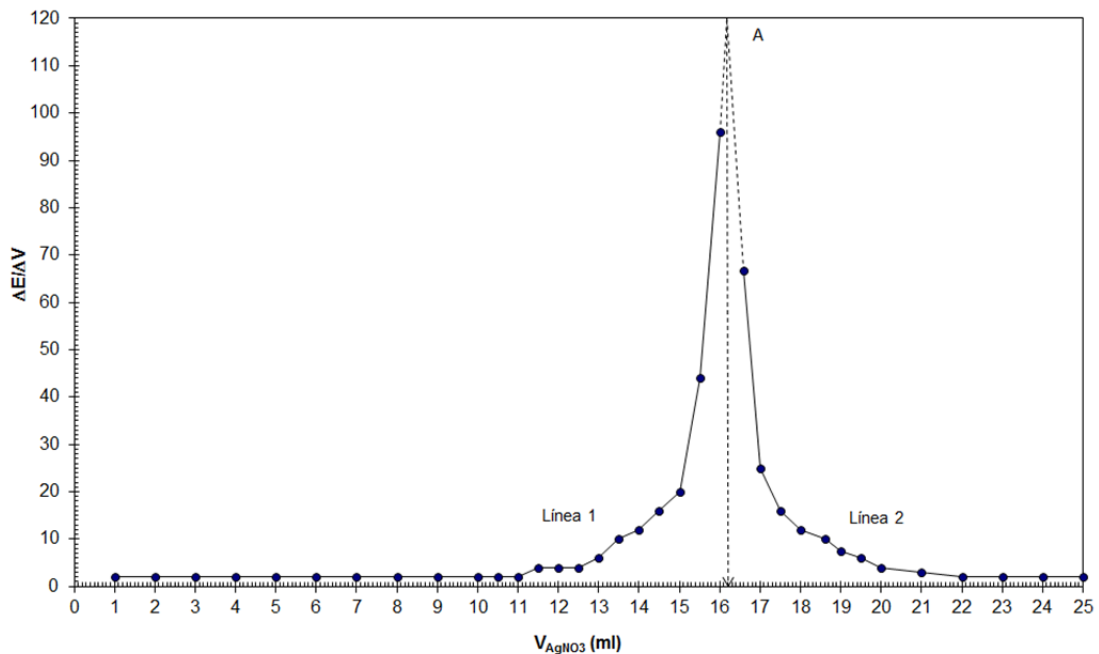


Figura 3. Aplicación del método de la primera derivada para la determinación del punto final en la valoración potenciométrica de precipitación de los cloruros presentes en 2 ml de suero fisiológico con AgNO_3 0,02 N ($F = 0,943$) como valorante.

A partir de la gráfica mostrada en la Figura 3 puedes observar que el volumen de AgNO_3 en el punto final de la valoración es 16,2 ml. Con este dato puedes calcular la normalidad de los cloruros en el suero fisiológico (N_{Cl^-}), de acuerdo con la ecuación 2:

$$V_{\text{Cl}^-} N_{\text{Cl}^-} = V_{\text{AgNO}_3} N_{\text{AgNO}_3}$$

Ecuación 2. Cálculo de la normalidad de los cloruros en el suero fisiológico a partir de la valoración potenciométrica de precipitación utilizando AgNO_3 como valorante.

donde V_{Cl^-} es el volumen de muestra de suero fisiológico valorado (2 ml), V_{AgNO_3} es el volumen de AgNO_3 en el punto final de la valoración (16,2 ml) y N_{AgNO_3} es la normalidad del AgNO_3 utilizado como valorante ($0,02 \cdot 0,943 = 0,01886$ N). Sustituyendo los valores en la ecuación 2 se obtiene una normalidad de los cloruros en el suero fisiológico de 0,1528 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 la primera derivada, poniendo como ejemplo práctico el caso de la valoración potenciométrica de precipitación de los cloruros presentes en una muestra de suero fisiológico utilizando AgNO_3 como valorante (método de Mohr). Para comprobar que realmente has aprendido el método de la primera derivada 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.