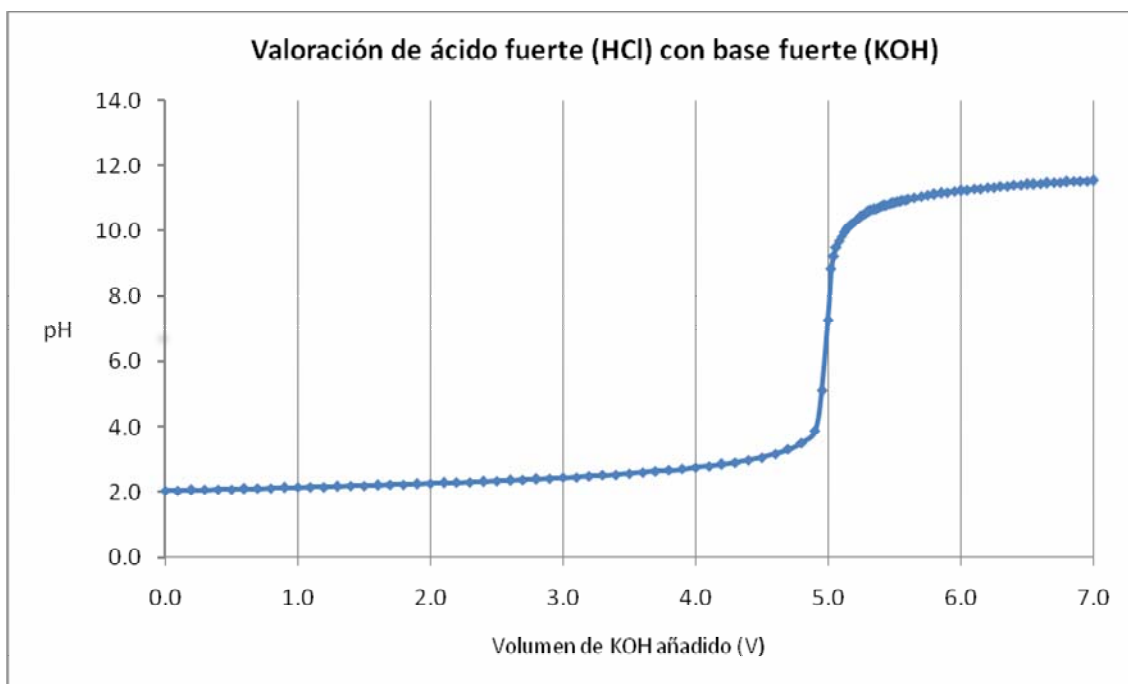


VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS ÁCIDO-BASE

Antonio Matilla Hernández, Depto. de Química Inorgánica

Tradicionalmente se han utilizado los indicadores para determinar el punto de equivalencia en una valoración ácido-base. Sin embargo, teniendo en cuenta la sensibilidad del ojo humano, en el mejor de los casos cuando el color del indicador en la forma ácida es muy diferente al de la forma básica, se necesita al menos dos unidades de pH para apreciar el cambio de coloración de la disolución.

En la actualidad el avance tecnológico y el abaratamiento de los precios ha permitido que los alumnos puedan utilizar potenciómetros de bajo coste y sea posible registrar fácilmente la variación del pH de la disolución al ir añadiendo el agente valorante. La representación del pH frente al volumen adicionado ilustra el proceso de neutralización y permite una estimación muy precisa del punto final de la valoración.

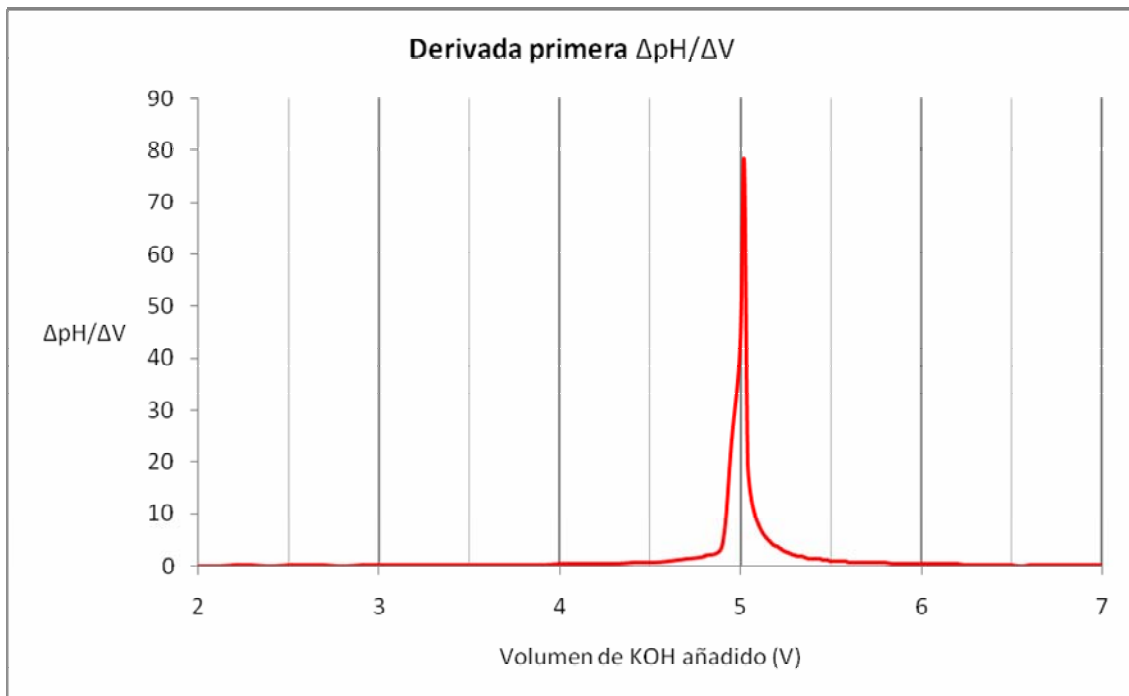


A continuación se describen los métodos para la estimación del punto final de una valoración más fáciles de utilizar por el alumno haciendo uso de una hoja de cálculo como Excel o Calc.

Para la descripción de estos métodos se ha elegido la neutralización de un ácido fuerte (HCl) con una base fuerte (KOH) ya que permite la realización de cálculos directos sin recurrir a las constantes de equilibrio.

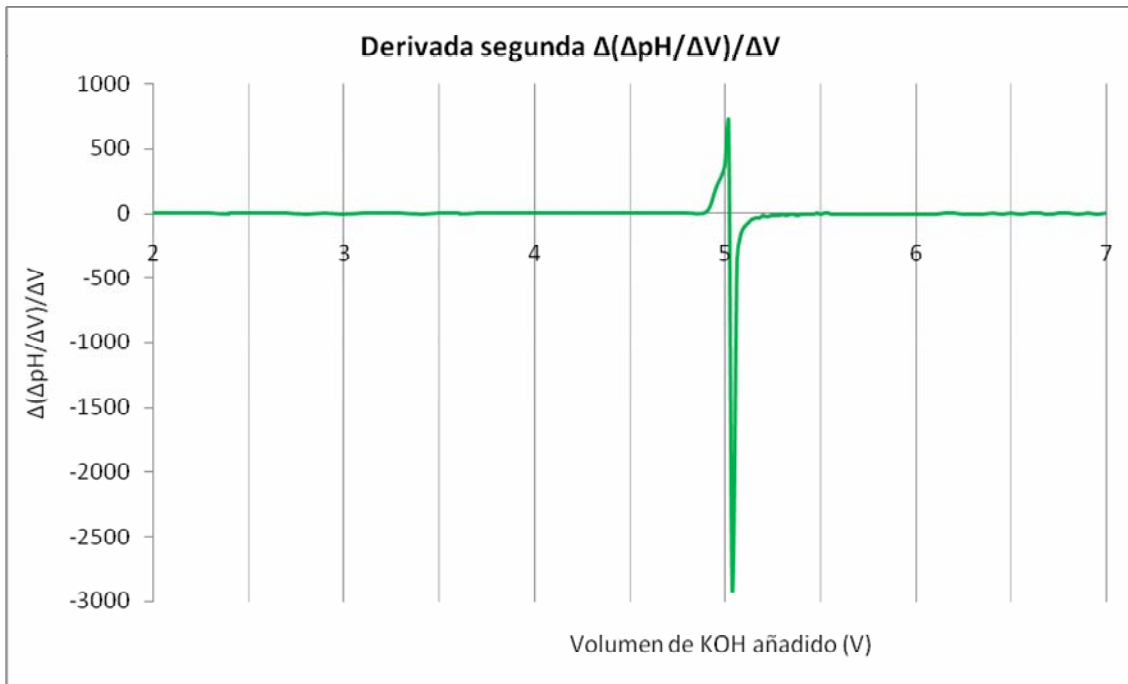
Método de la derivada de pH con respecto al volumen adicionado (V).

La representación de la derivada del pH con respecto al volumen adicionado, $(\Delta\text{pH}/\Delta\text{V})$ debe presentar un valor máximo para el punto de inflexión de la curva pH vs V, según se muestra en la siguiente figura.



Método de la segunda derivada del pH con respecto a V.

En este caso la representación de la segunda derivada del pH con respecto a V, $(\Delta\text{pH}/\Delta\text{V})/\Delta\text{V}$ debe alcanzar valor cero en el punto de equivalencia de la valoración.

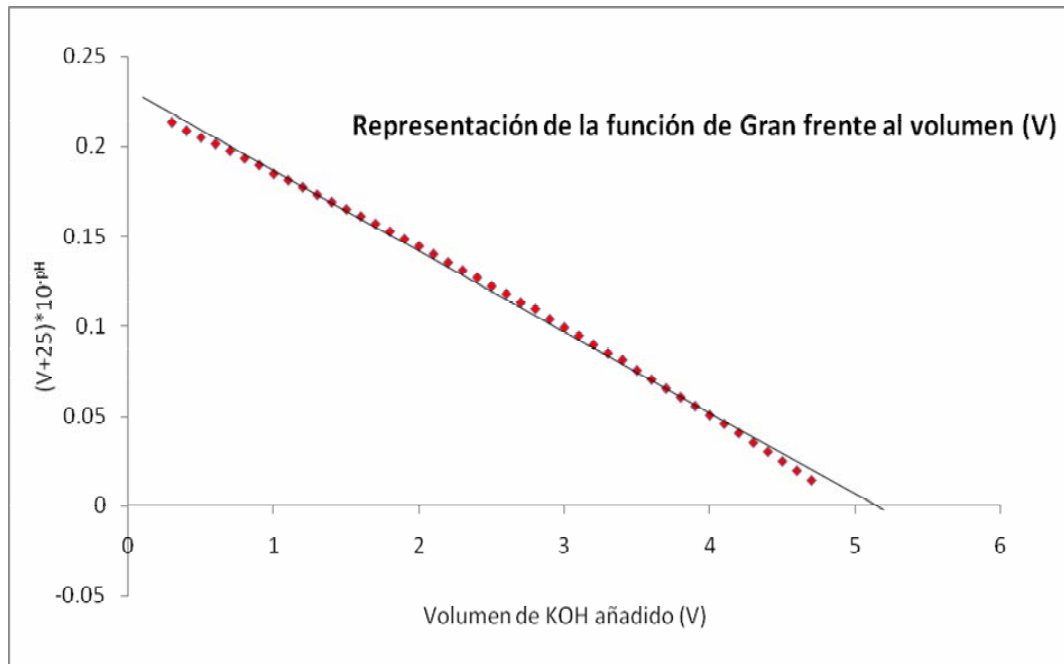


Método de Gran.

Este procedimiento se basa en el ajuste mediante mínimos cuadrados de la recta resultante de representar la función de Gran frente al volumen de base adicionado. La función de Gran para la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte viene dada por la siguiente expresión:

$$G = (V_i + V) \cdot 10^{-\text{pH}}, \text{ siendo } V_i \text{ el volumen inicial de la valoración.}$$

Esta representación conduce a una recta de ecuación $G = \mathbf{a} + \mathbf{b}V$ en la que \mathbf{b} es la pendiente y \mathbf{a} la ordenada en el origen. Cuando G es igual a cero, V es igual al volumen en el punto de equivalencia, pudiéndose calcular éste mediante el cociente $-\mathbf{a}/\mathbf{b}$.



Este método es el más preciso pero se debe tener en consideración el eliminar del ajuste por mínimos cuadrados los puntos de la valoración en los que se comete más error, es decir los puntos iniciales de la valoración y los que están muy próximos al punto de equivalencia.

BIBLIOGRAFÍA.

- Gran, G. (1950): Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, *Acta Chemica Scandinavica*, **4**, 559-577.
- Gran, G. (1952): Determination of the equivalence point in potentiometric titrations-- Part II, *Analyst*, **77**, 661-671.
- G. Gran (1988): Equivalence volumes in potentiometric titrations, *Analytica Chimica Acta*, **206** (1988) 111-123