

# Validación del uso de medidores de pH de bajo coste en valoraciones ácido/base

Antonio Tomás-Serrano y Marta Pastor-Belda

## ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA



A. Tomás-Serrano<sup>1</sup>

M. Pastor-Belda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> IES Vega del Táder  
Avda. Gutiérrez Mellado  
Molina de Segura,  
30500 Murcia.

<sup>2</sup> Universidad de Murcia,  
Departamento de Química Analítica,  
Facultad de Química, Campus de  
Espinardo, 30100 Murcia  
Murcia, España.

C-e: [atserrano@gmail.com](mailto:atserrano@gmail.com)

C-e: [marta.pastor@um.es](mailto:marta.pastor@um.es)

Recibido: 27/12/2021

Aceptado: 26/07/2022

**Resumen:** El aprendizaje de conceptos químicos más complejos suele verse limitado al uso de instrumentación sencilla, pero muy especializada que, generalmente, se encuentra en todos los laboratorios, aunque a un precio relativamente elevado. Sin embargo, en los últimos años, los avances tecnológicos y la globalización han hecho posible la aparición de instrumental de bajo coste (balanzas, termómetros, manómetros, medidores de pH, etc.) que, a pesar de su baja exactitud, pueden resultar muy útiles para detectar cambios significativos en una magnitud y, por tanto, pueden ser utilizados en experiencias didácticas fuera de los laboratorios tradicionales. Este trabajo se centra en la validación de medidores de pH de bajo coste no profesionales para su uso como detectores potenciométricos en valoraciones ácido/base. Se ha validado su uso en valoraciones ácido fuerte/base fuerte y ácido débil/base fuerte obteniéndose únicamente un 1% de error con respecto a la curva teórica en ambos casos. Así, estos medidores de pH se han utilizado para la determinación del contenido de amoníaco de un limpiador doméstico tras su valoración con ácido clorhídrico obteniéndose resultados muy satisfactorios.

**Palabras clave:** Medidores de pH de bajo coste, valoraciones potenciométricas, curva de valoración ácido/base, punto de equivalencia.

**Abstract:** The study of complex chemical concepts is often limited to the use of simple and specialised instrumentation, that is commonly found in all laboratories, although at a relatively high price. However, in recent years, technological advances and globalisation have made possible the emergence of low-cost instruments (balances, thermometers, manometers, pH meters, etc.) that, despite their low accuracy, can be very useful for detecting significant changes in a magnitude and, therefore, they can be used for didactic experiences outside traditional laboratories. This work focuses on the validation of a low-cost non-professional pH meter, used in swimming pools and fish tanks, for use them as potentiometric detector in acid-base titrations. Their use has been validated in strong acid/strong base and weak acid/strong base titrations, obtaining only a 1% error respecting to the theoretical curve in both cases. Thus, these pH-meters have been used to determine the ammonia content of a household cleaner after titration with hydrochloric acid, obtaining excellent results.

**Keywords:** Low cost pH-meters, potentiometric titrations, acid/base titration curve, equivalence point.

## Introducción

La valoración, o titulación, ácido/base es una de las técnicas analíticas más utilizadas para conocer la concentración de un ácido o una base (reactivo valorado) mediante una reacción de neutralización, conociendo la concentración de uno de los reactivos implicados en la reacción (reactivo valorante). Para ello se debe determinar, con la mayor exactitud posible, el punto de equivalencia de la reacción, es decir, el punto en el cual ocurre un cambio brusco de pH en la disolución.

Este cambio puede ser detectado de varias formas; la más sencilla consiste en añadir un indicador ácido/base a la muestra problema y tomar, como mejor aproximación al punto de equivalencia, el instante en que el indicador cambia de color (punto final de la valoración). Otra posibilidad es utilizar un medidor de pH para registrar la variación del pH en función del volumen,  $V$ , de valorante añadido (curva de

valoración) y determinar el punto final a partir de la correspondiente representación gráfica.

Este artículo trata sobre esta segunda técnica de valoración (valoración potenciométrica) y muestra que se puede emplear un medidor de pH de bajo coste cuando la variación de pH sea muy acusada en las proximidades del punto de equivalencia, como ocurre en la mayoría de las neutralizaciones en las que interviene un ácido fuerte o una base fuerte.<sup>[1]</sup>

## Medidores de pH de bajo coste

Un medidor de pH es, en esencia, un voltímetro de alta impedancia que mide la diferencia de potencial entre dos electrodos, introducidos en la disolución problema, y expresa el resultado en unidades de pH.

Como electrodo de referencia se usa, generalmente, un electrodo de plata/cloruro de plata ( $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}$ ,

KCl(saturada) | |), dado que su potencial, frente al electrodo normal de hidrógeno, no depende del pH del medio y permanece constante durante la medida.<sup>[2]</sup> El segundo electrodo, o electrodo indicador, es el elemento sensible a la concentración de iones hidronio, ya que su potencial depende de dicha concentración. Este electrodo consta de una delgada membrana de un vidrio especial que encierra una disolución de ácido clorhídrico diluido, saturada en cloruro de plata, o una disolución reguladora de pH que contiene ion cloruro. Debido a pequeñas irregularidades en la composición y estructura de esta membrana, así como al deterioro que sufre en su cara externa con el uso ordinario, el potencial del electrodo de vidrio varía ligeramente con el tiempo, aunque la concentración de iones hidronio permanece constante.<sup>[3]</sup> Por este motivo, es necesario calibrar frecuentemente el electrodo de vidrio utilizando disoluciones patrón de pH conocido (disoluciones reguladoras de pH, o tampones).<sup>[4]</sup>

En la actualidad, existe una amplia gama de medidores de pH cuyo nivel de prestaciones suele estar estrechamente relacionado con su precio. Así, podemos encontrar modelos de altas prestaciones (como los usados en los laboratorios de química), equipos portátiles (diseñados para trabajos de campo) y modelos compactos (extremadamente simples y mucho más económicos) para uso no profesional (Figura 1).



Figura 1. Izquierda: Medidor de pH de sobremesa para laboratorio. Centro: Equipo portátil para trabajo de campo. Derecha: Tres modelos de medidores de pH de bajo coste.

Los medidores de pH que se han utilizado para llevar a cabo este trabajo se encuentran en el segmento de precio más bajo del mercado (Figura 1-dcha., con un coste inferior a 25 €). Se caracterizan por tener un diseño muy compacto (tipo *bolígrafo*), un rango de medida de 0 a 14 unidades de pH y una resolución de 0,01 unidades de pH que, a efectos prácticos es de 0,1 unidades, ya que la segunda cifra decimal, frecuentemente, no llega a estabilizarse.

Estos instrumentos se pueden calibrar en uno o dos puntos de la escala de pH. Los tampones necesarios para su calibración se preparan disolviendo, en una cantidad dada de agua, el contenido de unos sobrecitos que se pueden adquirir (por menos de 0,50 € la unidad) en comercios *online*.

La mayoría de estos medidores lleva una sonda que mide la temperatura de la disolución problema para corregir automáticamente la lectura de pH, en el caso de que la temperatura de la disolución sea diferente a la temperatura a la que se calibró el medidor<sup>[5]</sup> (Figura 2).



Figura 2. Izquierda. Imagen en detalle de un medidor de pH no profesional, de izquierda a derecha: electrodo de referencia, sensor de temperatura y electrodo de vidrio. Derecha. Detalle del bulbo del electrodo de vidrio, en cuyo interior hay una disolución de pH constante y un alambre de plata que conecta el electrodo de vidrio al circuito del medidor.

La exactitud de estos aparatos está comprendida entre  $\pm 0,1$  y  $\pm 0,5$  unidades de pH,<sup>[6]</sup> pero puede llegar a ser hasta de  $\pm 1$  unidad si el pH de la disolución que se analiza es inferior a 2 o superior a 12. Estos niveles de incertidumbre pueden ser aceptables en los usos para los que están diseñados estos medidores (tales como control del pH de aguas de riego, de acuarios domésticos, de piscinas, etc.), donde los valores de pH no suelen alcanzar valores extremos, pero suponen una seria limitación si se desea obtener una medida fiable de la concentración de ion hidronio.

En efecto, si se tiene en cuenta que, para disoluciones diluidas, la relación entre el pH y la concentración  $c$  de iones hidronio es logarítmica ( $\text{pH} = -\log c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ), una desviación de  $\pm 0,1$  en la medida de un pH determinado  $x$ , se traduce en un error relativo en la concentración de ion hidronio de

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{10^{-(x \pm 0,1)} - 10^{-x}}{10^{-x}} = 10^{\pm 0,1} - 1 = \begin{cases} -0,206 & (\text{para } \Delta \text{pH}) = +0,1 \\ +0,259 & (\text{para } \Delta \text{pH}) = -0,1 \end{cases}$$

esto es, del  $-21\%$  para  $\Delta \text{pH} = +0,1$  (o del  $26\%$  si la incertidumbre absoluta en el pH es de  $-0,1$  unidad).

Otro problema que presentan estos medidores es que sus electrodos se deterioran con mayor rapidez que los de un equipo de laboratorio. Este deterioro conlleva un aumento progresivo en el tiempo de respuesta y una disminución de la exactitud, sobre todo, cuando la disolución problema está mal tamponada, como sucede en las proximidades del punto de equivalencia de una valoración ácido fuerte/base fuerte. No obstante, en los modelos de bajo coste de algunas empresas, de reconocido prestigio en el sector de la instrumentación, se pueden realizar algunas operaciones de mantenimiento que alargan la vida útil de estos medidores.<sup>[6]</sup>

Aunque la precisión y la exactitud de estos aparatos es notablemente inferior a la de los equipos utilizados en un laboratorio, la sencillez de su manejo, su bajo precio y los aceptables resultados que se obtienen con ellos en valoraciones ácido/base, ofrecen interesantes posibilidades de aplicaciones didácticas, especialmente, en el último curso de bachillerato, estudios de formación profesional o en las primeras etapas de los estudios universitarios en los que se cursan asignaturas de química, como Farmacia, Bioquímica

ca, Química, etc.<sup>[7]</sup> Este trabajo demuestra la viabilidad de usar este tipo de medidores no profesionales para realizar valoraciones potenciométricas ácido/base, ya que en esta técnica es más importante el volumen de valorante al que se produce el salto de pH, en la curva de valoración, que el valor absoluto de pH al que ocurre dicho salto.<sup>[8]</sup>

## Materiales y procedimiento experimental

Las mediciones de pH se han realizado con diferentes modelos de un tipo de medidor muy simple que se calibra manualmente, accionando un potenciómetro con un destornillador, hasta que la indicación de la pantalla coincida con el valor nominal del pH de la disolución reguladora utilizada (Figura 3). Como este aparato solo tiene un punto de calibración, normalmente se usa un tampón de pH cercano a 7; en los modelos con dos, o más puntos de calibración, se usan tampones de pH próximos a 4 y 10, de modo que las medidas a realizar queden comprendidas dentro del intervalo de calibración.<sup>[9, 10]</sup>



**Figura 3.** El medidor de la izquierda se calibra girando el potenciómetro, que lleva en la parte superior trasera, con un destornillador. El de la derecha se calibra automáticamente (reconoce el pH de dos tampones de calibrado).

Con el objetivo de poder comparar la curva de valoración experimental con la correspondiente curva teórica, en los experimentos realizados se han utilizado disoluciones comerciales de ácido clorhídrico, de ácido acético (HOAc) y de hidróxido sódico de concentración conocida (Tabla 1). Además, se ha usado un medidor de pH convencional (Crison, Basic 20), similar al mostrado en la Figura 1-izqda., para contrastar los resultados experimentales obtenidos.

Las valoraciones se llevan a cabo con 10,00 mL de disolución 0,1 M del analito (HCl o HOAc) en un vaso de precipitados en el que se introduce el medidor (previamente calibrado) y se añaden 20 mL de agua desionizada para que la disolución cubra completamente los electrodos del aparato. El agente valorante (NaOH) se deposita en la bu-

**Tabla 1.** Materiales utilizados para efectuar las valoraciones.

Reactivos	Distribuidor	Concentración nominal $c_0$ (mol/L)
HCl	Panreac	$0,0999 \leq c_0 \leq 0,1001$
NaOH	Panreac	$0,0999 \leq c_0 \leq 0,1001$
HOAc	Labkem	$0,996 \leq c_0 \leq 1,004$
Instrumentos		Distribuidor
Medidor de pH de bajo coste	Hanna Instruments Comercios <i>online</i>	
Medidor de pH profesional	Crison Instruments	

reta y se vierte controladamente sobre la disolución problema. Las adiciones de valorante pueden ser relativamente grandes al principio de la valoración, pero deben ser lo más pequeñas posible (normalmente, de 0,1 mL) cerca del punto final (Figura 4).

Dado que la respuesta de los medidores de bajo coste es más lenta que la de los equipos convencionales de laboratorio, es necesario utilizar un agitador magnético que garantice la rápida mezcla de los reactivos y facilite la estabilización de las lecturas del medidor tras cada adición de valorante, especialmente, en las inmediaciones del punto de equivalencia.<sup>[11]</sup>



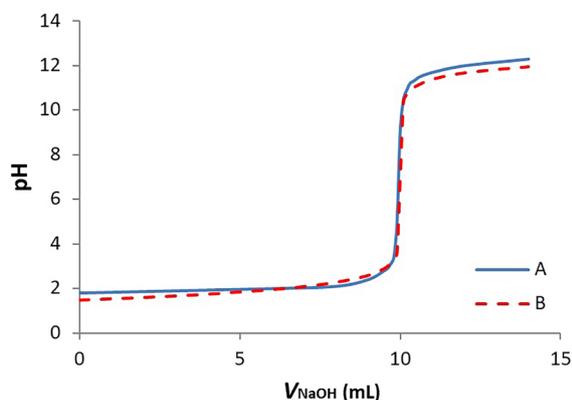
**Figura 4.** Montaje experimental para registrar la variación del pH a medida que, desde la bureta, se añade el valorante a la disolución problema.

## Resultados y discusión

### Valoración potenciométrica de un ácido fuerte con una base fuerte

A menos que los reactivos estén muy diluidos, las curvas de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte son las que presentan un salto de pH mayor y más definido cuando ocurre la neutralización.<sup>[8]</sup> Por este motivo se han utilizado estas valoraciones en primer lugar para evaluar la utilidad de los medidores de pH no profesionales.

En la Figura 5 se representa la curva de valoración, obtenida experimentalmente, junto a la correspondiente curva de valoración teórica calculada a partir del estudio de los equilibrios ácido/base que intervienen en este proceso.<sup>[8]</sup>



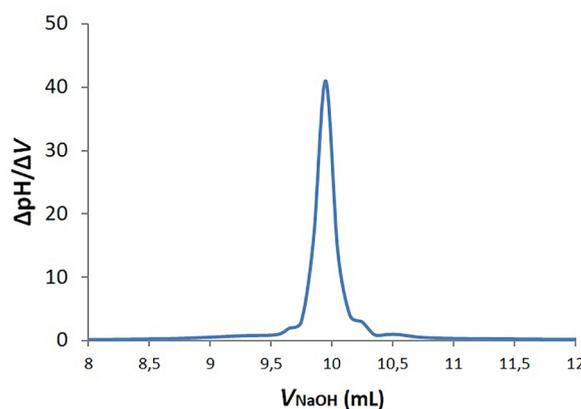
**Figura 5.** Curva de valoración experimental, obtenida con un medidor de pH de bajo coste (A) y curva de valoración teórica (B), para la titulación de  $1 \times 10^{-3}$  mol de HCl, disuelto en 30 mL de agua, con NaOH 0,1 M.

La comparación de las curvas de valoración experimental y teórica (Figura 5) revela que, a pesar de que las dos curvas difieren al principio y al final de la valoración (tanto más, cuanto más extremo sea el valor del pH), las dos gráficas se superponen ampliamente en la región de máxima pendiente, esto es, en la zona en la que se localiza el punto de equivalencia.<sup>[2]</sup>

Para hallar la concentración de la muestra analizada, asumiremos que el punto final debe encontrarse muy próximo al punto de máxima pendiente de la curva de valoración (punto de inflexión),<sup>[11]</sup> lo que en términos matemáticos equivale a afirmar que la primera derivada de la curva de valoración presentará un máximo en el punto de inflexión, mientras que la segunda derivada deberá anularse en dicho punto ( $d^2pH/dV^2 = 0$ ). Si los incrementos de volumen, cerca del punto final, son suficientemente pequeños, las derivadas primera y segunda se podrán aproximar a los respectivos cocientes incrementales ( $\Delta pH/\Delta V$  e  $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ ) y la gráfica de la segunda derivada cortará al eje de abscisas en el punto final de la valoración ( $\Delta^2 pH/\Delta V^2 = 0$ ). En la Tabla 2 se calculan los valores de ( $\Delta pH/\Delta V$  e  $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ ) y en las Figuras 6 y 7 se representan frente al volumen de valorante añadido.

**Tabla 2.** Cálculo de los cocientes incrementales en las proximidades del punto final de la curva de valoración experimental representada en la Figura 5.

V (mL)	pH	$\Delta pH/\Delta V$	$\Delta^2 pH/\Delta V^2$
9,6	2,9	...	...
9,7	3,1	$\frac{3,1 - 2,9}{9,7 - 9,6} = 2$	$\frac{3 - 2}{0,1} = 10$
9,8	3,4	$\frac{3,4 - 3,1}{9,8 - 9,7} = 3$	$\frac{16 - 3}{0,1} = 130$
9,9	5,0	16	250
10,0	9,1	41	-270
10,1	10,5	14	-100
10,2	10,9	4	-10
10,3	11,2	3	-10
10,4	11,3	1	-20
		...	...

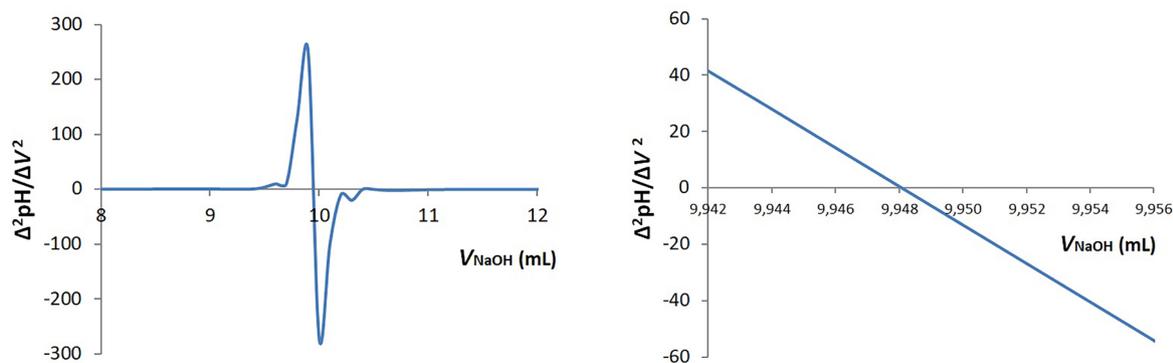


**Figura 6.** Gráfica de la primera derivada de la curva de valoración experimental para la valoración de  $1 \times 10^{-3}$  mol de HCl, disuelto en 30 mL de agua, con NaOH 0,1 M.

Como se observa en la Figura 6, la primera derivada de la curva de valoración es prácticamente nula, excepto en el punto final ( $V_{NaOH} \cong 10$  mL), donde presenta un máximo muy pronunciado. Este punto se puede determinar, con mayor exactitud, expandiendo la escala horizontal de la gráfica de la segunda derivada (Figura 7).

Procediendo de este modo, se obtiene para el punto final un volumen de valorante  $V_{NaOH} \cong 9,95$  mL. Si se admite que la incertidumbre, en las medidas de volumen con la bureta y la pipeta de doble enrase es, de  $\pm 0,05$  mL y de  $\pm 0,02$  mL, respectivamente, la concentración de HCl ( $c_{HCl}$ ) en la muestra analizada será:

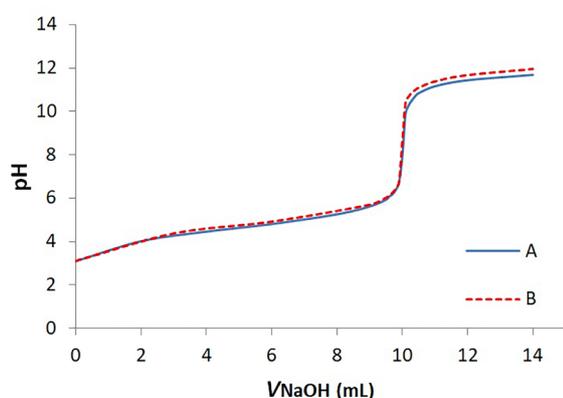
$$c_{HCl} = \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}}{V_{HCl}} = \frac{(9,95 \pm 0,05) \times 10^{-3} \times (0,1 \pm 0,0001)}{(10,00 \pm 0,02) \times 10^{-3}} = 0,100 \pm 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



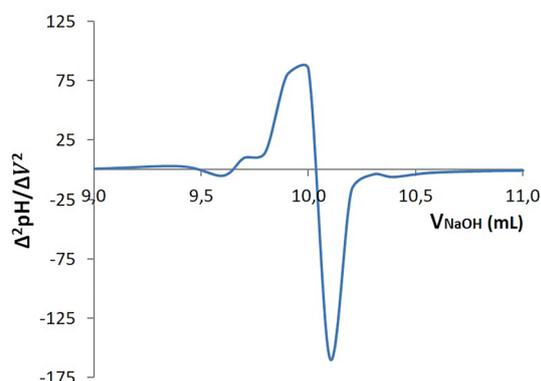
**Figura 7.** Izqda.: La segunda derivada cambia de signo antes y después del punto de inflexión y corta al eje de abscisas en un punto cercano a 10 mL. Dcha.: Zona central de la gráfica de  $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$  con la escala horizontal expandida para localizar el punto de inflexión de la curva de valoración

un resultado que difiere en menos de un 1 % respecto del valor de la concentración nominal de la disolución problema ( $c_{0, \text{HCl}} = 0,1000 \text{ M}$ ).

#### Valoración potenciométrica de un ácido débil con una base fuerte



**Figura 8.** Curvas de valoración experimental (A) y teórica (B) para la valoración de  $1 \times 10^{-3}$  mol de HOAc, disuelto en 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , con NaOH 0,1 M.



**Figura 9.** Izqda.: La gráfica de  $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$  corta al eje horizontal en un punto próximo a 10 mL. Dcha.: Fragmento de la gráfica de la segunda derivada de la curva de valoración con la escala horizontal expandida para localizar el punto de inflexión ( $V_{\text{NaOH}} \cong 10,037 \text{ mL}$ ) de la curva de valoración experimental de la Figura 8.

El uso de estos medidores de pH de bajo coste también ha sido estudiado en valoraciones de ácido débil con base fuerte.

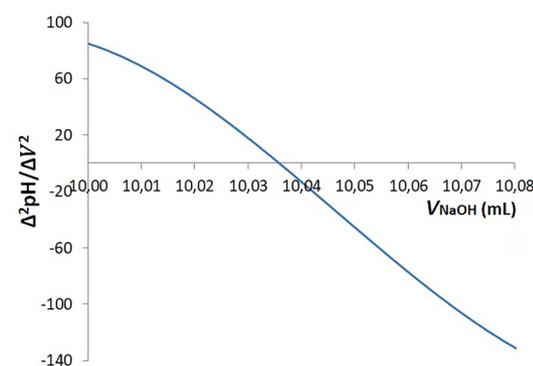
Para ello, se prepara una disolución de ácido acético de concentración  $0,100 \pm 0,001 \text{ M}$ , mediante dilución de la disolución comercial de ácido acético de concentración  $1,000 \pm 0,004 \text{ M}$ , y se valoran 10,00 mL de esta disolución diluida con NaOH comercial 0,1000 M.

En la Figura 8 se muestra la curva de valoración experimental obtenida, con el medidor de pH de bajo coste, junto a su correspondiente curva teórica. Como puede observarse, las dos curvas se superponen en la región en la que ocurre el salto de pH.

El punto final puede determinarse a partir de la representación gráfica de la segunda derivada de la curva de valoración (Figura 9):

De acuerdo con el volumen de valorante estimado para el punto de equivalencia ( $V_{\text{NaOH}} \cong 10,04 \text{ mL}$ ), y las incertidumbres asociadas a esta determinación, la concentración de HOAc en la muestra analizada será:

$$c_{\text{HOAc}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HOAc}}} = \frac{(10,04 \pm 0,05) \times 10^{-3} \times (0,1 \pm 0,0001)}{(10,00 \pm 0,02) \times 10^{-3}} = 0,100 \pm 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



Los resultados de estos experimentos ponen de manifiesto que, a pesar de que la variación de pH, en las proximidades del punto de equivalencia, es notablemente menor en estas valoraciones que en las correspondientes valoraciones de ácido fuerte con base fuerte, generalmente, el incremento de pH es lo suficientemente acusado como para ser detectado por un medidor de pH de bajo coste y permitir la localización del punto final de la valoración con un error inferior al 1 %.

### Aplicación para determinar la cantidad de amoníaco en un producto de uso doméstico

Para llevar a cabo este experimento se ha utilizado como disolución problema un limpiador amoniacal (limpiador para uso doméstico, sin detergente) que contiene un mínimo del 5 % en masa de amoníaco, correspondiente a una densidad de, aproximadamente,  $0,977 \text{ g/cm}^3$  y una concentración en amoníaco  $c_{\text{NH}_3} \geq 2,87 \text{ M}$ . Para ello, y dada la relativa alta concentración inicial de este producto, se diluyen 10,00 mL del limpiador hasta 250 mL y se valoran 10,00 mL del producto diluido (analito) con disolución de HCl (valorante,  $c_0 = 0,1000 \text{ M}$ ).

Para confirmar la posible utilidad de los medidores de bajo coste en estos experimentos, y puesto que la concentración de amoníaco en el limpiador doméstico es desconocida, se ha registrado el curso de la valoración empleando simultáneamente dos medidores de pH, un medidor de pH de laboratorio y un medidor de bajo coste. El resultado de dicha valoración se muestra en la Figura 10. Nótese que, a pesar de que las lecturas del medidor de bajo coste (A) se desvían hasta en  $\pm 0,75$  unidades de pH, respecto del equipo de laboratorio (B), las dos curvas de valoración se confunden en la región de máxima pendiente y presentan puntos de inflexión virtualmente idénticos, que solo se diferencian en un 0,02 % (12,140 mL y 12,139 mL, respectivamente).

Si se toma como volumen de valorante en el punto final  $V_{\text{HCl}} \cong 12,14 \text{ mL}$  (Figura 10), la concentración de amoníaco en el limpiador (sin diluir) valdrá:

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{HCl}} \times c_{\text{HCl}}}{V_{\text{NH}_3}} \times \frac{250}{10} = \frac{(12,14 \pm 0,05) \times 10^{-3} \times (0,1 \pm 0,0001) \times 250/10}{(10,00 \pm 0,02) \times 10^{-3}} = 3,04 \pm 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

un resultado acorde con la indicación del contenido mínimo en amoníaco que figura en la etiqueta del producto de limpieza analizado.

### Determinación del punto final mediante interpolación polinómica

El empleo de una hoja de cálculo agiliza extraordinariamente el tratamiento de los datos experimentales para identificar el punto final de la valoración,<sup>[12, 13]</sup> esto es, el cálculo de los cocientes incrementales (Tabla 2) y la representación gráfica de las derivadas de la curva de valoración (Figuras 6 y 7). De hecho, muchos textos de Análisis Cuantitativo dedican, al menos, un capítulo para exponer algunas de las características de estos programas, tales como su sencillez de manejo, su versatilidad y su potencia de cálculo.<sup>[1, 2, 8]</sup>

Esta herramienta permite, además, utilizar un método alternativo, basado en sustituir la región de máxima pendiente de la curva de valoración por un polinomio de ajuste, con el que se puede hallar rápidamente el volumen de valorante en el punto final (Figura 11).

Bajo el supuesto de que el punto final debe estar muy próximo al punto de inflexión de la curva de valoración, mediante la hoja de cálculo se halla la ecuación de un polinomio de grado  $n$  que se ajuste lo mejor posible a los puntos de la zona de mayor pendiente de la curva de valoración. El punto de inflexión  $x_i$  de este polinomio se calcula igualando a cero su segunda derivada. En la mayoría de los casos es suficiente con seleccionar entre seis y diez puntos de la curva de valoración más cercanos al punto final (celdas sombreadas en la Figura 11) y usar un polinomio de tercer grado:

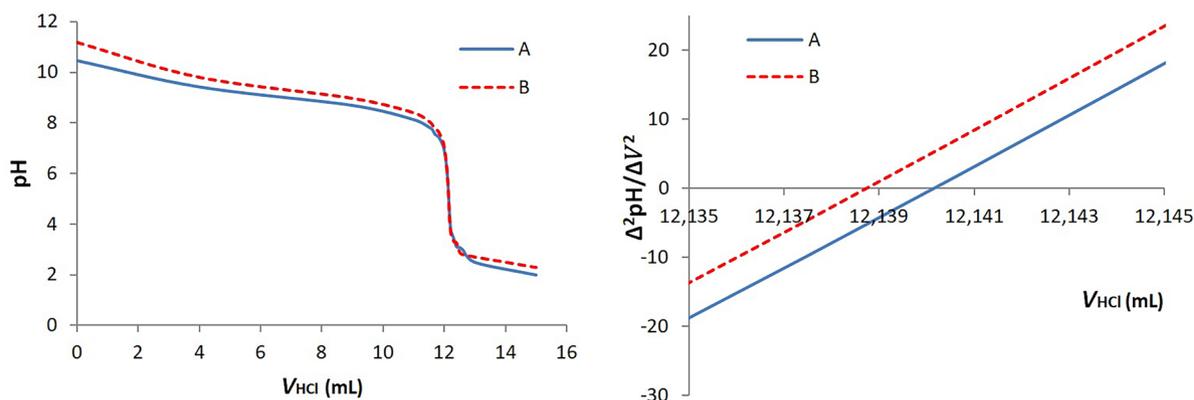
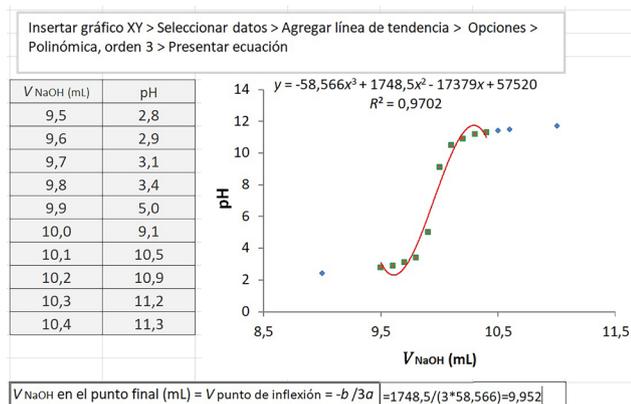


Figura 10. Izqda.: Variación del pH en la valoración de una disolución de  $\text{NH}_3$  con HCl. La curva de trazo continuo (A) se ha obtenido con un medidor de pH no profesional; la curva de trazo discontinuo (B) corresponde a un equipo de laboratorio. Dcha.: Región central de la gráfica de la segunda derivada con la escala horizontal expandida para determinar el punto final de la valoración con ambos dispositivos

$$y = ax^3 + bx^2 + cx + d; \quad \frac{d^2y}{dx^2} = 6ax + 2b = 0; \quad x_i = -b/3a.$$



**Figura 11.** Captura de pantalla de la hoja de cálculo utilizada para determinar el punto final, mediante un polinomio interpolador de tercer grado, en la valoración de 10 mL de HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M (Figuras 5, 6 y 7). En el recuadro superior se indica la secuencia de acciones a realizar para obtener la ecuación del polinomio de ajuste.

El volumen en el punto de equivalencia usando esta metodología es de 9,952 mL, un resultado que sólo se diferencia en un 0,04% al obtenido con el método de la segunda derivada.

En teoría, se podrían emplear polinomios de grado superior, p. ej.,  $n = 5$ , para mejorar el ajuste sobre un mayor número de puntos experimentales, pero el cálculo para determinar el punto final no sería tan inmediato, ya que habría que resolver una ecuación de tercer grado para encontrar los tres puntos de inflexión que puede presentar un polinomio de quinto grado.<sup>[14]</sup>

La ventaja principal de este procedimiento es que asigna el punto de inflexión al conjunto de puntos seleccionados y minimiza, por tanto, la influencia de una o más lecturas erróneas de pH en las proximidades del punto de equivalencia.

### Otras aplicaciones prácticas usando medidores de bajo coste

Los medidores de pH de bajo coste pueden resultar muy útiles en la formación de los futuros estudiantes de Química y técnicos de laboratorio. En bachillerato se pueden usar estos

medidores para obtener curvas de valoración ácido/base y estudiar sus características (desde un punto de vista cualitativo) en función del tipo de valoración efectuada (fortaleza ácido/base y concentración de los reactivos). Para niveles superiores, siempre y cuando se disponga de disoluciones valoradas, se podrán utilizar las curvas de valoración para llevar a cabo otras determinaciones ácido/base tales como las sugeridas en la Tabla 3.

En todo caso, deben respetarse las pautas elementales del manejo de los medidores de pH, entre las cuales se pueden citar:

- Calibrar el aparato antes de llevar a cabo la valoración.
- Mantener siempre humedecido, con una disolución reguladora, el electrodo de vidrio.
- Utilizar agua destilada o desionizada para diluir y lavar los electrodos del medidor.
- Añadir suficiente agua al recipiente, en que se lleva a cabo la valoración, para que los electrodos del medidor estén completamente sumergidos en la disolución problema.
- Mantener una adecuada agitación de la disolución (puede sustituirse la agitación magnética por la manual con una varilla).

### Conclusiones

Los medidores de pH de bajo coste no son adecuados, en general, para efectuar medidas directas de pH con elevada exactitud, porque tales medidas tienen, como mínimo, una imprecisión absoluta de  $\pm 0,1$  unidades de pH o, lo que es equivalente, una incertidumbre relativa de más del 20 % en la concentración de iones hidronio. Además, estos medidores tienen un tiempo de respuesta mucho mayor que el de los medidores de pH de laboratorio y pueden tardar varios minutos en dar una lectura estable de pH, sobre todo, en las proximidades del punto de equivalencia.

A pesar de estas limitaciones, estos aparatos pueden ser una alternativa razonable para detectar el punto final de una valoración ácido/base (sobre todo, si no se dispone de equipos convencionales de laboratorio), ya que el hecho experimental que nos permite localizar el punto final no es tanto el valor del pH en momentos concretos de la valora-

**Tabla 3.** Algunas determinaciones ácido/base usando medidores de pH de bajo coste

Experimento	Procedimiento	Observaciones
Determinación de HCl en salfumán	Diluir 10 mL de salfumán hasta 1 L. Valorar 10 mL del diluido con NaOH 0,1 M.	Manejar con mucho cuidado la disolución concentrada (guantes y gafas de seguridad).
Determinación de ácido acetil salicílico en un analgésico	Disolver una tableta de 500 mg en 20 mL de etanol y diluir con agua hasta 100 mL. Valorar 10 mL de disolución con NaOH 0,1 M.	La celulosa y el almidón (excipientes insolubles en etanol) no interfieren en la determinación. No usar fármacos que contengan otros productos que puedan interferir (efervescentes, gastrorresistentes, etc.).
Determinación del grado de acidez de un vinagre	Diluir 10 mL de vinagre a 100 mL. Valorar 10 mL de disolución con NaOH 0,1 M.	Usar preferentemente vinagre de vino blanco de acidez 6° (g de HOAc/100 mL de vinagre).

ción, sino la brusca variación de pH que sucede al ocurrir la neutralización.

Como se ha puesto de manifiesto en los ejemplos prácticos expuestos en las páginas anteriores, las curvas de valoración, obtenidas con un medidor de bajo coste, pueden diferir notablemente de las correspondientes curvas teóricas (o de las obtenidas con un medidor de pH de laboratorio) durante casi toda la valoración, pero coinciden en la región de máxima pendiente. De hecho, con estos medidores se puede determinar, con un error inferior al 1 %, el punto final en la mayoría de las valoraciones que suele llevar a cabo un estudiante de ciencias.

Por otra parte, estos aparatos también pueden ser muy útiles en el plano cualitativo para familiarizar al alumnado con la medición del pH, para introducirles en la técnica de las valoraciones potenciométricas, o para estudiar el comportamiento de disoluciones reguladoras frente a diluciones o adiciones de pequeñas cantidades de ácidos y bases fuertes.

## Bibliografía

- [1] G. D. Christian, *Química Analítica*, 6.ª ed., McGraw-Hill Interamericana, México, 2009.
- [2] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, 9.ª ed., Cengage Learning, México, 2015.
- [3] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*, 6.ª ed., Cengage Learning, México, 2008.
- [4] K. L. Cheng, Da-Ming Zhu, «On Calibration of pH Meters», *Sensors* **2005**, 5(4), 209-219. <https://doi.org/10.3390/s5040209>.
- [5] M. E. Ali, O. A. Sharif, «Temperature Compensation in pH meter-A Survey», *Journal of Engineering and Computer Science* **2015**, 16, 2. [https://www.researchgate.net/publication/344395784\\_Temperature\\_Compensation\\_in\\_pH\\_meter-A\\_Survey](https://www.researchgate.net/publication/344395784_Temperature_Compensation_in_pH_meter-A_Survey).
- [6] Hanna instruments, «Tester de pH/Tabla técnica», [https://www.hannainst.es/parametros/4674-tester-de-ph-temperatura.html#/452-resolucion-0\\_1](https://www.hannainst.es/parametros/4674-tester-de-ph-temperatura.html#/452-resolucion-0_1) (visitada 30/10/2021).
- [7] H. Jin, Y. Qin, S. Pan, A. U. Alam, S. Dong, R. Ghosh, M. J. Deen, *J. Chem. Educ.*, **2018**, 95(2), 326-330.
- [8] D. C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, 3.ª ed., Reverté, Barcelona, 2016.
- [9] PCE-Instruments, «Pocket pH Meter Instruction Manual», [https://www.pce-instruments.com/english/slot/2/download/5950199/man-ph-meter-pce-ph-281-en\\_1366988.pdf](https://www.pce-instruments.com/english/slot/2/download/5950199/man-ph-meter-pce-ph-281-en_1366988.pdf) (visitada 30/10/2021).
- [10] Mettler Toledo, «A guide to pH measurement» [https://www.mt.com/mt\\_ext\\_files/Editorial/Generic/1/Guides\\_to\\_Electrochemical\\_Analysis\\_0x000248ff00025c9a00093c4a\\_files/guideph.pdf](https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/1/Guides_to_Electrochemical_Analysis_0x000248ff00025c9a00093c4a_files/guideph.pdf) (visitada 30/10/2021).
- [11] L. Meites, J. A. Goldman, Theory of titrations curves, *Anal. Chim. Acta* **1963**, 29, 472-479. [http://lib3.dss.gov.th/fulltext/scan\\_ebook/anal\\_1963\\_v29\\_no5.pdf](http://lib3.dss.gov.th/fulltext/scan_ebook/anal_1963_v29_no5.pdf).
- [12] Levie, R., *Cómo utilizar Excel® en Química Analítica y en análisis de datos científicos generales*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [13] R. D. Osorio, A. N. Granados, *Uso de la hoja de cálculo en Química Analítica*, Universidad de Antioquía, Medellín, 2002.
- [14] NIST/SEMATECH, «e-Handbook of Statistical Methods, Polynomial functions», <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pmd/section8/pmd811.htm> (visitada 30/10/2021).

# XVIII SIMPOSIO DE JÓVENES INVESTIGADORES QUÍMICOS SEVILLA 2022

