Multímetro como sistema de medición alternativo en las valoraciones potenciométricas

Multimeter as Alternative Measurement System in the Potentiometric Titrations

José de Jesús Pérez-Saavedra¹, Sonia Rincón-Arce², Miguel Ángel Cisneros-Valladares³

Fecha de recepción: 5 de noviembre del 2014 Fecha de aprobación: 21 de marzo del 2015

Pérez-Saavedra, J; Rincón-Arce, S; Cisneros-Valladares, M. Multímetro como sistema de medición alternativo en las valoraciones potenciométricas. *Tecnología en Marcha*. Vol. 28, N° 3, Julio-Setiembre. Pág 25-44.

¹ Químico Farmacéutico Biólogo. Doctorado en Ciencias Naturales para el Desarrollo. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM. Tel. 52 (55)56232013 México. Correo electrónico: quimicaa@unam.mx

² Licenciada en Química. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM. Tel. 52 (55)56232013 México. Correo electrónico: rincon@unam.mx

³ Licenciado en Ingeniería Química. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM. Tel. 52 (55)56232013 México. Correo electrónico: angel_civa_@hotmail.com

Palabras clave

Potenciómetro; multímetro; valoraciones; ácido-base; redox; complejométricas; halogenuros.

Resumen

En el presente trabajo, experimentalmente se demuestra que las valoraciones potenciométricas usuales en química analítica (acido-base, redox, complejométricas y de halogenuros) pueden llevarse a cabo utilizando como sistema indicador de punto de equivalencia, un multímetro en vez del potenciómetro, mediante la prueba estadística de t de Student; y se posibilita con esto que los laboratorios de docencia se puedan equipar mejor y a bajo costo, con multímetros en vez de potenciómetros.

Keywords

Potentiometric; multimeter; titrations; acid-base; redox; complexometric; halides.

Abstract

In this paper, we experimentally demonstrated by the statistical test Student t, the usual potentiometric titrations in analytical chemistry (acid-base, redox, complexometric and halides) can be performed using as indicator system to valuation a multimeter instead of the potentiometer. Enabling this, teaching laboratories, can be equipped at low cost with multimeters rather than potentiometers.

Introducción

Todos los estudiantes de las licenciaturas del área de química, encuentran en el laboratorio, la comprobación de lo que se les enseña en la pizarra. Esta situación, además de ser una afirmación de la vocación del estudiante con la realidad de su carrera, fundamenta y apoya los modelos de trabajo teóricos (Pérez y Rincón, 2003). Desafortunadamente, el trabajo experimental es caro ya que, en la mayoría de los casos, es necesario utilizar instrumentos de medida. En los laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, unidad periférica de la Universidad Nacional Autónoma de México, una de las metodologías instrumentales de uso más común es la potenciometría a intensidad nula, una instrumentación analítica muy amigable, (Harris, 2012) "de bajo costo" comparada con métodos tales como absorción atómica, cromatografía de gases o de líquidos o espectrofotometría UV-visible. Pero, aun siendo una técnica "de bajo costo" cada potenciómetro cuesta, aproximadamente US\$700 (Pérez. Rincón, Hernández y Romero, 2011). Considerando el número de estudiantes que se atienden en nuestros laboratorios, se necesitan funcionando correctamente 20 potenciómetros cuyo promedio de vida útil es de aproximadamente 6 años. Si se muestra una alternativa para sustituir dichos potenciómetros, por instrumentos de mayor duración y menor precio, se tendrá plenitud en cubrir el trabajo experimental a bajo costo. Esto es lo que se pretende lograr con el presente desarrollo experimental, en donde se demuestra estadísticamente, que es lo mismo utilizar un potenciómetro (\$700) que un multímetro (\$90 dólares) como sistema indicador del fin de valoración.

Objetivo

Mediante valoraciones convencionales utilizadas en química analítica (acido-base, redox, complejométricas y de halogenuros), se comprobará, a través de la prueba estadística t de Student, que es equivalente utilizar un multímetro que un potenciómetro como instrumento de detección del volumen del punto de equivalencia, con el fin de sustituir en labores docentes, el potenciómetro por el multímetro.

Metodología

Valoraciones

- 1. Redox: se vertieron, por separado, nueve alícuotas de 5 ml de Sulfato ferroso amoniacal (SFA) 0.1M, en ácido sulfúrico al 5%, (Orozco 1979) en un vaso de fondo cóncavo donde se sumergieron los electrodos de platino, uno conectado al potenciómetro y el otro al multímetro. Las valoraciones se realizaron con sulfato cérico amoniacal (SCA) 0.1M, utilizando una bureta de 10 ml, añadiendo volúmenes de 0.25 ml como se muestra en la Figura 1. Se registraron los respectivos resultados y se graficaron.
- 2. Halogenuros: se vertieron, por separado, nueve alícuotas de 5 ml de Cloruro de potasio, nueve alícuotas de 5 ml de Bromuro de potasio, y nueve alícuotas de 5 ml de Yoduro de potasio, por último nueve alícuotas de 5 ml de una mezcla de los tres a una concentración de 0.011M, en un vaso de fondo cóncavo, las cuales se valoraron, con nitrato de plata (0,02M). El montaje experimental se muestra en la figura 2 (los electrodos de plata se conectaron uno al multímetro y otro al potenciómetro). La valoración se realizó con una bureta de 10 ml, añadiéndose volúmenes de 0,25 ml. Se registraron los respectivos resultados y se graficaron.
- 3. Complejos: se vertieron nueve alícuotas de 5 ml, por separado de una mezcla de (SFA) y Sulfato férrico 0.001M y 0.013M, a pH de 2.4 en un vaso de fondo cóncavo, cada una de las alícuotas se valoró con EDTA (0.01 M), el montaje experimental fue equivalente al utilizado en la valoración de óxido-reducción. Se registraron los respectivos resultados y se graficaron.
- 4. Ácido-base: se tomaron nueve alícuotas de 5 ml de solución de ácido nítrico 0,008M se valoraron con hidróxido de sodio (0,01 M). El montaje experimental fue similar al de la valoración de halogenuros, con la diferencia de que a un potenciómetro se conectó el electrodo combinado de vidrio y al multímetro un electrodo Posai-Posai (Pérez, Rincón, Tenorio 2013) separados por un puente de agar. La titulación se realizó adicionando volúmenes de 0,25 ml. Se registraron los respectivos resultados y se graficaron

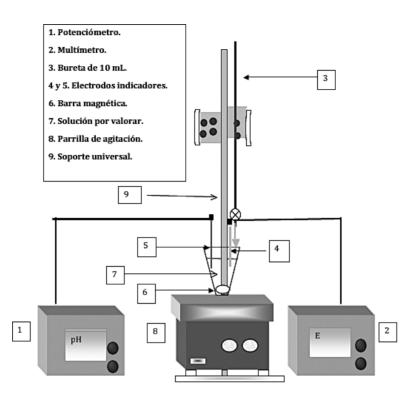


Figura 1. Esquema del montaje experimental utilizado para las valoraciones ácido-base y Redox.

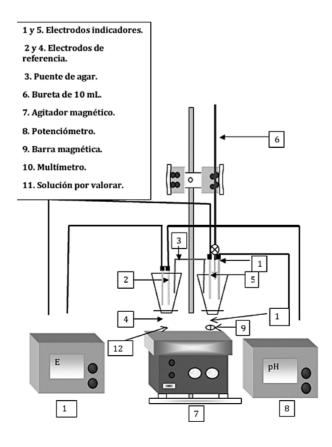


Figura 2. Esquema del montaje experimental utilizado para las valoraciones complejométricas y de halogenuros.

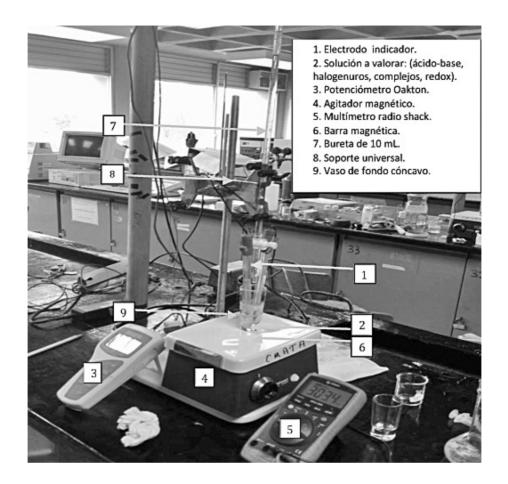


Figura 3. Fotografía que muestra el montaje utilizado en las valoraciones

Resultados

I. Redox.

Cuadro I. Se presentan los volúmenes de puntos de equivalencia (V.P.E.) De las nueve valoraciones de 5 ml de SFA (0.1 M) con SCA (0.1 M), obtenidos mediante un potenciómetro y un multimetro.

Valoración N.°	V P.E (potenciómetro)	V P.E (multímetro)
1	4.75	4.75
2	5	5
3	5	5
4	5.25	5.25
5	5	5
6	5	5
7	5	5
8	5	5
9	5	5
	V promedio 5mL	V promedio 5mL

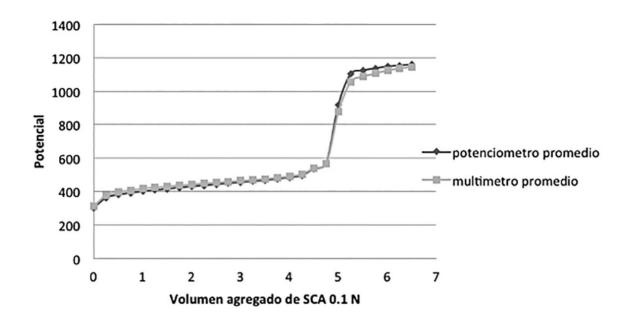


Figura 4. Curva promedio de nueve valoraciones de 5 ml de SFA (0.1N) con SCA (0.1N).

Halogenuros

Cloruros

Cuadro 2. Se presentan los V.P.E. de las 9 valoraciones, de 5 ml de cloruro de potasio (0,011 M) con nitrato de plata (0,02 M).

Valoración N.°	V.P.E ml (POTENCIÓMETRO)	V.P.E ml (MULTIMETRO)
1	2.75	2.75
2	2.75	2.75
3	3	3
4	3	3
5	3	3
6	2.75	2.75
7	2.75	2.75
8	2.75	2.75
9	2.75	2.75
	V promedio 2.833	V promedio 2.833

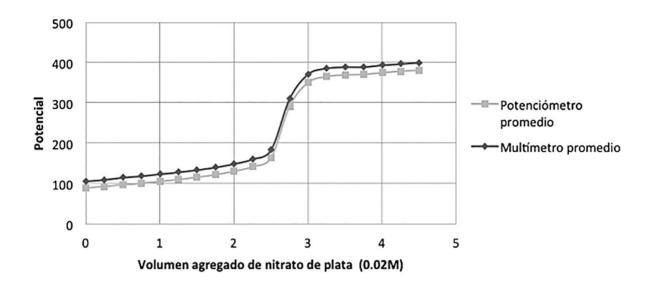


Figura 5. Curva promedio de nueve valoraciones de 5 ml de cloruro de potasio (0,011M) con nitrato de plata (0,02M)

Bromuros

Cuadro 3. Se presentan los V.P.E. de las 9 valoraciones, de 5 ml de bromuro de potasio (0,011 M) con nitrato de plata (0,02 M).

Valoración N.°	V.P.E ml (POTENCIÓME	ETRO)	V.P.E ml (MULTIN	METRO)
1	2.75		2.75	
2	3		3	
3	2.75		2.75	
4	2.75		2.75	
5	2.75		2.75	
6	2.75		2.75	
7	2.75		2.75	
8	2.75		2.75	
9	2.75		2.75	
	V promedio	2.7777	V promedio	2.7777

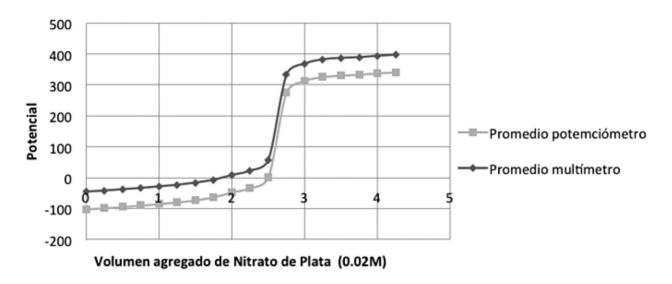


Figura 6. Curva promedio de 9 valoraciones de 5 ml de Bromuro de potasio (0,011M) con Nitrato de plata (0,02M).

Yoduros

Cuadro 4 .Se presentan los puntos de equivalencia de las 9 valoraciones, de 5 ml de yoduro de potasio (0,011 M) con nitrato de plata (0,02 M).

Valoración No.	V.P.E ml (POTENCIÓMETI	RO)	V.P.E ml (MULTII	METRO)
1	2.75		2.75	
2	2.75		2.75	
3	2.75		2.75	
4	2.75		2.75	
5	2.75		2.75	
6	2.5		2.5	
7	2.75		2.75	
8	2.75		2.75	
9	2.5		2.5	
	V promedio 2	2,6944	V promedio	2,6944

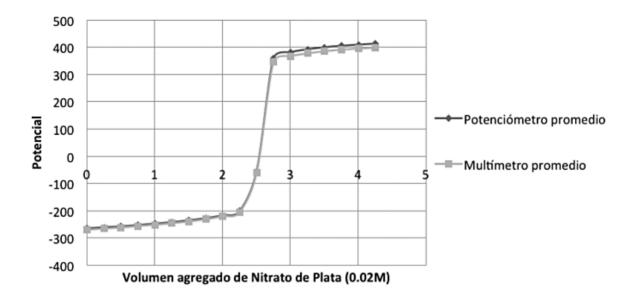


Figura 7. Curva promedio de 9 valoraciones de 5 ml de yoduro de potasio (0.011M).

Cloruros, bromuros y yoduros.

Cuadro 5. Se presentan los puntos de equivalencia de las nueve valoraciones de 5 ml de los tres halogenuros en la misma solución con nitrato de plata (0,03 M).

You	luros	Bromuros Cloruros		uros	
V.P.E ml (P)	V.P.E ml (M)	V.P.E ml (P)	V.P.E ml (P)	V.P.E ml (P)	V.P.E ml (P)
1.75	1.75	5.25	5.25	7	7
2.25	2.25	5	5	7	7
2.25	2.25	4.75	4.75	6.75	6.75
2.25	2.25	4.75	4.75	6.75	6.75
2.25	2.25	4.75	4.75	6.5	6.5
2.25	2.25	5	5	6.75	6.75
2.25	2.25	4.75	4.75	6.75	6.75
2.25	2.25	5	5	6.75	6.75
2.25	2.25	5	5	6.75	6.75
V promedio 2.1944	V promedio 2.1944	V promedio 4.9166	V promedio 4.9166	V promedio 6.7777	V promedio 6.7777

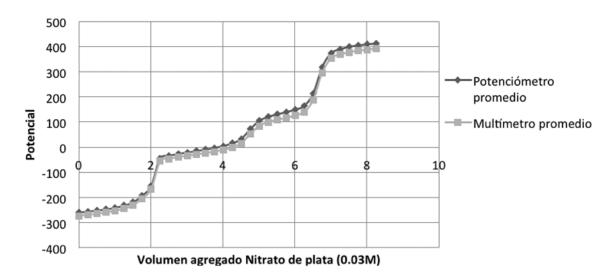


Figura 8. Curva promedio de nueve valoraciones de 5 ml de yoduros (0,013), bromuros (0.016), y cloruros, (0.011M) los tres en la misma solución, con Nitrato de plata (0,03M)

Complejometría

Cuadro 6. Se presentan los puntos de equivalencia de las 9 valoraciones de la solución que contiene 5 ml de hierro (II) (0,001M) y hierro (III) (0,013M) con EDTA (0,01 M).

# de Valoración	V P.E (potenciómetro)	V P.E (multímetro)
1	6.75	6.75
2	6.75	6.75
3	6.75	6.75
4	6.75	6.75
5	6.75	6.75
6	6.75	6.75
7	6.75	6.75
8	6.75	6.75
9	6.75	6.75
	V promedio 6.75	V promedio 6.75

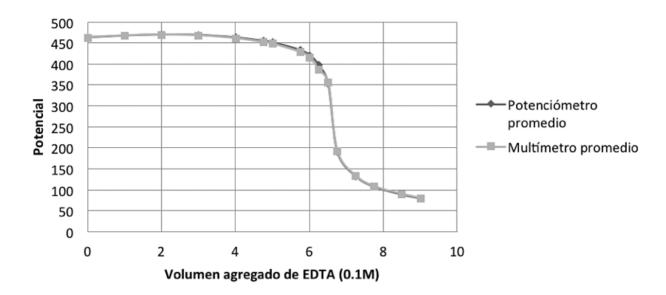


Figura 9. Curva promedio de nueve valoraciones de la solución que contiene la mezcla de 5 ml de SFA (0,013M) y SF (0,001M) a pH= 2.4, con EDTA (0,01M).

Ácido-base

Cuadro 7. Se presentan los puntos de equivalencia de las 9 valoraciones de la solución que contiene 5 ml de ácido nítrico (0008M) con idróxido de sodio (0.01M).

Valoración N.°	V. P.E (potenciómetro)	V. P.E (multímetro)
1	4	4
2	4.25	4.25
3	4	4
4	4.25	4.25
5	4.25	4.25
6	3.75	3.75
7	3.75	3.75
8	3.75	3.75
9	4	4
	V promedio 4,00	V promedio 4,00

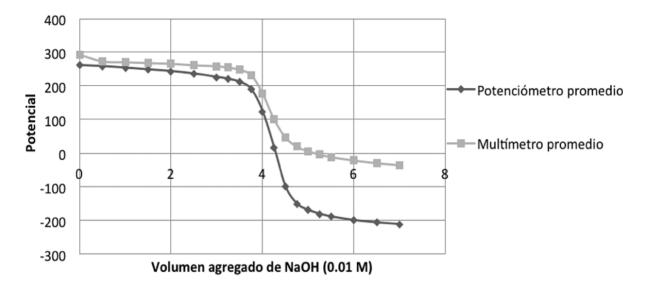


Figura 10. Curva promedio de 9 valoraciones de 5 ml de ácido nítrico (0,008M) con hidróxido de sodio (0,01M)

Conclusiones

Las pruebas estadísticas realizadas para los cuatro tipos de valoraciones potenciométricas usuales en química analítica (ácido-base, redox, complejos y valoración de halogenuros) muestran que es equivalente, como instrumento de fin de valoración, un potenciómetro a un multímetro, ya que no existe diferencia significativa entre ambos métodos; además, las respuestas para ambos instrumentos de medida son rápidas. Para todos los casos como el multímetro no tiene la misma calibración que el potenciómetro las gráficas obtenidas son las mismas que para el potenciómetro, pero con un desfase de alrededor de 20 unidades, que al sumárselas, dan las mismas gráficas que el potenciómetro. Para el caso de tres metodologías (redox, complejos y valoración de halogenuros) los mismos electrodos que se utilizan en potenciometría, son utilizados en las valoraciones con multímetro. Para el caso de las valoraciones ácido base, se puede utilizar también el electrodo de vidrio combinado usual, pero por su elevada resistencia, la estabilización de las lecturas se hace muy lenta, para lo que se sustituyó dicho electrodo por un electrodo Posai-Posai (Pérez, S.J. de J., Rincón, A.S., C., Tenorio, M.H., 2013) la posible instrumentación de esta metodología en los laboratorios de docencia, mejoraría el equipamiento de dichos laboratorios (por el precio de un potenciómetro se pueden adquirir 9 multímetros). Logrando con esto que ningún estudiante quede sin equipo de medida, y consecuentemente se logre el objetivo pretendido para el trabajo de laboratorio de los estudiantes del área de química, que es refrendar, con el trabajo de laboratorio, su vocación de estudiantes de una carrera licenciatura teórico-práctica.

Reconocimiento

Trabajo realizado con el apoyo del Programa UNAM-DGPA-PAPIME Clave del proyecto PE201214.

Al señor Draucin Jiménez Celi, por la elaboración de los tubos de vidrio con los que se obtuvo el electrodo.

Bibliografía

Orozco D. Fernando Análisis Químico Cuantitativo, Grupo Editorial Porrúa,

México D. F. 1979.

Pérez, S.J. de J. & Rincón, A.S. (2003). Potenciometría Con Volúmenes a Nivel de Microescala en Educación. Rev. de Edu. Quím. 14(3): 148-150.

Pérez, S.J. de J., Rincón, A.S., Hernández, C., Romero, C.G. (2011). Potenciometría de oxidorreducción a microescala en docencia. Tec. en Marcha. 24(2): 45-52.

Pérez, S.J. de J., Rincón, A.S., C., Tenorio, M.H. (2013). Construcción de un Electrodo combinado Posai-Posai Para Microvaloraciones Ácido-base. Tec. en Marcha. 26(4): 3-12.

Harris Daniel C. Análisis Químico Cuantitativo. Editorial Reverté

Tercera Edición Barcelona España 2012.

Swartz Michael, analytical method, development and validation. Marcel Dekker INC USA 1997, pp. 53-67.

Anexo 1

Reacciones químicas:

I. Oxidorreducción:

Fe " + Ce "
$$\stackrel{\text{|V|}}{=}$$
 Fe " + Ce " Keq = 10 15.5

II. Halogenuros

II a. Cloruros

II b. Bromuros

$$Ag + Br \longrightarrow AgBr \downarrow Keq = 10^{12}$$

II c. Yoduros

Ag
$$^{+}$$
 + $^{1-}$ $\stackrel{>}{\longleftarrow}$ AgI \downarrow Keq = 10 16

III. Complejometría

Fe³⁺ +
$$H_2$$
Y²⁻ \longrightarrow FeY⁻ + 2H⁺ Keq = 10 8.7

IV. Ácido-base

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$
 Keq = 10 ¹⁴

Anexoll

Cálculo de la t de Student

Representación de la distribución t de Student.

Cálculo de t

$$t = \frac{\overline{X}_1 - \overline{X}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

Dónde:

 \overline{X}_1 y \overline{X}_2 : son las medias poblacionales (multímetro y potenciómetro, respectivamente)

S₁ y S₂: son las desviaciones estándar, respectivamente

n, y n, es el número de muestras, respectivamente

Cálculo de grados de libertad

$$g.1 = \left\{ \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2 + \left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2} \right\} - 2$$

Dónde:

 S_1 y S_2 : son las desviaciones estándares de multímetro y potenciómetro, respectivamente n_1 y n_2 : es el número de muestras, respectivamente

Valoración de óxido-reducción

# evento	Prom. potenciómetro	Prom. multímetro
1	657.4518519	656.762963
2	603.5185185	596.7814815
3	605.3333333	605.8259259
4	597.444444	595.9111111
5	607.9259259	601.3925926
6	609.1481481	603.3925926
7	626.2222222	624.2259259
8	624	629.4962963
9	614.0740741	615.8296296

media	616.1242798	614.4020576
D. STD	18.08429009	19.80288185
varianza	327.0415479	392.1541296

g.l	16	g.l	17.8374
valor de "z" calculado	0.1926	valor de "z" calculado	0.1926
valor critico superior	2.55	valor critico superior	2.5667
valor critico inferior	-2.55	valor critico inferior	-2.5667

´-2.55 < 0.1926 < 2.55

´-2.5667 < 0.1926 < 2.5667

Se concluye que en la valoración de SFA con SCA, los potenciales promedio obtenidos, empleando un multímetro como sistema de medición, son iguales a los potenciales promedio utilizando un potenciómetro como sistema de medición con una confianza del 98%.

II. Halogenuros (cloruros)

# evento	Prom. potenciómetro	Prom. multímetro
1	223.4263158	234.3578947
2	240.3	221.7526316
3	232.9736842	213.9368421
4	233.4736842	216.5526316
5	232.4842105	213.0842105
6	240.2947368	221.8210526
7	244.6947368	226.2631579
8	244.2631579	223.7368421
9	242.2	221.3210526

media	237.1233918	221.4251462
D. STD	7.016891027	6.573321156
varianza	49.23675968	43.20855102

g.l	16	g.l	17.9153
valor de "t" calculado	-1.3422	valor de "t" calculado	-1.3422
valor critico superior	2.55	valor critico superior	2.5683
valor critico inferior	-2.55	valor critico inferior	-2.5683

Se concluye que en la valoración de cloruro de potasio con nitrato de plata, los potenciales promedio obtenidos empleando un multímetro como sistema de medición, son iguales a los potenciales promedio empleando un potenciómetro como sistema de medición con un nivel de confianza del 98%.

II. Halogenuros (bromuros)

# evento	Prom. potenciómetro	Prom. multímetro
1	126.1611111	149.6833333
2	60.7055556	129.9833333
3	71.45	143.0666667
4	66.46111111	137.555556
5	71.01666667	143.7833333
6	68.3555556	128.6833333
7	72.01666667	131.3777778
8	70.28333333	128.2333333
9	73.7944444	133.6222222

Media	75.58271605	136.2209876
D. STD	19.35479819	7.720149495
Varianza	374.6082131	59.60070823

g.l	16	g.l	11.1034
valor de "t" calculado	-1.5315	valor de "t" calculado	-1.5315
valor critico superior	2.58	valor critico superior	2.6841
valor critico inferior	-2.58	valor critico inferior	-2.6841

´- 2.58 < -1.5315 < 2.58

-2.6638 < -1.5315 < 2.6638

Se concluye que en la valoración de bromuro de potasio con nitrato de plata, los potenciales promedio obtenidos empleando un multímetro como sistema de medición, son iguales a los potenciales promedio empleando un potenciómetro como sistema de medición con un nivel de confianza del 98%.

Halogenuros (yoduros)

# evento	Prom. potenciómetro	Prom. multímetro
1	11.15	7.361111111
2	6.71111111	2.933333333
3	10.83888889	5.64444444
4	9.01111111	3.62222222
5	7.383333333	1.15
6	38.57777778	30.68333333
7	12.93333333	6.061111111
8	10.37777778	1.70555556
9	43.3055556	30.08333333

Media	16.69876543	9.916049382
D. STD	13.92615938	11.7806022
Varianza	193.937915	138.7825883

g.l	16	g.l	17.4651
valor de "t" calculado	1.1155	valor de "t" calculado	1.1155
valor critico superior	2.58	valor critico superior	2.5746
valor critico inferior	-2.58	valor critico inferior	-2.5746

´- 2.58 < 1.1155 < 2.58

´-2.5746 < 1.1155 < 2.5746

Se concluye que en la valoración de yoduro de potasio con nitrato de plata los potenciales promedio obtenidos empleando un multímetro como sistema de medición, son iguales a los potenciales promedio empleando un potenciómetro como sistema de medición en un intervalo del 98%.

Halogenuros (mezcla de cloruros, bromuros y yoduros)

# evento	Prom. potenciómetro	Prom. multímetro
1	48.61764706	49.91176471
2	46.30882353	47.95
3	53.22647059	55.88823529
4	55.7	55.85882353
5	60.00882353	61.52647059
6	44.93235294	47.79117647
7	56.71176471	59.08235294
8	46.25588235	49.63235294
9	45.28235294	48.85588235

Media	50.78267974	52.94411765
D. STD	5.702000735	5.206590597
Varianza	32.51281238	27.10858564

g.l	18	g.l	19.8207
valor de "t" calculado	0.8397	valor de "t" calculado	0.8397
valor critico superior	2.55	valor critico superior	2.5382
valor critico inferior	-2.55	valor critico inferior	-2.5382

´- 2.55 < 0.8397 < 2.55

´-2.5382 < 0.8397 < 2.5382

Se concluye que en la valoración de la mezcla de halogenuros con nitrato de plata los potenciales promedio obtenidos, empleando un multímetro como sistema de medición, son iguales a los potenciales promedio empleando un potenciómetro como sistema de medición con un intervalo de confianza del 98%.

Complejometría

Datos promedio potenciómetro y multímetro

# evento	Prom. potenciómetro	Prom. multímetro
1	338.9125	336.7125
2	335.6625	335.31875
3	344.39375	341.475
4	344.6375	341.6125
5	340.45	338.00625
6	344.91875	343.425
7	340.2875	340.20625
8	340.29375	338.1
9	333.30625	333.3

Distribución t de Student con un nivel de confianza del 98%

g.l	16	g.l	17.2299
valor de "t" calculado	0.9446	valor de "t" calculado	0.9446
valor critico superior	2.58	valor critico superior	2.5723
valor critico inferior	-2.58	valor critico inferior	-2.5723

´-2.5723 < 0.9446 < 2.5723

De igual forma, en la valoración de sulfato ferroso amoniacal y sulfato férrico valorados con EDTA, los potenciales promedio obtenidos empleando un multímetro como sistema de medición son iguales a los potenciales promedio empleando un potenciómetro como sistema de medición con un intervalo de confianza del 98%.

Ácido-base

Datos promedio potenciómetro y multímetro

# evento	Prom. potenciómetro	Prom. multímetro	
1	142.185	137.35	
2	172.86	164.88	
3	169.65	164.75	
4	164.71	176.07	
5	143.72	186.68	
6	161.215	93.98	
7	115.38 73.045		
8	167.12	140.77	
9	164.405 172.275		

Distribución t de Student con un nivel de confianza del 98%

g.l	16	g.l	14.3390
valor de "t" calculado	0.7076	valor de "t" calculado	0.7076
valor critico superior	2.58	valor critico superior	2.6233
valor critico inferior	-2.58	valor critico inferior	-2.6233

-2.58 < 0.7076< 2.58

-2.6233 < 0.7076< 2.6233

De igual forma en la cuantificación de ácido nítrico valorado con hidróxido de sodio, los potenciales promedios obtenidos empleando un multímetro como sistema de medición son iguales a los potenciales promedios, empleando un potenciómetro como sistema de medición en un intervalo del 98.