



## Valoracions potenciomètriques red-ox. Valoracions diferencials.

### Valoracions potenciomètriques.

Per a mesurar el potencial d'una reacció red-ox en dissolució cal posar-hi un elèctrode de referència i un elèctrode indicador (vegeu el protocol nº 385: "Construcció d'elèctrodes de referència"). Aquest potencial depèn de les concentracions de les diferents espècies que intervenen en la reacció tal com bé donat per l'equació de Nernst. Si mesurem el potencial durant una valoració es produirà una forta variació en les proximitats del punt d'equivalència. Amb una representació gràfica del potencial en front del volum de valorant podrem detectar-lo sense necessitat d'indicador químic (figura 1). El punt d'equivalència és més fàcil de determinar si es representa la primera derivada ( $\Delta V/\Delta \text{volum}$ , figura 2) o la segona ( $\Delta^2 V/\Delta \text{volum}^2$ , figura 3), en front del volum de valorant.

Es convenient utilitzar un agitador magnètic.

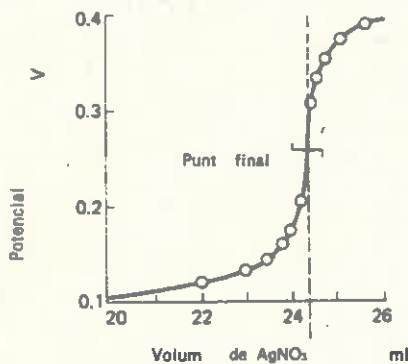


Figura 1

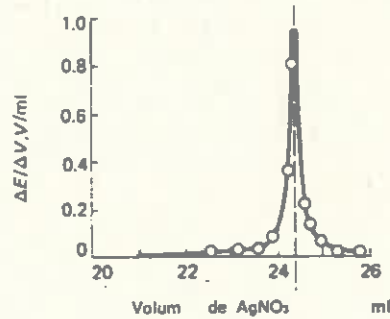


Figura 2

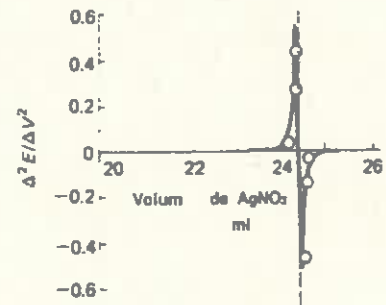


Figura 3

Valoració potenciomètrica de  $2,433 \cdot 10^{-3}$  mol de Cl<sup>-</sup> amb AgNO<sub>3</sub>, 0,1 M.

### Valoració potenciomètrica de Fe<sup>2+</sup> amb Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>:

Es preparen 100 cm<sup>3</sup> de dissolució 0,1 M de sulfat d'amoni i ferro (II) contenint 2 cm<sup>3</sup> d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, i 100 cm<sup>3</sup> de dissolució 0,02 M de dicromat de potassi.

Es fa el muntatge de la figura 4, posant en un vas de precipitats de 250 cm<sup>3</sup>, 100 cm<sup>3</sup> d'àcid sulfúric del 2,5 %, 2,5 cm<sup>3</sup> d'àcid fosfòric, 10 cm<sup>3</sup> de dissolució de Fe<sup>2+</sup> (amb pipeta aforada), un elèctrode de referència (Ag-AgCl) i un elèctrode indicador (de platí o grafit). Es poden afegir unes gotes d'indicador (0,5 g de difenilamina en 100 cm<sup>3</sup> d'àcid sulfúric concentrat) per a comparar si s'obté el mateix resultat. S'ompla una bureta de 25 cm<sup>3</sup> amb dissolució de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Quan tot està a

punt s'engega l'agitador magnètic i es comença a deixar caure dissolució de la bureta. Primer es pot fer una valoració ràpida, mesurant el voltatge després de cada  $\text{cm}^3$  afegit, representant gràficament el voltatge en funció del volum afegit i determinant aproximadament el punt d'equivalència. Després s'en pot fer una altra ràpida fins a prop del punt d'equivalència on es poden prendre mesures cada  $0,1 \text{ cm}^3$ .

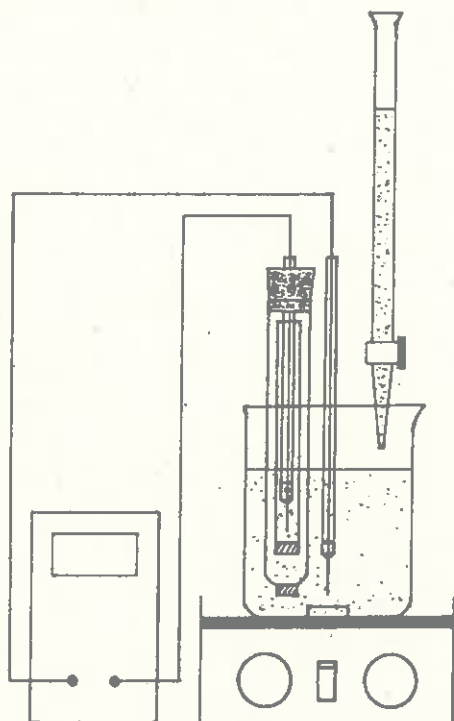


Figura 4

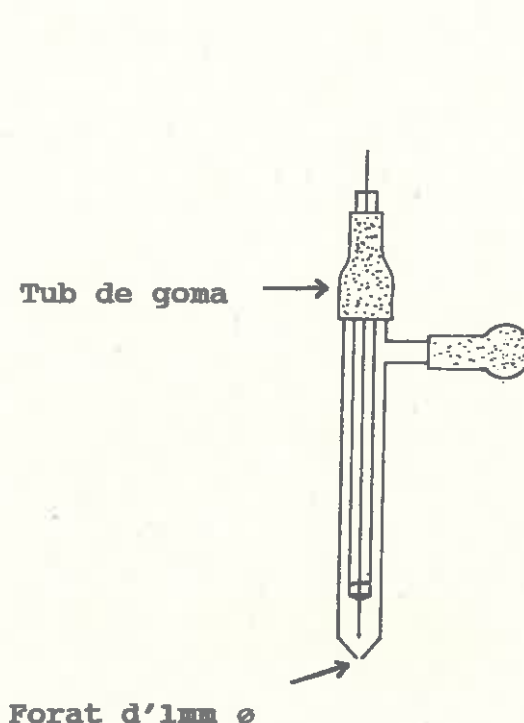


Figura 5

#### Valoracions potenciomètriques diferencials.

Si es fa una representació gràfica del quocient entre la variació de voltatge i l'increment de volum afegit de valorant ( $\Delta V/\Delta \text{volum}$ ) en front d'aquest volum, s'obtindrà una gràfica com la de la figura 2 on al punt d'equivalència li correspon un pic pronunciat.

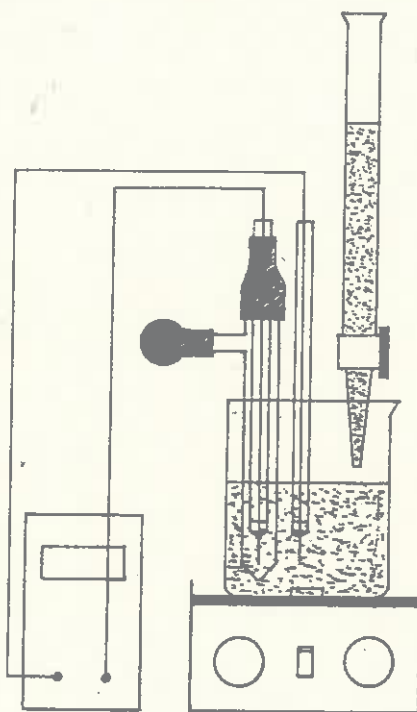
La variació de voltatge es podria calcular però és més fàcil determinar-la directament mesurant la diferència de potencial entre un elèctrode de platí o grafit posat dintre d'un comptagotes (figura 5) i un altre fora. La variació de volum és simplement el volum addicionat amb la bureta (si totes les addicions són iguals es pot representar directament la variació de voltatge en front del).

Aquest sistema té l'avantatge de que no necessita elèctrode de referència.



**Procediment (figura 6):**

Es prepara tot com a l'experiència anterior substituint l'elèctrode de referència per l'elèctrode diferencial. Es deixa caure un volum de la bureta (per exemple  $1 \text{ cm}^3$ ), es mesura la diferència de potencial i es prem varies vegades el comptagotes, es deixa caure un altre volum, es mesura el potencial i es prem el comptagotes i així successivament (l'elèctrode del comptagotes sempre està en una dissolució més diluïda respecte al valorant que l'altre elèctrode). Finalment es fa la representació gràfica i quan es té idea del punt d'equivalència es repeteix la valoració deixant caure volums més petits a prop d'aquest punt.



**Figura 6**

**Lluís Nadal i Balandras.**